

Molekülstrukturen und Reaktionsverhalten von Lithiumorganyle in chiraler Umgebung:

Chirale α -substituierte Lithiumorganyle mit den
Heteroelementen Schwefel, Silicium und Stickstoff
sowie (–)-Sparteïn-Addukte vielfach eingesetzter
Lithiumalkyl-Reagenzien

DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Katja Strohfeldt

aus Lichtenfels

Würzburg 2004

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation.

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

**„Probleme kann man niemals mit der gleichen Denkweise
lösen durch die sie entstanden sind.“**

(A. Einstein)

**Meinen lieben Eltern und
meinem großen Bruder**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2001 bis Februar 2004 in der Arbeitsgruppe von Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

Da man Probleme selten ganz alleine lösen kann, möchte ich den Menschen danken, ohne deren Mithilfe die Arbeit der letzten drei Jahre sicher nicht in dieser Form möglich gewesen wäre...

... als allererstes Herrn Priv.-Doz. Dr. CARSTEN STROHMANN für die wirklich interessante Themenstellung, die vielen Freiheiten bei der Bearbeitung der Themengebiete, die außerordentlich hilfsbereite Unterstützung bei den kleinen und großen Problemen, die gute Atmosphäre und das große Vertrauen.

... meinem langjährigen „Weggefährten“ JAN HÖRNIG für unsere nette Studienzeit, die gute Freundschaft und den gemeinsamen Weg über so manche Hürde.

... meinen beiden „Herzbuben“: DOMINIK AUER für die hilfsbereiten Gespräche in so manchen Problemsituationen sowie Dr. DANIEL SCHILDBACH für die Durchführung eines Teils der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und dem netten Wettbewerb zu der schönsten graphischen Darstellung der Festkörperstruktur von *tert*-Butyllithium – Fortsetzung folgt?

... TIMO SEIBEL und PETER WICH, meinen beiden Forschungspraktikanten, für die sehr schöne und interessante Zeit des Praktikums (und danach), die nette Atmosphäre im Labor und die tollen Ergebnisse.

... VERENA FRAAß für die nette Zeit als meine Labornachbarin, die unkomplizierten Unternehmungen, ihr aufmunterndes Lachen und ihr geduldiges Zuhören.

... CORDULA TSCHUSCHKE, die ihre Zulassungsarbeit unter meiner Anleitung anfertigte, und KERSTIN WILD, unserer zweiten „Lehrämterin“, für die wirklich tolle Zeit im Arbeitskreis und ihre weibliche Unterstützung in einer sonst doch sehr männlich dominierten Welt.

... meinen (ehemaligen) auszubildenden Laboranten, die mit ihrem großen experimentellen Geschick und ihrem Engagement alle einen wichtigen Anteil, wenn

teilweise leider auch nur für kurze Zeit, an dieser Arbeit hatten: THORSTEN LANGBRUNNER, VIKTOR WEBER, MELANIE PAVLOV und VILIJAN ANFIMOVAITE.

Ein ganz besonders Dankeschön geht an den ARBEITSKREIS STALKE für die nette Adoption und die wirklich hilfsbereite Unterstützung. Im Speziellen möchte ich THOMAS STEY danken, der sich tapfer korrigierend durch große Teile dieser Arbeit gekämpft hat.

Dem ARBEITSKREIS KAUPP danke ich für die internationale und nette Atmosphäre auf dem 4. Stockwerk. Ein besonderes Dankeschön geht an JAMES ASHER, der mir geduldig mit seiner englischen Muttersprache zur Seite stand.

Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Frau RICHILDE SCHEDL und Herrn KLAUS-PETER KNEIS. Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. RÜDIGER BERTERMANN und Frau MARIE-LUISE SCHÄFER (besonders für den Lieferservice). Für die GC/MS-Messungen danke ich Herrn Dr. STEPHAN WAGNER, THOMAS SCHMID und Dr. VERA HANDMANN.

Unserem Glasbläser, Herrn BERTHOLD FERTIG danke ich ganz besonders für die rasche Reparatur so manchen Scherbenhaufens und der kreativen Entwicklung neuer Glasgeräte – und wenn es sein musste noch vorgestern ...

... ganz wichtig sind gute Freunde – in diesem Sinne möchte ich mich besonders bei Dr. CARSTEN BRANDT, SIMONE POPP (die Telefonrechnung am Ende deiner Doktorarbeit geht auf mich – danke für deine Unterstützung) und MARKUS WEHRL bedanken, die dankenswerter Weise fleißig Korrektur gelesen haben und mich nach allen Kräften unterstützt haben. Aber auch allen anderen Freunden danke ich für ihr Verständnis

... last but not least gilt mein größtes Dankeschön meinen Eltern: ohne ihre tatkräftige Unterstützung, ihre Nervenstärke und ihre liebenswerte Art, hätte ich vieles nicht erreicht ... ich danke euch für wirklich alles!

Und als wirklich letztes danke ich meinem großen Bruder. Es gibt keinen zweiten Menschen, mit dem man sich so schön streiten kann und dem man gleichzeitig blind vertrauen kann.

Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

a	Jahr(e)
Abb.	Abbildung
B3LYP	Becke-style 3 Parameter Density Functinal Theory (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional)
Boc	<i>tertiär</i> -Butoxycarbonyl
Bu	Butyl
Bu ₂ Mg	<i>n</i> -Butyl- <i>sec</i> -butylmagnesium
°C	Grad Celsius
CIPE	complexed-induced proximity effect
COSY	Correlated Spectroscopy
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	Tag(e)
D	Deuteriumatom (² D)
D#	Diastereomer mit der Nummer #
DEM	Diethoxymethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DME	Dimethoxyethan
Do	Donor
d. r.	Diastereomerenverhältnis
E	Elektrophil
EI/MS	Elektronenstoßionisationsmassenspektrometrie
EI	Heteroelement
<i>ent</i>	Enantiomer
<i>epi</i>	Epimer
e. r.	Enantiomerenverhältnis
Et ₂ O	Diethylether
GC/MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kombination
h	Stunde(n)
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
HOESY	Heternuclear Overhauser Effect Spectroskopy
<i>i</i>	<i>iso</i>

$i\text{-Bu}_2\text{AlH}$	Di- <i>iso</i> -Butylaluminiumhydrid
J	Kopplungskonstante
L^*	chiraler Ligand
LM	Lösungsmittel
m	Multipllett
m	<i>meta</i>
M	Metall
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min.	Minute(n)
mL	Milliliter
m/z	Masse pro Ladung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy)
org.	organisch
Ph	Phenylrest
PMDTA	<i>N,N,N',N',N'</i> -Pentamethyldiethylentriamin
ppm	parts per million
Pr	Propyl
q	Quartett
R, R', R ¹ , etc.	Organylrest
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
s, <i>sec</i>	sekundär
SMP	(<i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin
t	Tripllett
<i>t, tert</i>	tertiär
Tab.	Tabelle
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
verd.	verdünnt
X	Halogen
ZPVE	Zero-Point-Vibrational-Energy (Nullpunkt-Schwingungsenergie)

Alle Einheiten, mit der Ausnahme Ångstrom (Å), wurden nach der SI-Konvention verwendet.

Für die Nomenklatur chemischer Verbindungen wurden die IUPAC-Richtlinien herangezogen. In Fällen, in denen diese nicht eindeutig anwendbar waren, wurde auf eine Fragment-Summenformelschreibweise zurückgegriffen. Bei der Nomenklatur von (Aminomethyl)silanen wurde teilweise zweckmäßig das Silan als Grundkörper verwendet, auch wenn dies nicht völlig in Einklang mit den IUPAC-Richtlinien ist.

Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Ihnen wurden die Deskriptoren der absoluten oder relativen Konfiguration bzw. die Deskriptoren nach der Fischer-Nomenklatur in Klammern vorangestellt, wenn diese vollständig bekannt waren. Dabei wurde im Fall mehrerer stereogener Zentren in einer Silaneinheit zuerst die absolute Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums genannt, dann die des permanenten stereogenen Zentrums. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Buchstaben gekennzeichnet.

Dreidimensionale Strukturen geben nur dann die absolute Konfiguration wieder, wenn diese auch angegeben ist. Die Strukturformeln der in dieser Arbeit gezeigten Metallalkyl-Verbindungen zeigen nicht deren reale Molekülstruktur, sondern spiegeln vielmehr die Reaktivität dieser Moleküle wider.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	- 7 -
1.1	Einleitung	- 7 -
1.2	Hinführung zum Thema	- 10 -
2	KENNTNISSTAND	- 16 -
2.1	Stabilisierungseffekte α-heteroatoms substituierter Metallalkyle	- 16 -
2.1.1	α -metallierte Silane: Stabilisierung durch Polarisierbarkeit	- 17 -
2.1.2	α -metallierte Sulfane: Stabilisierung durch negative Hyperkonjugation	- 18 -
2.1.3	Elektronegative Substituenten in α -Position zum „carbanionischen“ Zentrum	- 20 -
2.1.4	Phenylsubstituenten in α -Position zum „carbanionischen“ Zentrum	- 22 -
2.2	Darstellung enantiomerenangereicherter Lithiumalkyle am Beispiel der Synthese von (S)-2-Lithio-N-Methylpyrrolidin	- 23 -
2.2.1	Darstellung von racemischen 2-substituierten Pyrrolidinen	- 24 -
2.2.2	Asymmetrische Deprotonierung von N-Boc-Pyrrolidin	- 27 -
2.2.3	Darstellung enantiomerenangereicherter 2-Lithiopyrrolidine durch einen kinetisch kontrollierten Zinn-Lithium-Austausch	- 29 -
2.2.4	Darstellung enantiomerenangereicherter 2-Lithiopyrrolidine durch einen thermodynamisch kontrollierten Zinn-Lithium-Austausch unter asymmetrischer Induktion	- 31 -
2.3	Festkörperstrukturen einfacher Lithiumalkyle	- 33 -
2.3.1	Methylithium	- 35 -
2.3.2	<i>iso</i> -Propyllithium	- 39 -
2.3.3	<i>n</i> -Butyllithium	- 40 -
2.3.4	<i>tert</i> -Butyllithium	- 42 -
2.3.5	Phenyllithium	- 44 -
3	ZIELSETZUNG	- 46 -
4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	- 50 -
4.1	α-(Phenylthio)benzylithium	- 50 -
4.1.1	α -(Phenylthio)benzylithium·3THF	- 52 -
4.1.2	α -(Phenylthio)benzylithium·TMEDA	- 59 -
4.1.3	α -(Phenylthio)benzylithium·PMDTA	- 68 -
4.1.4	α -(Phenylthio)benzylithium·(-)-Sparteine	- 73 -
4.1.5	Metallierung von Benzylphenylsulfid ohne koordinierendes Solvens	- 85 -
4.1.6	Zusammenfassung der Studien zur Lithiierung von Benzylphenylsulfid	- 99 -

4.2	2-Silylsubstituierte <i>N</i>-Methylpyrrolidine	- 101 -
4.2.1	Darstellung von 2-silylsubstituierten <i>N</i> -Boc-Pyrrolidinen	- 110 -
4.2.1.1	Synthese von racemischen 2-silylsubstituierten <i>N</i> -Boc-Pyrrolidinen	- 110 -
4.2.1.2	Synthese von enantiomerenangereicherten (<i>S</i>)-2-(Methyldiphenylsilyl)- <i>N</i> -Boc-pyrrolidin [(<i>S</i>)- 30a (e. r. = 94:6)]	- 111 -
4.2.2	Modifikation der Schutzgruppe am Stickstoffzentrum	- 113 -
4.2.2.1	Entfernen der Schutzgruppe und anschließende Substitution des Stickstoffzentrums	- 114 -
4.2.2.2	Reduktion der Schutzgruppe mit Lithiumaluminiumhydrid	- 118 -
4.2.2.3	Reduktion der Schutzgruppe mit Di- <i>iso</i> -Butylaluminiumhydrid	- 119 -
4.2.3	Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Verbindung <i>N</i> -Methyl-(<i>S</i>)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(<i>S</i>)- 31a (e. r. = 94:6)] und Isolierung der enantiomerenreinen Verbindungen (<i>S</i>)- 31a (e. r. \geq 99:1)	- 121 -
4.2.3.1	Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (<i>S</i>)- 31a (e. r. = 94:6)	- 122 -
4.2.3.2	Isolierung der enantiomerenreinen Verbindung (<i>S</i>)- 31a (e. r. \geq 99:1)	- 123 -
4.2.3.3	Bestimmung der absoluten Konfiguration von (<i>S</i>)- 31a	- 125 -
4.2.3.4	Versuch der Racematspaltung von <i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (<i>rac</i> - 31b)	- 127 -
4.2.4	Studien an <i>N</i> -Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (31a)	- 130 -
4.2.4.1	Studien zur Metallierung von <i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (<i>rac</i> - 31a) und <i>N</i> -Methyl-(<i>S</i>)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(<i>S</i>)- 31a (e. r. \geq 99:1)]	- 132 -
4.2.4.2	Darstellung von <i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (<i>rac</i> - 34a)	- 142 -
4.2.4.3	Metallierung der Schwefelverbindung <i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (<i>rac</i> - 34a)	- 143 -
4.2.5	Studien an <i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (<i>rac</i> - 31b)	- 149 -
4.2.5.1	Metallierung von <i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (<i>rac</i> - 31b)	- 151 -
4.2.5.2	Abfangreaktionen von <i>N</i> -Methyl-2-[(lithiomethyl)methylphenylsilyl]pyrrolidin	- 156 -
4.2.5.3	Versuche zur Diastereomerenanreicherung von <i>N</i> -Methyl-2-[methyl(trimethylsilylmethyl)phenylsilyl]pyrrolidin (44b), <i>N</i> -Methyl-2-[(tributylstanno)methylphenylsilyl]pyrrolidin (46) und <i>N</i> -Methyl-2-[methylphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (34b)	- 159 -
4.2.6	Zusammenfassung der Studien an 2-silylsubstituierten Pyrrolidinen	- 162 -

4.3	Festkörperstrukturen der bekanntesten Alkylolithiumbasen koordiniert von (-)-Spartein	- 166 -
4.3.1	[<i>t</i> -BuLi·(-)-Spartein]: Die erste monomere Butyllithiumverbindung im Festkörper	- 168 -
4.3.2	[Et ₂ O·(<i>i</i> -PrLi) ₂ ·(-)-Spartein]: Die erste Festkörperstruktur einer unsymmetrischen Alkylolithiumverbindung	- 173 -
4.3.3	[<i>n</i> -BuLi·(-)-Spartein] ₂ : Ausbildung eines symmetrischen Dimers im Festkörper	- 179 -
4.3.4	[MeLi·(-)-Spartein] ₂ : Die erste dimere Festkörperstruktur von Methylolithium	- 183 -
4.3.5	[MeLi (+)-57] ₂ : Ausbildung einer analogen Festkörperstruktur zu [MeLi·(-)-Spartein] ₂	- 188 -
4.3.6	[(PhLi) ₄ ·{(-)-Spartein} ₂]: Ausbildung einer seltenen Leiterstruktur im Festkörper	- 192 -
4.3.7	[PhLi·(-)-Spartein] ₂ : Ausbildung einer dimeren Molekülstruktur im Kristall	- 197 -
4.3.8	[(PhLi) ₂ ·O·{(-)-Spartein} ₂]	- 200 -
4.3.9	Zusammenfassende Diskussion der Festkörperstrukturen (-)-Spartein-koordinierter Lithiumorganyle	- 203 -
4.3.10	Unterstützende quantenchemische Berechnungen	- 207 -
5	ZUSAMMENFASSUNG/SUMMARY	- 216 -
5.1	Zusammenfassung	- 216 -
5.2	Summary	- 234 -
6	EXPERIMENTALTEIL	- 251 -
6.1	Allgemeine Angaben	- 251 -
6.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	- 251 -
6.1.2	Messtechnik	- 252 -
6.1.3	Zusätzliche Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	- 255 -
6.1.4	Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Studien	- 259 -
6.2	Experimente zur Metallierung von Benzylphenylsulfid	- 261 -
6.2.1	α-(Phenylthio)benzylolithium·3THF (12 ·3THF)	- 261 -
6.2.2	α-(Phenylthio)benzylolithium·TMEDA (12 ·TMEDA)	- 261 -
6.2.3	Versuch der Darstellung von α-(Phenylthio)benzylolithium·PMDTA: Festkörperstruktur von Lithiumthiophenolat·PMDTA (14 ·PMDTA)	- 262 -
6.2.4	Versuch der Darstellung von α-(Phenylthio)benzylolithium·(-)-Spartein [12 ·(-)-Spartein]	- 263 -
6.2.5	[(Trimethylsilyl)benzyl]phenylsulfid (20)	- 263 -
6.2.6	Experimente zur asymmetrischen Deprotonierung von Benzylphenylsulfid in Abhängigkeit vom Lichteinfluss	- 264 -
6.2.7	Metallierung von Benzylphenylsulfid ohne koordinierenden Zusatz	- 268 -
6.3	Experimente an 2-silylsubstituierten Pyrrolidinen	- 269 -
6.3.1	<i>N</i> -Boc-Pyrrolidin (2)	- 269 -
6.3.2	Darstellung von <i>rac</i> -2-silylsubstituierten <i>N</i> -Boc-Pyrrolidinen	- 270 -

6.3.3	(<i>S</i>)-2-(Methyldiphenylsilyl)- <i>N</i> -Boc-pyrrolidin [(<i>S</i>)- 30a (e. r. = 94:6)]	- 272 -
6.3.4	2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (32)	- 272 -
6.3.5	Bestimmung des Enantiomerenreinheit von (<i>S</i>)- 32 (e. r. = 94:6)	- 274 -
6.3.6	<i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (<i>rac</i> - 31a) (Methylierung mit Methyljodid)	- 275 -
6.3.7	Reduktion von 2-silylsubstituierten <i>N</i> -Boc-Pyrrolidinen	- 275 -
6.3.8	Enantiomerenreinheitsbestimmung von <i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)-pyrrolidin [(<i>S</i>)- 31a (e. r. = 94:6)]	- 278 -
6.3.9	Enantiomerenanreicherung von <i>N</i> -Methyl-(<i>S</i>)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(<i>S</i>)- 31a]	- 279 -
6.3.10	Racematspaltung von <i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (<i>rac</i> - 31b)	- 281 -
6.3.11	Lithierung von 2-silylsubstituierten <i>N</i> -Methylpyrrolidinen	- 281 -
6.3.12	<i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-[[trimethylsilyl)methyl]diphenylsilyl]pyrrolidin (<i>rac</i> - 44a) und <i>N</i> -Methyl-(<i>S</i>)-2-[[trimethylsilyl)methyl]diphenylsilyl]pyrrolidin [(<i>S</i>)- 44a]	- 282 -
6.3.13	Bis[<i>rac</i> -2-[(Lithiomethyl)diphenylsilyl]- <i>N</i> -methylpyrrolidin·THF]	- 282 -
6.3.14	<i>rac</i> -2-[(Lithiomethyl)diphenylsilyl]- <i>N</i> -methylpyrrolidin·TMEDA	- 283 -
6.3.15	<i>rac</i> - <i>N</i> -Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (<i>rac</i> - 34a)	- 284 -
6.3.16	Bis[2-[[Lithio(phenylthio)methyl]diphenylsilyl]- <i>N</i> -methylpyrrolidin]	- 285 -
6.3.18	<i>N</i> -Methyl-2-[[tributylstanno)(phenylthio)methyl]diphenylsilyl]pyrrolidin (45)	- 286 -
6.3.19	Bis[2-[(Lithiomethyl)methylphenylsilyl]- <i>N</i> -methylpyrrolidin·THF]	- 288 -
6.3.20	<i>N</i> -Methyl-2-[methyl{(trimethylsilyl)methyl}phenylsilyl]pyrrolidin (44b)	- 289 -
6.3.21	<i>N</i> -Methyl-2-[[tributylstanno)methyl]methylphenylsilyl]pyrrolidin (46)	- 290 -
6.3.22	<i>N</i> -Methyl-2-[methylphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (34b)	- 291 -
6.3.23	Experimente zur Diastereomerenanreicherung von 34b , 44b und 46	- 293 -
6.4	Festkörperstrukturen (–)-Sparteïn-kordinierter Organolithiumverbindungen	- 294 -
6.4.1	[<i>t</i> -BuLi·(–)-Sparteïn] (52)	- 295 -
6.4.2	[Et ₂ O·(<i>i</i> -PrLi) ₂ ·(–)-Sparteïn] (53)	- 295 -
6.4.3	[<i>n</i> -BuLi·(–)-Sparteïn] ₂ (55)	- 296 -
6.4.4	[MeLi·(–)-Sparteïn] ₂ (56)	- 296 -
6.4.5	[MeLi·(+)- 57] ₂ (58)	- 297 -
6.4.6	[(PhLi) ₄ ·{(–)-Sparteïn} ₂] (60)	- 297 -
6.4.7	[PhLi·(–)-Sparteïn] ₂ (61)	- 298 -
6.4.8	[(PhLi) ₂ ·O·{(–)-Sparteïn} ₂] (62)	- 299 -
7	LITERATURVERZEICHNIS	- 300 -
	ANHANG	- 309 -
	Anhang – Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	- 309 -
	Anhang – Daten der Quantenchemischen Berechnungen	- 376 -

1 Einleitung

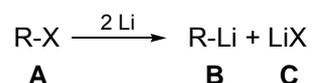
1.1 Einleitung

„An die Luft gebracht, verbrennt es (festes CH₃Li) mit explosionsartiger Heftigkeit. Die auftretende Flamme besitzt die schöne Rotfärbung, welche für die Lithiumflamme charakteristisch ist. Da zahlreiche aus der roten Flamme fortgeschleuderte Funken gelbglühend sind, gewährt das Abbrennen von Lithiummethyl einen prächtigen Anblick.“^[1,2]

(W. Schlenk, 1917)

Lithiumorganische Verbindungen sind sehr reaktive Verbindungen, in reiner Form pyrophor und besonders empfindlich gegenüber Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Feuchtigkeit. Erst die Entwicklung der mittlerweile weltbekannten Schlenkgefäße ermöglichte eine Handhabung dieser Reagenzien unter Inertgasatmosphäre. Heute sind diese Verbindungen unerlässlicher Bestandteil der präparativen Chemie. Sie werden bevorzugt für Deprotonierungs- und Substitutionsreaktionen eingesetzt.

Die Darstellung der Lithiumalkyle erfolgt sowohl im Labor als auch in der Industrie nach dem sog. Direktverfahren, bei dem ein Organylhalogenid auf das jeweilige Metall (Lithium) einwirkt.^[3,4] So werden die gängigsten Lithiumalkyle, die Isomeren des Butyllithiums, kostengünstig großtechnisch synthetisiert und in unpolaren Kohlenwasserstoffen zum Verkauf angeboten.

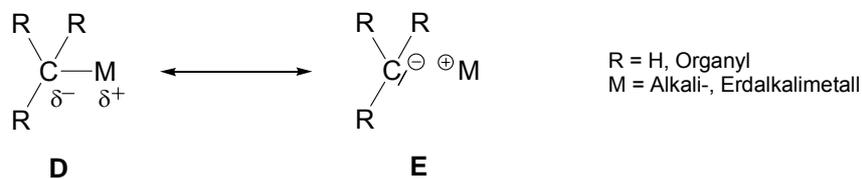


X = Cl, Br, I; Lösungsmittel z. B. Diethylether, Hexan

Schema 1: Darstellung von Lithiumalkylen.

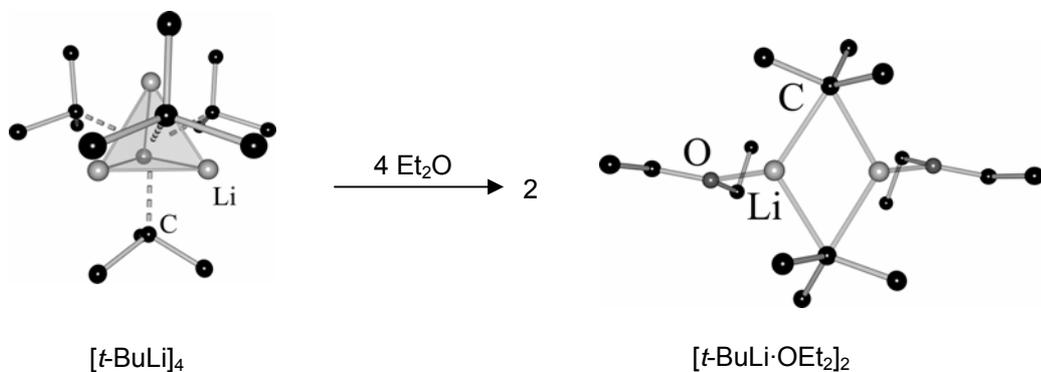
Da Alkyllithium-Verbindungen durch dieses Verfahren relativ einfach gewonnen werden können, sind gerade Methylithium, *n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium und Phenyllithium wichtige Basen für Deprotonierungsreaktionen CH-acider Verbindungen. Auf diese Weise können weitere Lithiumorganyle aufgebaut werden, die über das Direktverfahren nicht darstellbar sind.

Lithiumalkyle besitzen, wie alle polaren Metallorganyle, eine *stark polare Bindung* zwischen dem Kohlenstoff- und dem Metallzentrum (*Schema 2*). Diese außergewöhnliche Bindungspolarität macht sie zu sehr reaktiven Verbindungen und zu einem wichtigen Bestandteil der synthetischen Chemie.



Schema 2

Aufgrund der stark polaren Bindung ordnen sich Lithiumalkyle sowohl im Festkörper als auch oft in Lösung zu definierten, *clusterähnlichen Strukturen* an $[(\text{LiR})_n]$, $n = 2, 4, 6, \infty$,^[5] deren Ausbildung primär durch ionische Wechselwirkungen bestimmt wird. Durch Zusatz koordinierender Verbindungen kann der Aggregationsgrad erniedrigt werden.^[4] Eine Steuerungsmöglichkeit des Aggregationsgrades ist essentiell, da dieser einen entscheidenden Einfluss auf die *Reaktivität* des Lithiumorganyls besitzt.



Schema 3: Molekülstruktur von $[\text{t-BuLi}]_4$ (links) und $[\text{t-BuLi} \cdot \text{OEt}_2]_2$ (rechts) im Kristall.^[6]

Die Standardalkyllithiumbase *tert*-Butyllithium besitzt im Festkörper eine tetramere Struktur aus vier $[\text{LiC}(\text{CH}_3)_3]$ -Einheiten. Dabei werden die vier Ecken des Tetraeders von kleinen Kationen (Lithiumkationen) besetzt, während die vier Tetraederflächen von nur zu einer Seite zugänglichen Anionen (*tert*-Butylanionen) überdacht werden (*Schema 3*). Auf diese Weise kommen sich möglichst viele gegensätzliche Ladungen (jeweils drei) nahe.

Der Aggregationsgrad wird durch Zusatz koordinierender Verbindungen wie Diethylether erniedrigt, so dass $[\textit{t}\text{-BuLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ im Kristall als dimere Molekülstruktur mit einem zentralen Li-C-Li-C-Vierring vorliegt.^[7] Der Verlust an gegensätzlichen Ladungskontakten [1:3 bei $(\textit{t}\text{-BuLi})_4$ wechselt zu 1:2 bei $(\textit{t}\text{-BuLi}\cdot\text{OEt}_2)_2$] wird durch einen Energiegewinn durch die Li-OR₂-Koordination übertroffen.

Neben dem klassischen *Einsatzgebiet* als Deprotonierungsreagenzien, werden Organolithiumverbindungen als wichtige Synthesebausteine zur Knüpfung neuer C-C-Bindungen eingesetzt und bieten so eine Alternative zu Synthesestrategien mittels aufwendiger Schutzgruppenchemie. Gerade die Verwendung funktionalisierter Organometallreagenzien bietet einen wichtigen Zugang zu Natur- und Wirkstoffen. Die Funktionalisierung kann u. a. durch den Einbau von Heteroelementen erfolgen. Dadurch können z. B. synthetische Probleme bei der Darstellung der Lithiumalkyle (β -Eliminierung) vermieden, sowie die negative Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum¹ zusätzlich stabilisiert oder die Löslichkeit und Reaktivität gesteuert werden.

Gegenstand aktueller Forschung und das zentrale Thema dieser Arbeit ist die Verknüpfung einer *definierten stereochemischen Information* mit den präparativen Vorteilen der Lithiumorganyle. Verbindungen mit einem stereogenen lithiierten Kohlenstoffzentrum können dann genutzt werden, um das Stereozentrum auf andere organische Moleküle, Metalle oder Übergangsmetalle zu übertragen. Das grundlegende Problem dabei ist jedoch die Reaktivität der Organometallverbindungen. Organometallverbindungen mit einem hohen ionischen Charakter der Li-C-Kontakte sind zwar sehr reaktiv, aber meist konfiguratив wenig stabil, d. h. sie verlieren leicht ihre definierte stereochemische Information.

¹ Als „carbanionisches“ Zentrum wird das metallierte Kohlenstoff-Zentrum mit den drei kovalent gebundenen Kohlenstoff- oder Heteroelement-Zentren ohne das koordinierte Metall-Zentrum bezeichnet.

Aus dieser Problematik ergeben sich die zentralen Fragestellungen dieser Arbeit:

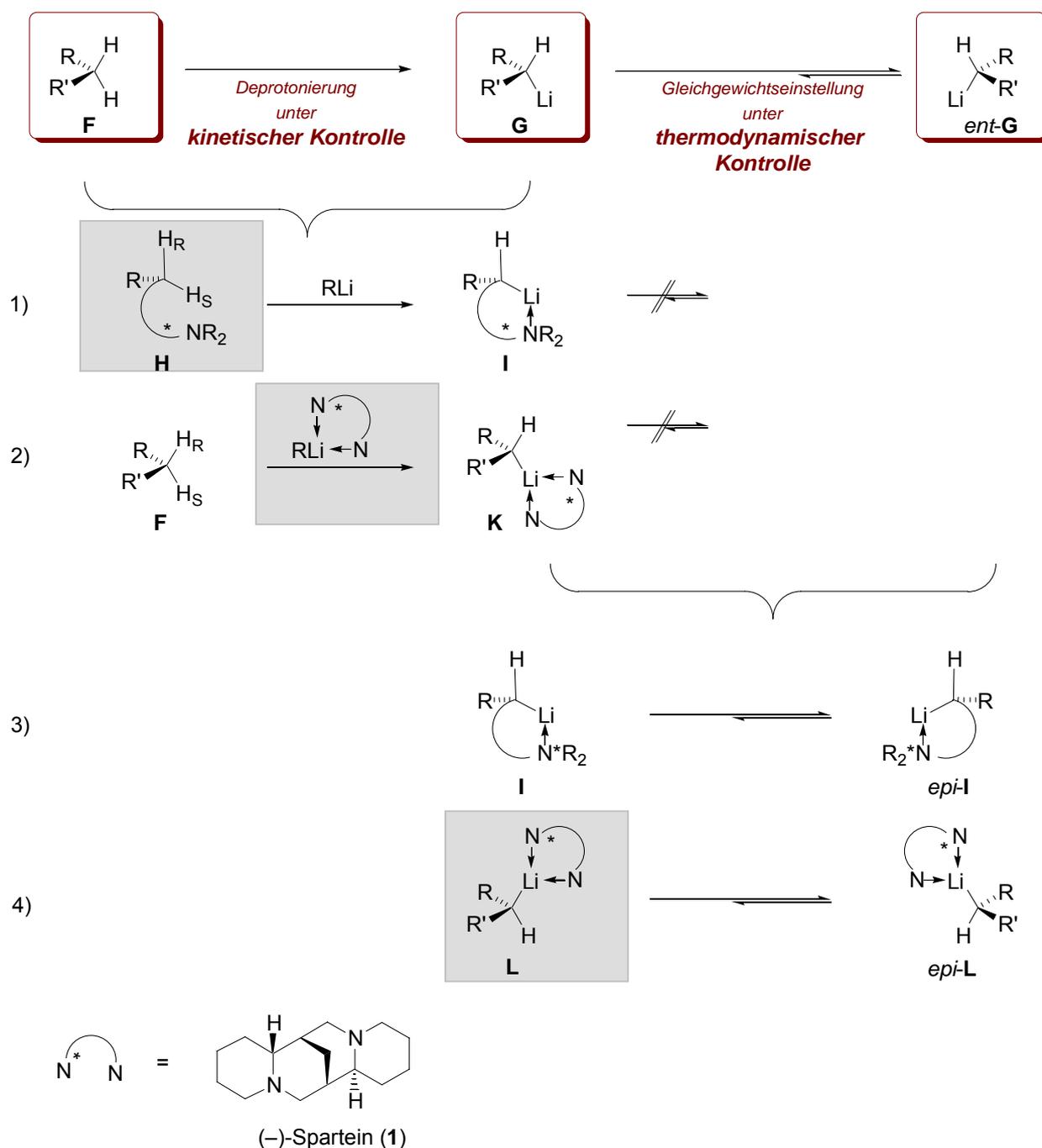
- *Einführung einer definierten stereochemischen Information*
- *Erhöhung der konfigurativen Stabilität*
- *Zusammenhänge zwischen Reaktivität und Struktur*

1.2 Hinführung zum Thema

Bei der präparativen Arbeit mit optisch aktiven Lithiumorganyle, bei denen das metallierte Kohlenstoffzentrum das stereogene Zentrum darstellt, wird man mit zwei zentralen Herausforderungen konfrontiert. Die erste Schwierigkeit besteht in der *Einführung der definierten stereochemischen Information*, die zweite in dem *Erhalt der absoluten Konfiguration*, denn gerade unsubstituierte Lithiumorganyle sind für ihre geringe konfigurable Stabilität bekannt.

- *Einführung einer definierten stereochemischen Information:*

Für die Einführung einer definierten stereochemischen Information können prinzipiell zwei Syntheserouten angewendet werden: Zum einen die **kinetisch kontrollierte**, *enantiotop/diastereotop differenzierende Deprotonierung* bei tiefen Temperaturen (meist in unpolaren Lösungsmitteln), wobei selektiv ein Proton abstrahiert wird. Zum anderen eine *Epimerisierung* zweier diastereomerer Lithiumorganyle bei höheren Temperaturen (meist in polaren Lösungsmitteln). Dabei kommt es zu einer **thermodynamisch kontrollierten** Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den beiden epimeren Lithiumverbindungen, die zuvor meist durch unselektive Metallierung erhalten wurden.^[8]



Schema 4: Kinetisch und thermodynamisch kontrollierte Darstellungsmöglichkeiten von konfigurationsstabilen Lithiumalkylen. Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Struktur motive grau unterlegt.

- Kinetische Kontrolle:** Bei einer *diastereotop-differenzierenden Deprotonierung* unter kinetischer Kontrolle, wie sie als Variante 1 in *Schema 4* dargestellt ist, benötigt man eine selektive Abstraktion eines diastereotopen Protons bei tiefen Temperaturen. Dies kann an Edukten vom Typ **H** erfolgen, die bereits ein *definiertes Stereozentrum* besitzen, so dass selektiv bei tiefer

Temperatur eines der beiden diastereotopen Protonen am vordefinierten stereogenen Zentrum abstrahiert wird (Variante 2, *Schema 4*). Eine Diskriminierung der diastereotopen Protonen erfolgt dabei **intramolekular** durch das bereits definierte Stereozentrum.

In der vorliegenden Arbeit war es geplant, enantiomerenreine Edukte für eine kinetisch gesteuerte Deprotonierung (vergleiche Variante 1, *Schema 4*) zu entwickeln und diese auf ihre Eignung für eine diastereotop-differenzierende Deprotonierung zu untersuchen.

Ausgehend von achiralen Edukten des Typs **F** gelangt man durch eine *enantiotop-differenzierende*² Deprotonierung zu enantiomerenangereicherten Produkten (Variante 2, *Schema 4*). Dabei kommt es zu einer **intermolekularen** Diskriminierung der beiden enantiotopen Protonen, induziert durch ein chirales Auxiliar. In einem ersten Schritt, muss die Alkylolithiumbase mit dem chiralen Auxiliar eine stark basische Koordinationsverbindung eingehen. Ausgehend von diesem Komplex wird durch den sog. CIP-Effekt (complexed induced proximity Effekt) bei tiefen Temperaturen selektiv eines der beiden nun diastereotopen Protonen des formals achiralen Edukts **F** abstrahiert. Anschließend kann, durch eine intermolekulare Koordination der neu generierten Lithiumverbindung mit dem chiralen Auxiliar, *eine* absolute Konfiguration des metallierten stereogenen Zentrums stabilisiert werden (vergleiche Verbindungen des Typs **K**, *Schema 4*).^[8,10]

Als *chirales Auxiliar* ist der Einsatz von (–)-Spartein weit verbreitet, weshalb im Rahmen dieser Arbeit versucht wurde, Aggregate aus diesem chiralen Amin und verschiedenen Alkylolithiumbasen strukturell zu charakterisieren, um Rückschlüsse auf die Reaktivität ziehen zu können.

² Der Begriff „enantiotop“ wird für Edukte verwendet, die kein stereogenes Zentrum enthalten und die Lithiumverbindungen nach einer Metallierung zueinander enantiomere Produkte darstellen. Für Edukte mit einem stereogenen Zentrum wird der Begriff „diastereotop“ verwendet, wobei in beiden Fällen im Übergangszustand diastereomere Verbindungen mit diastereotopen Protonen auftreten.

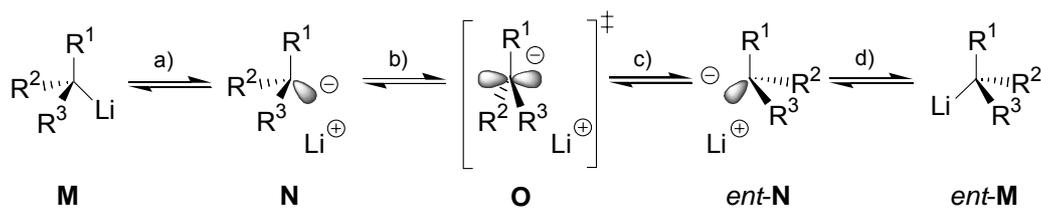
Eine dritte Möglichkeit, unter kinetischer Kontrolle zu enantiomerenangereicherten Lithiumalkylen zu gelangen, besteht in der Deprotonierung stereogener tertiärer Kohlenstoffzentren. Dabei geht man von enantiomerenreinen Edukten aus, bei denen nur ein Proton zur Abstraktion zur Verfügung steht, so dass es unter kinetischer Kontrolle zur Ausbildung hoch enantiomerenangereicherter Lithiumalkyle kommen kann. Das neu gebildete stereogene metallierte Kohlenstoffzentrum kann dabei sowohl inter- als auch intramolekular stabilisiert werden.^[8,10] Diese Möglichkeit wurde aber in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt und ist daher in *Schema 4* nicht aufgeführt.

- **Thermodynamische Kontrolle:** Ausgehend von einer racemischen Lithiumverbindung, die man im Vorfeld durch unselektive Deprotonierung gewonnen hat, kann durch Variation der Reaktionsbedingungen der Epimerisierungsprozess enantiomerer bzw. diastereomerer Lithiumalkyle beeinflusst werden. Dabei arbeitet man meist in polaren Lösungsmitteln und bei, für Studien an Lithiumalkylen, hohen Temperaturen. Die Einstellung des Gleichgewichtes kann **intramolekular**, z. B. durch Stabilisierung des Metallzentrums durch einen chiralen Aminohenkel (Variante 4, *Schema 4*), oder **intermolekular**, durch Koordination des Metalls durch ein chirales Auxiliar (Variante 3, *Schema 4*), gesteuert werden.^[8,10]

Als weiterer Schwerpunkt im Rahmen dieser Arbeit war es geplant, die Stabilität (–)-Sparte-in-kordinierter Lithiumorganyle (vergleiche Variante 4, *Schema 4*) eingehender zu untersuchen.

➤ *Konfigurative Stabilität von Lithiumorganyle:*

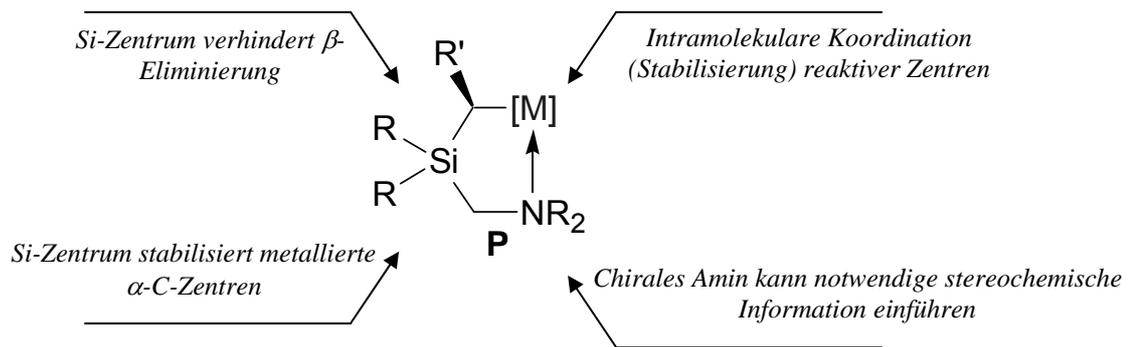
Bei der Synthese hoch enantiomerenangereicherter Lithiumorganyle besteht das Problem, dass gerade unsubstituierte Lithiumorganyle, aufgrund der niedrigen Inversionsbarriere, ihre chirale Information leicht verlieren, da sie selbst bei tiefen Temperaturen zur Racemisierung neigen. In *Schema 5* ist der Racemisierungsprozess von Lithiumalkylen, wie man ihn sich nach heutigem Wissensstand für monomere Einheiten vorstellt, abgebildet.^[8]



Schema 5

In einem ersten Schritt wird das Lithiumkation vom „carbanionischen“ Zentrum abgelöst, so dass ein Lithium-Carbanionenpaar **N** gebildet wird (Schritt a). Bei der anschließenden Inversion kommt es zur Ausbildung eines planaren Übergangszustandes **O** (Schritt b) und dann zur Bildung des enantiomeren Lithium-Carbanionenpaares *ent-N* (Schritt c). Nach einer Fixierung des Lithiumkations (Schritt d) erhält man die enantiomere Lithiumverbindung *ent-M*.

Eine Möglichkeit zum Eingriff in den Racemisierungsprozess besteht darin, das Metallzentrum intramolekular zu fixieren, so dass bereits der erste Schritt, die Ablösung des Metallzentrums, erschwert und die Inversionsbarriere erhöht wird. Dies kann z. B. intramolekular durch das Stickstoffzentrum eines (Aminomethyl)silans geschehen, wie es in unserer Arbeitsgruppe bereits häufiger praktiziert wurde und in *Abbildung 1* dargestellt ist.^[9,10]

Abbildung 1^[10]

Eine zweite Möglichkeit, in den Racemisierungsprozess einzugreifen, kann durch den Einbau von Heteroelementen (Si, S, N) in α -Position zum „carbanionischen“ Zentrum erreicht werden. Eine Erklärung der stabilisierenden Effekte von Heteroatomen in α -Position zum „carbanionischen“ Zentrum und die Auswirkungen auf die Inversionsbarriere wird im folgenden *Kapitel 2.1* gegeben.

2 Kenntnisstand

2.1 Stabilisierungseffekte α -heteroatomsubstituierter Metallalkyle

Stabilisierende Effekte bei Carbanionen haben oft einen direkten Einfluss auf die Struktur, so dass in diesem Abschnitt Strukturen und Stabilisierungseffekte gemeinsam behandelt werden. Es wird dabei aber vor allem auf Stabilisierungseffekte von metallierten Kohlenstoffzentren in α -Position zu den Heteroelementen Silicium, Schwefel und Stickstoff – Heteroelemente die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden – eingegangen.^[11,12]

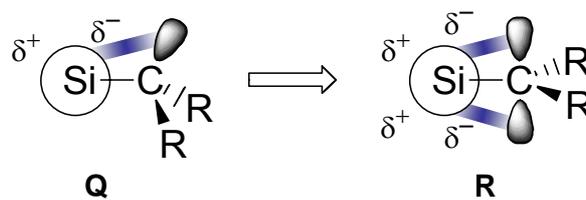
Für eine Stabilisierung des metallierten Kohlenstoffzentrums in α -Position zu Heteroelementen gibt es im Allgemeinen folgenden Konzepte:

- Hybridisierung
- Konjugation
- Dipol-Stabilisierung
- Polarisierbarkeit
- Negative Hyperkonjugation
- Induktive Effekte

Für „carbanionische“ Zentren in α -Position zu den Heteroelementen Silicium und Schwefel gelten Polarisierbarkeit und negative Hyperkonjugation als die wichtigsten Stabilisierungseffekte, wobei es schwer ist, diese eindeutig voneinander abzugrenzen.^[11] Weiterhin wird in diesem Kapitel auf die Stabilisierungseffekte von elektronegativen Substituenten und Phenylsubstituenten eingegangen.

2.1.1 α -metallierte Silane: Stabilisierung durch Polarisierbarkeit

Bei einer Stabilisierung des „carbanionischen“ Zentrums durch **Polarisierbarkeit** gilt: je größer ein Molekül ist, desto leichter lässt sich seine Elektronenhülle verschieben (polarisieren) und es erfolgt eine Stabilisierung der benachbarten negativen Ladung (elektrostatisches Modell). Silicium und Schwefel besitzen leicht polarisierbare Elektronenhüllen^[11,13] und können so Carbanionen durch ihre Polarisierbarkeit stabilisieren (Schema 6).



Schema 6

Während man in älteren ab-initio-Berechnungen an Silylmethaniden eher von einem Stabilisierungseffekt durch Hyperkonjugation ausging,^[14,15] konnte durch Verkürzung der Kohlenstoff-Silicium-Bindung im Kristall auf eine Stabilisierung durch Polarisation geschlossen werden.^[16]

- *Konsequenz für die Inversionsbarriere:* Bei einem Inversionsprozess kommt es zur Ausbildung eines planaren Übergangszustandes, bei dem das metallierte Kohlenstoffzentrum eine Umhybridisierung von sp^3 zu sp^2 erfährt. Die negative Ladung, die nun in einem p-Orbital lokalisiert ist, kann durch Polarisierbarkeit mit dem Heteroatom besser stabilisiert werden (besser als in einem sp^3 -Hybridorbital), so dass es zu einer größeren Absenkung des Energieniveaus des Übergangszustandes als des Grundzustandes kommt (Abbildung 2). Damit wird die Energiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand verringert und die Inversionsbarriere *erniedrigt* sich.

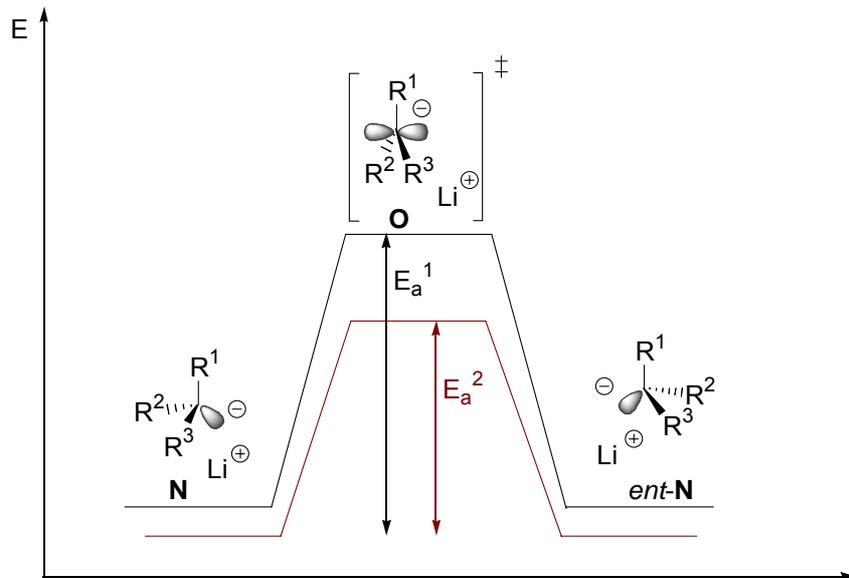


Abbildung 2: Energieschema zum Inversionprozess a) ohne Stabilisierungseffekte (schwarz) b) mit Stabilisierungseffekten (rot).

- *Konsequenz für die Molekülstruktur.* Aufgrund der Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch Polarisierbarkeit mit dem Heteroatom Silicium kommt es zu einer *Verkürzung der Carbanion-Heteroelement-Bindung*. Gegebenenfalls kann eine Aufweitung der Bindungswinkel am „carbanionischen“ Zentrum beobachtet werden.

2.1.2 α -metallierte Sulfane: Stabilisierung durch negative Hyperkonjugation

Bei einer Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch **negative Hyperkonjugation** wird eine Wechselwirkung des besetzten „anionischen“ Lone-pair-Orbitals n am metallierten Kohlenstoffzentrum mit dem unbesetzten σ^*_{E-C} der benachbarten Heteroelement-Kohlenstoff-Bindung diskutiert.^[11] Dabei wird die Energie des besetzten σ_{C-E} -Orbitals erniedrigt und damit eine Stabilisierung des Systems erreicht (*Abbildung 3*).

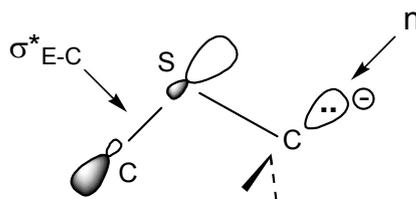
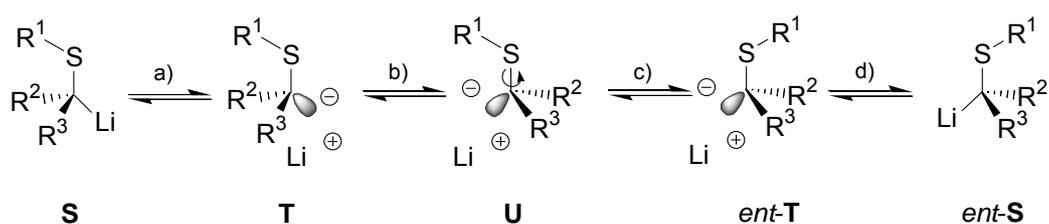


Abbildung 3: n-σ* C,S-Wechselwirkung.^[13]

Bei schwefelsubstituierten Carbanionen werden beide Effekte der Stabilisierung - Polarisierbarkeit und negative Hyperkonjugation – diskutiert. *Ab-initio* Rechnungen zeigen hier einen größeren Einfluss der Stabilisierung von Carbanionen mit einem α-ständigen Schwefel-Heteroatom durch negative Hyperkonjugation,^[17] welcher durch Studien an schwefelsubstituierten (Aminomethyl)(metallomethyl)silanen innerhalb unseres Arbeitskreises bestätigt werden konnte.^[12,18]

- *Konsequenz für die Inversionsbarriere:* Bei dem Inversionsprozess von α-schwefelsubstituierten Lithiumorganyleen findet zusätzlich eine Rotation um die C-S-Achse (*Schema 7*) statt, damit eine Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch negative Hyperkonjugation erhalten bleibt. Die Rotation gilt als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des gesamten Prozesses.^[19]



Schema 7: Inversionsprozess von α-schwefelsubstituierten Lithiumorganyleen.

Nach einer Ablösung des Metalls (a) kommt es zu einer Inversion (b) am „carbanionischen“ Zentrum. Dieser folgt eine Rotation (c) um die C-S-Bindung, so dass das System wieder eine antiperiplanare Stellung einnimmt. Durch die zusätzliche Rotation kommt es zu einer *Erhöhung der Inversionsbarriere*.

➤ *Konsequenz für die Molekülstruktur:* Die Stabilisierung des Systems durch negative Hyperkonjugation äußert sich in den folgenden Strukturmerkmalen (*Abbildung 4*):

- Verkürzung der „Carbanionen“-Heteroatom-Bindung
- Antiperiplanare Anordnung der Metall-Kohlenstoff- und der Heteroatom-Kohlenstoffbindung → optimale Überlappung der beteiligten Orbitale wird erreicht
- Verlängerung der Kohlenstoff-Heteroatombindung durch teilweise Besetzung des σ^*_{E-C} -Orbitals

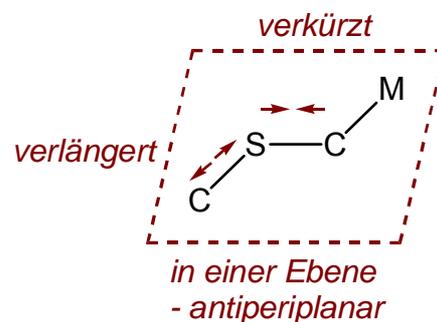


Abbildung 4

2.1.3 Elektronegative Substituenten in α -Position zum „carbanionischen“ Zentrum

Elektronegative Heteroelemente ($E = N, O$) in α -Position zum „carbanionischen“ Zentrum stabilisieren negative Ladungen durch elektronenziehende Effekte. Dabei bevorzugen elektronegative Substituenten Hybridorbitale mit weniger s-Charakter (Bents Regel).^[20,21] Bei einer Inversion kommt es im Übergangszustand zur Ausbildung einer planaren Struktur, in der das freie Elektronenpaar im p-Orbital lokalisiert ist. Dies entspricht einer Umhybridisierung von sp^3 zu sp^2 , so dass im Übergangszustand die Bindungsorbitale, auch die zum elektronegativen Substituenten, weniger p-Charakter als im Grundzustand besitzen (*Abbildung 5*).

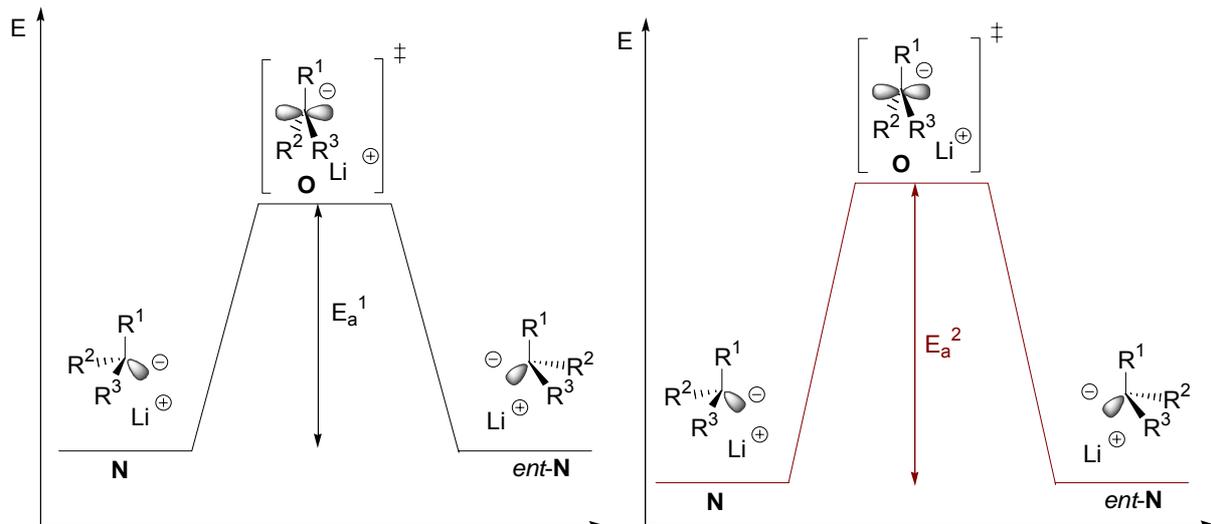
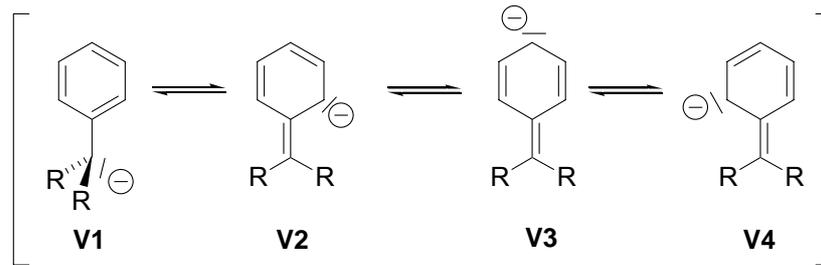


Abbildung 5: Energieschema zum Inversionsprozess a) ohne (links) b) mit (rechts) elektronegativen Substituenten in α -Position zum „carbanionischen“ Zentrum.

- *Konsequenzen für die Inversionsbarriere:* Da elektronegative Partner Orbitale mit mehr p-Charakter bevorzugen^[21] kommt es zu einer Stabilisierung des Systems **N** im Grundzustand und einer Erhöhung des Energieniveaus im Übergangzustand, so dass sich *die Inversionsbarriere erhöht*.
- *Konsequenzen für die Molekülstruktur:* Aufgrund der Bevorzugung der elektronegativen Partner für Bindungsorbitale mit mehr p-Charakter kann gegebenenfalls eine Verringerung der übrigen Winkel am „carbanionischen“ Zentrum beobachtet werden.

2.1.4 Phenylsubstituenten in α -Position zum „carbanionischen“ Zentrum

Befindet sich ein Phenylsubstituent in α -Position zum metallierten Kohlenstoffzentrum kommt es zu einer Delokalisierung der negativen Ladung über das aromatische System. Die Mesomeriestabilisierung der formal negativen Ladung ist in *Schema 8* dargestellt:



Schema 8

- *Konsequenzen für die Inversionsbarriere:* Durch die Delokalisierung der negativen Ladung kommt es zu einer Absenkung des Energieniveaus vom Übergangszustand und damit zu einer *Verringerung der Inversionsbarriere*.
- *Konsequenzen für die Molekülstruktur:* Für eine optimale Delokalisierung der negativen Ladung nimmt die Benzyleinheit eine *planare Anordnung* ein. Zusätzlich sind eine *Verkürzung* der Carbanionen-*ipso*-Kohlenstoff-Bindung (die Einfachbindung bekommt einen verstärkten Doppelbindungscharakter) und eine gleichzeitige *Verlängerung* der beiden weiteren Bindungen am *ipso*-Kohlenstoffzentrum im aromatischen System zu beobachten (*Abbildung 6*).

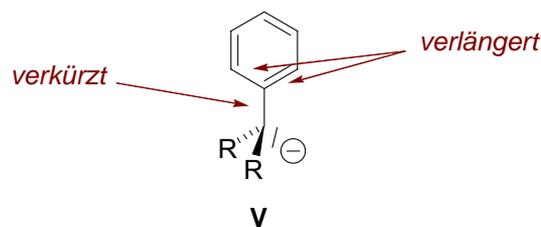
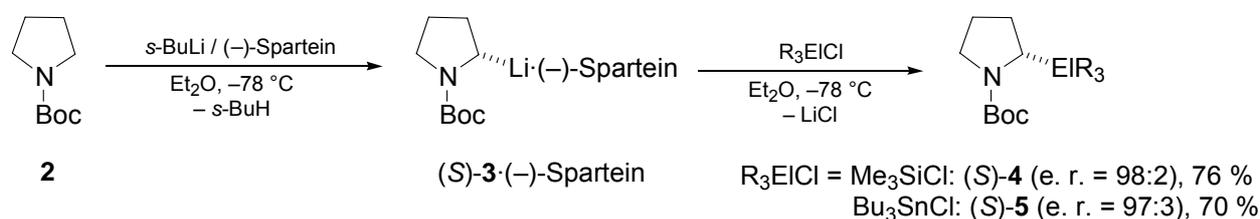


Abbildung 6

2.2 Darstellung enantiomerenangereicherter Lithiumalkyle am Beispiel der Synthese von (S)-2-Lithio-N-Methylpyrrolidin

Die Synthese enantiomerenangereicherter Lithiumalkyle ist eine in der präparativen Chemie wichtige Methode zum Aufbau optisch aktiver organischer Verbindungen.

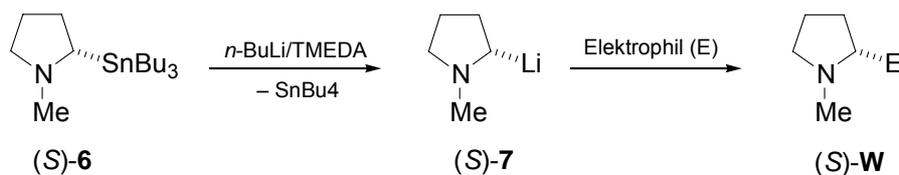
P. Beak und Mitarbeiter berichteten 1991 erstmals vom Aufbau hoch enantiomerenangereicherter α -substituierter Pyrrolidine durch eine *enantiotop-differenzierende, kinetisch kontrollierte Deprotonierung* von *N*-Boc-Pyrrolidin, induziert durch (–)-Sparteïn (Schema 9).^[22]



Schema 9

Dabei bauten sie auf Arbeiten von *D. Hoppe et al.* auf, die ein Jahr zuvor gezeigt hatten, dass durch eine asymmetrische Deprotonierung, ebenfalls induziert durch (–)-Sparteïn, enantiomerenangereicherte α -funktionalisierte *O*-Alkylcarbamate aufgebaut werden können.^[23]

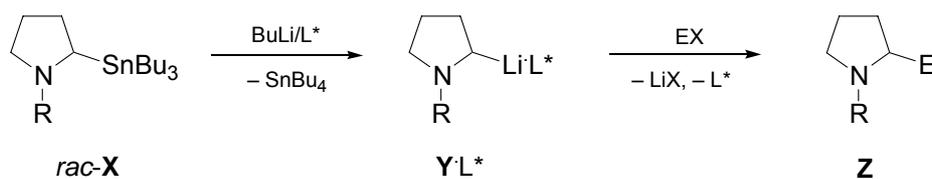
Einen weiteren Zugang zu enantiomerenangereicherten α -Lithiopyrrolidinen stellten *R. Gawley et al.* 1993 vor. Durch eine *kinetisch kontrollierte Zinn-Lithium-Austausch-Reaktion* konnten sie verschiedene enantiomerenangereicherte 2-Lithiopyrrolidine aus den entsprechenden enantiomerenangereicherten Zinnverbindungen darstellen (Schema 10).



Schema 10

Als Vorteil dieser Synthesemethode konnten Lithiumverbindungen mit verschiedenen Substituenten am Stickstoffzentrum erhalten werden, während die von *P. Beak et al.* vorgestellte Methode auf einen Substituent am Stickstoffzentrum, die *tert*-Butoxycarbonyl-Gruppe (Boc), begrenzt war.

I. Coldham und Mitarbeiter kombinierten die Zinn-Lithium-Austauschreaktion mit dem Prinzip der asymmetrischen Induktion durch chirale Zusätze, wie (-)-Sparteine,^[24,25,26] um in einer *thermodynamisch kontrollierten* Reaktion zu substituierten enantiomerenangereicherten 2-Lithiopyrrolidinen zu gelangen (Schema 11).



L* = chiraler Ligand

Schema 11

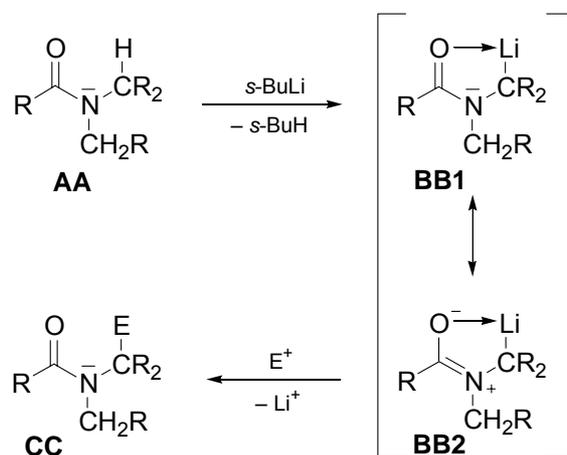
Im Folgenden werden diese drei Methoden zur Darstellung von enantiomerenangereicherten 2-Lithiopyrrolidinen, im Anschluss an einen kurzen Exkurs über die Synthese der racemischen Lithiumverbindung **Y**, genauer vorgestellt.

2.2.1 Darstellung von racemischen 2-substituierten Pyrrolidinen

α -Metallierte *tert*-Amine haben sich in der präparativen Chemie zu wichtigen Synthesebausteinen entwickelt. Eine direkte Darstellung durch eine Deprotonierung in α -Position zum Stickstoffzentrum von Aminen ist aufgrund der geringen Azidität der α -Wasserstoff-Atome allerdings nicht möglich.^[27]

P. Beak und Mitarbeiter zeigten 1984, dass durch den Einbau einer elektronenziehenden Gruppe (aktivierende Gruppe) am Stickstoffzentrum die Azidität der entsprechenden Wasserstoff-Atome soweit erhöht werden kann, dass eine Deprotonierung möglich wird.^[28,29] Gleichzeitig hat diese aktivierende Gruppe die

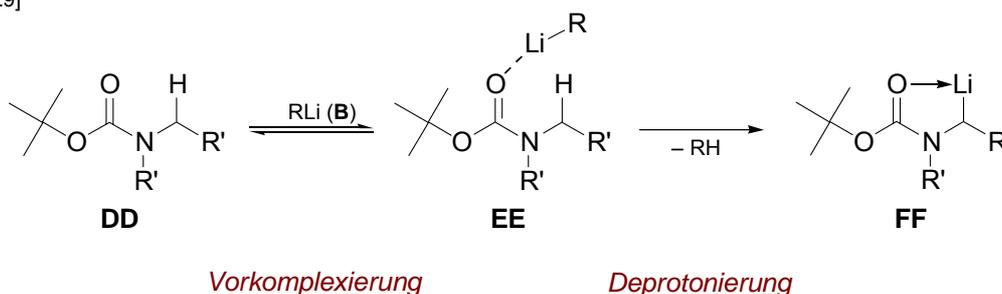
Aufgabe, die negative Ladung am „carbanionischen“ Zentrum zu stabilisieren und muss die Bedingung erfüllen, leicht einzuführen und wieder zu entfernen zu sein. Viele dieser Gruppen wurden in den letzten Jahren entwickelt, wobei besonders Amide dipolstabilisierte Carbanionen bilden, die bereitwillig elektrophile Substitutionsreaktionen eingehen, wie in *Schema 12* gezeigt.^[30]



Schema 12

Die *tert*-Butoxycarbonyl-Gruppe, welche in der organischen Synthese häufig als Schutzgruppe für sekundäre Amine genutzt wird, erschien als besonders geeignet. Sie kann einfach eingeführt und wieder entfernt werden und dirigiert eine Lithiierung in α -Position zum Stickstoffzentrum.^[30]

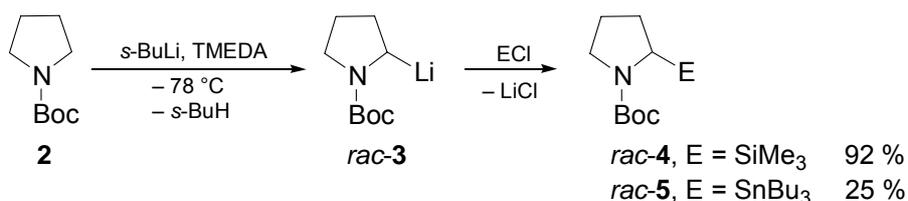
Der Ort der Metallierung hängt dabei neben den bekannten induktiven und sterischen Effekten in hohem Maße von dem sog. CIPE (complex-induced proximity effect) ab.^[31] Dabei entscheidend ist eine Vorkomplexierung des Organolithium-Reagenzes durch die benachbarte Carbonylgruppe der Boc-Schutzgruppe. Die Schritte der Deprotonierung beinhalten somit eine Vorkomplexierung mit einer Organolithiumverbindung **B**, gefolgt von dem eigentlichen H-Li-Austausch (*Schema 13*).^[28,29]



Schema 13

Als sekundäre Amine sind besonders cyclische Amine, im Speziellen Pyrrolidin und Piperidin, von hohem Interesse, da sie wichtige Synthesebausteine für zahlreiche organische Synthesen darstellen.^[30,32] So lassen sich Systeme mit einem stereogenen Zentrum in α -Position zum Stickstoffzentrum aufbauen.

Erste Arbeiten über 2-lithiierte Pyrrolidine und Piperidine, mit der Boc-Schutzgruppe als aktivierende Gruppe am Stickstoffzentrum, wurden 1989 von *P. Beak* und *W.-K. Lee* veröffentlicht (*Schema 14*).^[30,33]



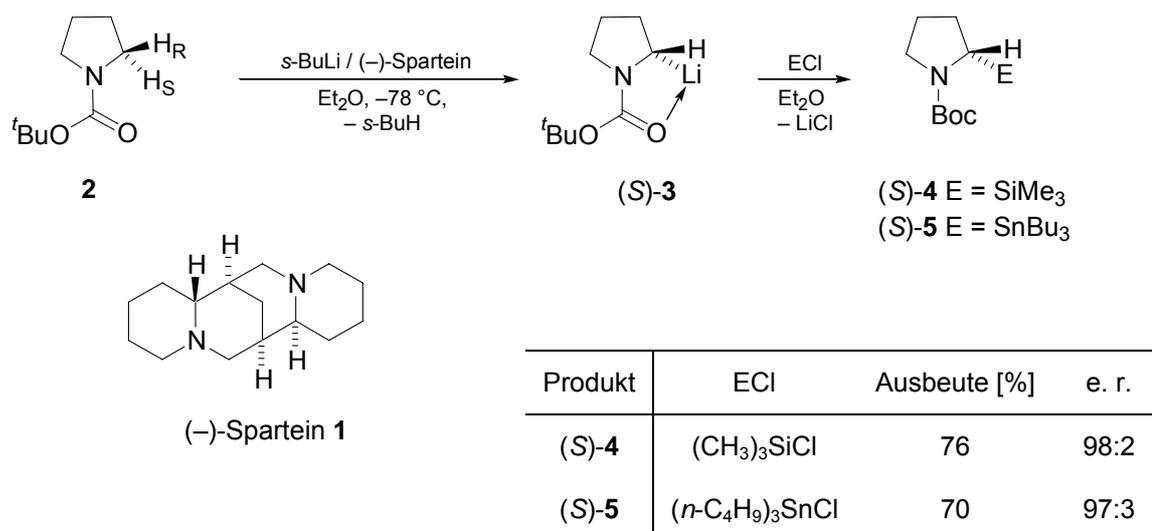
Schema 14

Die Autoren deprotonierten *N*-Boc-Pyrrolidin mit *sec*-Butyllithium/TMEDA bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether. Nach zwei Stunden wurde bei dieser Temperatur das entsprechende Elektrophil zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. *rac*-2-(Trimethylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-**4**) konnte in einer Ausbeute von 92 % und *rac*-2-(Tributylstanno)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-**5**) in einer Ausbeute von 25 % erhalten werden.^[30,33]

2.2.2 Asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin

P. Beak und *S. T. Kerrick* berichteten 1991 zum ersten Mal über die Darstellung enantiomerenangereicherter 2-substituierter Pyrrolidine durch eine *kinetisch kontrollierte Deprotonierung* *N*-Boc-geschützter Pyrrolidine mit *sec*-Butyllithium/(-)-Sparteïn und anschließender Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen.^[22,34] Dabei verfolgten sie einen Syntheseansatz, der zuvor von *D. Hoppe* veröffentlicht worden war. Dort wurde gezeigt, dass eine asymmetrische Deprotonierung in Nachbarschaft zum Sauerstoff-Zentrum in *O*-Alkylcarbamaten mit *sec*-Butyllithium/(-)-Sparteïn zu lithiierten Produkten mit sehr guten Enantiomerenverhältnissen führt. Die dipolstabilisierten Carbanionen wurden mit Elektrophilen zu enantiomerenangereicherten Produkten in Ausbeuten von 52–86 % und Enantiomerenverhältnissen e. r. > 97:3 umgesetzt.^[23]

Die Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin mit *sec*-Butyllithium/(-)-Sparteïn führt unter kinetischer Kontrolle zur Ablösung des α -ständigem *pro*-S-H-Atoms (H_S) und damit zur Ausbildung des konfigurativ stabilen (*S*)-2-Lithio-*N*-Boc-pyrrolidins (*S*)-**3**, welches mit Elektrophilen bei tiefen Temperaturen unter Retention umgesetzt werden kann (*Schema 15*).^[22,35,36,37] Die nötige hohe Konfigurationsstabilität sekundärer Amine scheint dabei auf *N*-Boc-substituierte Pyrrolidine beschränkt zu sein.^[23]



Schema 15

Für diese Synthese wurde *N*-Boc-Pyrrolidin und (–)-Sparteïn in Diethylether gelöst, auf –78 °C gekühlt und mit einem Stoffmengenäquivalent *sec*-Butyllithium versetzt. Die Reaktionslösung wurde vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt, bevor eine vorgekühlte Lösung des Elektrophils in Diethylether zugegeben wurde. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung erhielt man (S)-2-(Trimethylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin [(S)-4] in einer Ausbeute von 76 % mit einem Enantiomerenverhältnis von 98:2 und (S)-2-(Tributylstanno)-*N*-Boc-pyrrolidin [(S)-5] in einer Ausbeute von 70 % mit einem Enantiomerenverhältnis von 97:3.^[22,35]

P. Beak und Mitarbeiter führten umfangreiche Studien zur Abhängigkeit der asymmetrischen Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin von dem Metallierungsreagenz, dem Lösungsmittel oder der Metallierungstemperatur durch.^[35] Das Enantiomerenverhältnis wurde nach Umsetzung der Lithiumverbindung (S)-3 mit Chlortrimethylsilan bestimmt (*Schema 26*). Die Standardbedingungen entsprechen der in *Schema 15* vorgestellten Synthese von (S)-4 (Abweichungen von diesen Bedingungen sind in *Tabelle 1* aufgeführt).

Tabelle 1: Darstellung von (S)-2-(Trimethylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (S)-4 unter verschiedenen Bedingungen.^[35]

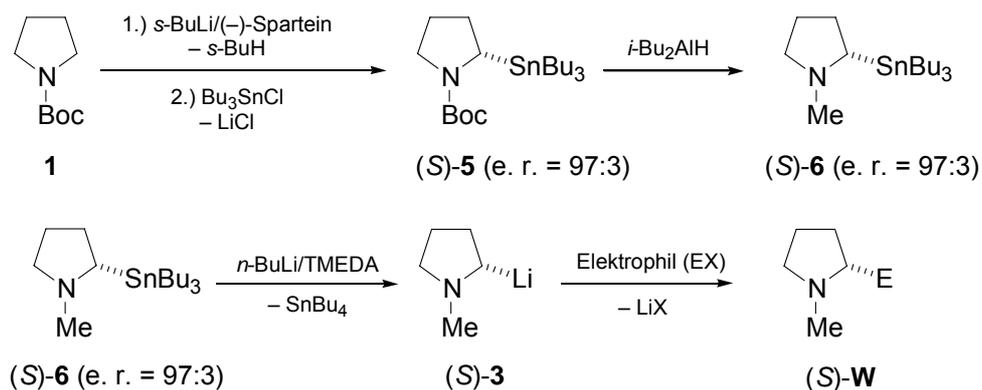
<i>Ansatz</i>	<i>RLi</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Bedingungen</i>	<i>Ausbeute [%]</i>	<i>e. r.</i>
1	<i>s</i> -BuLi	Et ₂ O	Standard (–78 °C, 4 h)	71	98:2
2	<i>s</i> -BuLi	Et ₂ O	–78 °C, 1 h	40	98:2
3	<i>s</i> -BuLi	Et ₂ O	–40 °C, 2 h	54	81.5:18.5
4	<i>i</i> -PrLi	Et ₂ O	Standard (–78 °C, 4 h)	60	98:2
5	<i>n</i> -BuLi	Et ₂ O	–40 °C, 4 h	0	----
6	<i>t</i> -BuLi	Et ₂ O	Standard (–78 °C, 4 h)	52	47:53
7	<i>s</i> -BuLi	THF	Standard (–78 °C, 4 h)	< 10	----
8	<i>s</i> -BuLi	<i>t</i> -BuOMe	Standard (–78 °C, 4 h)	56	> 95:5
9	<i>s</i> -BuLi	<i>n</i> -Pentan	–40 °C, 4 h	85	82.5:17.5
10	<i>s</i> -BuLi	Et ₂ O	0.25 Äquiv. (–)-Sparteïn	33	64:36
11	<i>s</i> -BuLi	Et ₂ O	0.5 Äquiv. (–)-Sparteïn	48	78:22
12	<i>s</i> -BuLi	Et ₂ O	0.1 Äquiv. (–)-Sparteïn, 0.9 Äquiv. TMEDA	65	51.5:48.5

Diese Studie zeigte, dass eine Lithiierung von *N*-Boc-Pyrrolidin mit *sec*-Butyllithium/(–)-Spartein langsam abläuft, die Zeit aber keinen Einfluss auf das Enantiomerenverhältnis hat (4 h: 71 % Ausbeute, e. r. = 98:2; 1 h: 40 % Ausbeute, e. r. = 98:2; vergleiche Einträge 1 und 2 in *Tabelle 1*). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf –40 °C bewirkte dagegen eine Verringerung der Ausbeute und des Enantiomerenverhältnisses (Eintrag 3 in *Tabelle 1*).

Ein Wechsel des Deprotonierungsreagenzes von *sec*-Butyllithium zu *iso*-Propyllithium führte zu vergleichbaren Enantiomerenverhältnissen bei geringerer Ausbeute (Eintrag 4 in *Tabelle 1*). *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium waren als Deprotonierungsreagenzien nicht geeignet, da mit *n*-Butyllithium kein Reaktionsumsatz und mit *tert*-Butyllithium nur Produkte mit schlechten Enantioselektivitäten erhalten wurden (Einträge 5 und 6 in *Tabelle 1*). Durch Variation des Lösungsmittels konnte gezeigt werden, dass bei einer Metallierung in Diethylether mit einem Stoffmengenäquivalent (–)-Spartein die höchsten Ausbeuten und Enantiomerenverhältnisse erreicht werden (Einträge 7-12).

2.2.3 Darstellung enantiomerenangereicherter 2-Lithiopyrrolidine durch einen kinetisch kontrollierten Zinn-Lithium-Austausch

R. Gawley und Mitarbeiter berichteten erstmals 1993 von der Synthese von enantiomerenangereichertem α -Lithiopyrrolidin durch eine *kinetisch kontrollierte Zinn-Lithium-Austauschreaktion*^[38] aus der entsprechenden enantiomerenangereicherten Zinnverbindung.^[8,39,40,41] Die entscheidende Zinnverbindung wird durch asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin mit *sec*-Butyllithium/(–)-Spartein, Umsetzung der Lithiumverbindung mit Tributylchlorstannan und anschließender Reduktion der Boc-Schutzgruppe dargestellt.



Schema 16

R. Gawley und Mitarbeiter führten die Substitution der Zinnverbindung (S)-6 (e. r. = 97:3) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Stoffmengenäquivalent *n*-Butyllithium/TMEDA durch. Nach 15 Minuten bei dieser Temperatur wurde die Lithiumverbindung (S)-3 mit Elektrophilen, wie z. B. Kohlenstoffdioxid, abgefangen.^[39,41] Diese Umsetzung der Lithiumverbindung (S)-3 verlief unter Retention.^[40]

Die Lithiumverbindung (S)-3 besitzt eine erstaunlich hohe konfigurative Stabilität bei Temperaturen bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Der koordinierende Zusatz TMEDA ist hierbei mehr für die chemische Stabilität, als für die konfigurative Stabilität verantwortlich. Dies zeigten Experimente, bei denen der Zinn-Lithium-Austausch einmal in THF und einmal in THF/TMEDA durchgeführt wurde. In beiden Fällen konnte ein Enantiomerenverhältnis von 97:3 erhalten werden, allerdings sank die Ausbeute von 83 auf 20 % in Abwesenheit von TMEDA.^[39]

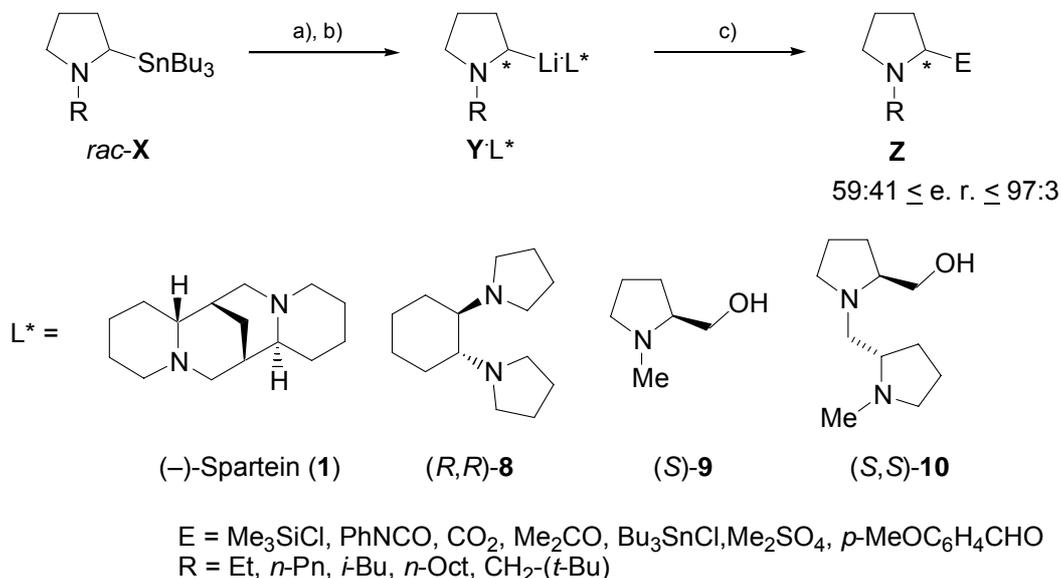
2.2.4 Darstellung enantiomerenangereicherter 2-Lithiopyrrolidine durch einen thermodynamisch kontrollierten Zinn-Lithium-Austausch unter asymmetrischer Induktion

Eine dritte Möglichkeit zur Darstellung von enantiomerenangereicherten α -Lithiopyrrolidinen besteht in der *thermodynamisch kontrollierten* Zinn-Lithium-Austauschreaktion unter asymmetrischer Induktion durch chirale Zusätze, wie (–)-Sparteïn.^[42]

Dabei wird zunächst die racemische Organolithiumverbindung durch einen Zinn-Lithium-Austausch aus der entsprechenden racemischen Zinnverbindung *rac-X* erhalten. Die anschließende Zugabe eines chiralen Liganden bei Raumtemperatur sorgt für die Einstellung eines *thermodynamischen Gleichgewichtes*, bei der ein Stereoisomer der Lithiumverbindung angereichert wird. So können nach Umsetzung dieses Komplexes aus Lithiumverbindung und chiralem Liganden mit einem Elektrophil bei tieferen Temperaturen enantiomerenangereicherte α -substituierte Pyrrolidine aufgebaut werden. Dafür ist das Vorhandensein eines thermodynamisch kontrollierten Gleichgewichtes zwischen den beiden enantiomeren Lithiumverbindungen bei Raumtemperatur, einer für die Arbeit mit Organolithiumverbindungen eher ungewöhnlichen Reaktionsbedingung, essentiell. Während α -Lithiopyrrolidine für ihre hohe Konfigurationsstabilität bei tiefen Temperaturen bekannt sind, konnten *I. Coldham* und Mitarbeiter zeigen, dass es bei Raumtemperatur zu einer Racemisierung kommt, so dass sich das thermodynamisch kontrollierte Gleichgewicht einstellen kann.^[41]

Diese Methode beginnt zwar ebenfalls mit der Darstellung von α -Lithiopyrrolidin durch einen Zinn-Lithium-Austausch, wie er bereits von *R. Gawley* beschrieben wurde, jedoch unterscheiden sich diese beiden Synthesewege in der Einführung der stereochemischen Information. *R. Gawley* und Mitarbeiter verwendeten enantiomerenangereicherte Edukte und nutzen einen Konfigurationserhalt der Lithiumverbindung aus, während bei der von *I. Coldham* beschriebenen Methode racemische Zinnverbindungen eingesetzt werden und die chirale Information erst im zweiten Reaktionsschritt durch chirale Auxiliare induziert wird. *I. Coldham* und Mitarbeiter untersuchten verschiedene chirale Liganden, wie (–)-Sparteïn (**1**),

(*R,R*)-**7**, (*S*)-**8** und (*S,S*)-**9** und *N*-substituierte Pyrrolidine auf ihre Enantioselektivität (Schema 17).



Schema 17: a) *n*-BuLi (1.2 Äq.), Hexan/Et₂O (4:1), 22 °C, 1 h, RT; b) chiraler Ligand L* (1.5 Äq.), RT, 30 min.; c) Elektrophil E, -10 °C.

Die racemische Zinnverbindung *rac-X* wurde in Hexan/Et₂O gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten *n*-Butyllithium versetzt. Nach einer Stunde wurde der chirale Ligand L* [(*S*)-**9** und (*S,S*)-**10** wurden zuvor bei -30 °C mit einem Stoffmengenäquivalent *n*-Butyllithium in Et₂O deprotoniert] bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf -10 °C gekühlt und das Elektrophil zugesetzt.

Die Enantioselektivität hängt dabei von den chiralen Auxiliaren und von den Substituenten am Stickstoffzentrum ab. Sterisch anspruchsvolle Substituenten verringerten die Ausbeute und das Enantiomerenverhältnis (2-Lithio-*N*-Boc-pyrrolidin zeigte keine Enantiomerenanreicherung). Die beste asymmetrische Induktion ging von dem chiralen Auxiliar (*S,S*)-**10** (e. r. $\geq 96:4$) aus, während mit (-)-Sparteine (**1**) nur mäßige Stereoselektivitäten (e. r. zwischen 73:27 und 85:15) erreicht werden konnten. Die niedrigsten e. r.-Werte erhielt man mit den optisch aktiven Aminen (*R,R*)-**8** und (*S*)-**9**.

2.3 Festkörperstrukturen einfacher Lithiumalkyle

Aufgrund der stark polaren Bindung liegen Lithiumalkyle in Lösung und im Festkörper nicht als isolierte Monomere vor, sondern bilden definierte, clusterähnliche Aggregate aus. Es ist interessant und wichtig, die Struktur der beteiligten Spezies in Reaktionen zu kennen, um Rückschlüsse auf Reaktivität und mögliche Reaktionswege schließen zu können. Oft wird die monomere Verbindung als reaktive Spezies postuliert, so dass Möglichkeiten zur Erniedrigung des Aggregationsgrades von zentraler Bedeutung sind. Deaggregation kann durch Zusatz neutraler koordinierender Lewisbasen oder inter- bzw. intramolekulare Koordination erreicht werden. Dabei werden Li-C- teilweise durch Li-Do-Kontakte (Do = N, O etc.) ersetzt.

Auf dem Forschungsgebiet der „Festkörperstrukturen von Lithiumorganyle“ sind eine Reihe von Review-Artikeln^[43,44] erschienen, wobei die hier dargestellten Bilder und Strukturen aus dem neuesten Review-Artikel zu diesem Thema von *T. Stey* und *D. Stalke* entnommen sind.^[6]

Die bisher bekannten Festkörperstrukturen von Lithiumalkylen lassen sich wie folgt einteilen:

- *Polymere*: Einige Alkyllithiumbasen bilden polymere Molekülstrukturen im Kristall aus. Diese können zum einen durch intermolekulare Li-C-Kontakte (z. B. Methyllithium^[45]) und zum anderen durch die Zugabe koordinierender Verbindungen, welche kleinere Aggregateinheiten verbrücken (z. B. $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_{\infty}$ ^[46], $[(n\text{-BuLi} \cdot \text{TMEDA})_4]_{\infty}$ ^[47] und $[(\text{DEM})_{1.5} \cdot (\text{LiMe})_4]_{\infty}$ ^[48], aufgebaut werden.
- *Hexamere*: Lithiumalkyle ohne koordinierende Zusätze bilden im Festkörper u. a. hexamere Grundstrukturen aus. Beispiele hierfür sind die Molekülstrukturen von $[n\text{-BuLi}]_6$ ^[7] und $[i\text{-PrLi}]_6$ ^[49] im Kristall. Dabei werden sechs der acht Li_3 -Dreiecke von α -Kohlenstoffzentren überkappt, die beiden verbleibenden Flächen sind einander gegenüber liegend angeordnet.

- *Tetramere*: Das Tetraeder ist ein häufig anzutreffendes Strukturmotiv in Festkörperstrukturen von Lithiumalkylen. Dabei wird ein Tetraeder aus Lithiumatomen ausgebildet, dessen Flächen von α -Kohlenstoffatomen des jeweiligen organischen Restes überkappt werden. Ohne koordinierende Zusätze bilden Methyllithium^[45], Ethyllithium und *tert*-Butyllithium^[7] diesen Grundkörper im Kristall aus. Methyllithium besitzt zusätzlich allerdings noch intermolekulare Li-C-Wechselwirkungen, so dass eine polymere Struktur ausgebildet wird. Aus diesem Grund ist Methyllithium, im Gegensatz zu den beiden anderen Alkylolithiumbasen, nur in Ethern löslich. In Kombination mit koordinierenden Lösungsmitteln findet man ebenfalls tetramere Grundstrukturen (z. B. $[\text{MeLi}\cdot\text{THF}]_4$ ^[50] und $[\textit{n}\text{-BuLi}\cdot\text{THF}]_4$ ^[47]), die z. T. durch Deaggregation aus Hexameren hervorgegangen sind.

- *Dimere*: Die kleinsten bisher bekannten Aggregate von Alkylolithiumverbindungen sind Dimere. Dimere Festkörperstrukturen werden durch Zusatz neutraler Lewisbasen wie Diethylether, THF oder TMEDA erreicht. Das zentrale Strukturmotiv ist ein zentraler Li-C-Li-C-Vierring, bei dem die beiden Lithiumzentren Bindungen zu den beiden α -Kohlenstoffatomen ausbilden. Beispiele sind die Molekülstrukturen von $[\textit{n}\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ ^[47b] und $[\textit{t}\text{-BuLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ ^[7] im Kristall.

- *Monomere*: Monomere Molekülstrukturen einfacher Alkylolithiumverbindungen sind bisher nicht bekannt. Lediglich die Aryllithiumbase Phenyllithium kristallisiert mit dem sterisch anspruchsvollen Liganden PMDTA als monomere Molekülstruktur im Kristall aus.^[51]

Im Folgenden werden die bekannten Festkörperstrukturen der Alkylolithiumbasen genauer vorgestellt, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

2.3.1 Methyllithium

Methyllithium ist nach Ethyllithium eine der ersten Alkylolithiumverbindungen die bezüglich ihrer Molekülstruktur im Kristall untersucht wurden. *E. Weiß* berichtete bereits 1963 von der tetrameren Molekülstruktur von Methyllithium im Kristall (*Abbildung 7*).^[45] Dabei besetzen die vier Lithiumatome die Ecken eines Tetraeders, während über den Flächen die Methylgruppen angeordnet sind. Durch Ausbildung intermolekularer Li-C-Kontakte zu Methylgruppen benachbarter Li_4 -Tetraeder wird die formale Koordinationszahl von drei für die Lithiumzentren erhöht, so dass eine polymere Struktur ausgebildet wird. Dies erklärt auch die Unlöslichkeit von Methyllithium in unpolaren Lösungsmitteln.

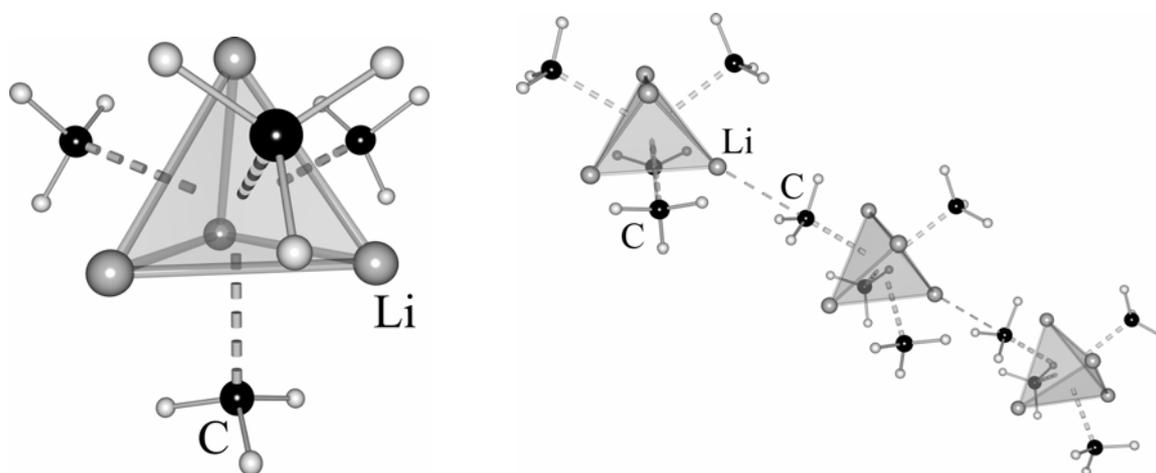


Abbildung 7: a) Li_4 -Tetraeder von $[\text{MeLi}]_4$ (links); b) Intermolekulare Wechselwirkung führen zur Ausbildung einer polymeren Struktur $[(\text{MeLi})_4]_\infty$ (rechts).^[6]

Die Methylgruppen sind über den Flächenmitten der Li_4 -Tetraeder angeordnet. Die Wasserstoffatome nehmen eine ekliptische Stellung bezüglich der Lithiumzentren ein.

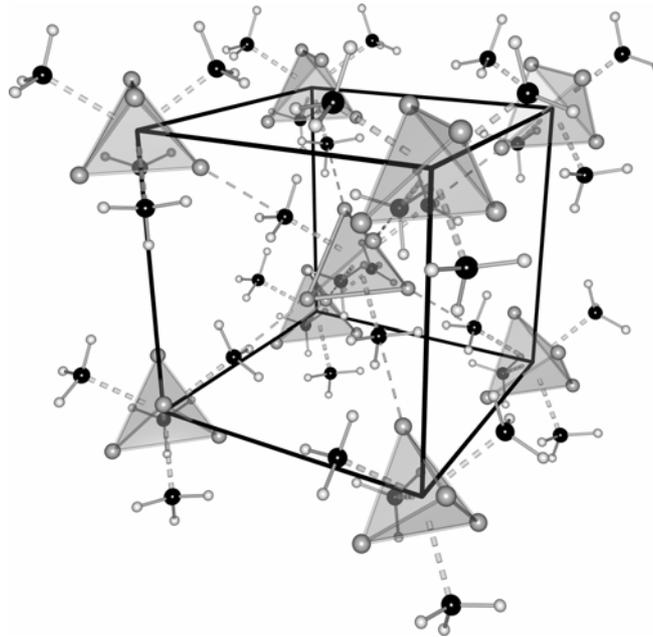


Abbildung 8: Polymere Molekülstruktur von $[(\text{MeLi})_4]_\infty$ im Kristall.^[6]

Da das polymere Methyllithium nur in Ethern löslich ist, wurde versucht durch Zusatz koordinierender Verbindungen den Aggregationsgrad zu erniedrigen, so dass sich die Löslichkeit erhöht. Untersuchungen zu Molekülstrukturen verschieden koordinierter Methyllithiumaggregate zeigten, dass die tetramere Grundstruktur immer erhalten bleibt und eine Erniedrigung des Aggregationsgrades darüber hinausgehend schwer zu erreichen ist.

So kristallisierte Methyllithium in Gegenwart von THF als tetramere Molekülstruktur im Kristall.^[50] Die zentrale Li_4 -Tetraedereinheit bleibt erhalten, die Lithiumzentren werden aber durch die vier Moleküle THF koordiniert, so dass die polymere Struktur von $[(\text{MeLi})_4]_\infty$ aufgebrochen wird. Die Anordnung der Methylgruppen ist analog der Molekülstruktur von $[(\text{MeLi})_4]_\infty$ im Kristall.

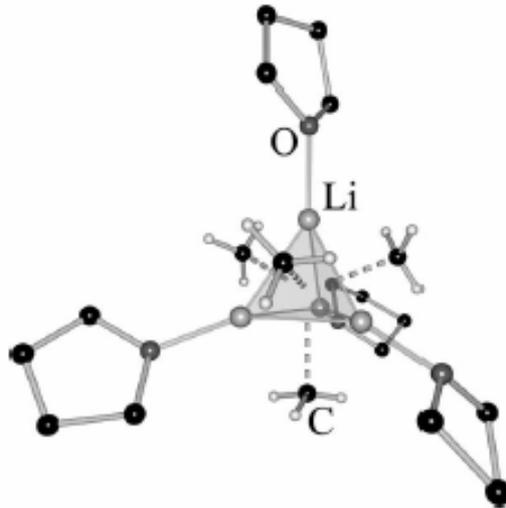


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[\text{MeLi-THF}]_4$ im Kristall.^[6]

Auch bei Zusatz der koordinierenden Lewisbase TMEDA zu Methyllithium bleiben Li_4 -Tetraeder als Grundstruktur erhalten.^[46] Diese werden jedoch durch TMEDA-Moleküle verbrückt, so dass eine polymere Molekülstruktur im Kristall entsteht.

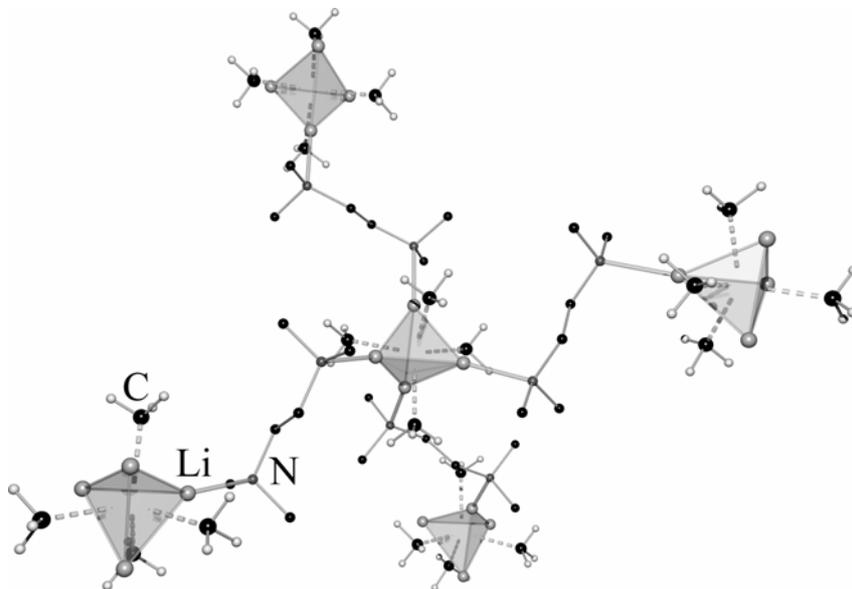


Abbildung 10: Molekülstruktur von $[(\text{MeLi-TMEDA})_4]_n$ im Kristall.^[6]

Die Verbindung $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{DEM})_{1.5}]_\infty$ ist in *n*-Pentan löslich, was aber nicht durch eine Erniedrigung des Aggregationsgrades erreicht wurde.^[48] $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{DEM})_{1.5}]_\infty$ bildet im Festkörper ebenfalls eine polymere Struktur aus, allerdings werden Kanäle ausgebildet, in die das Lösungsmittel *n*-Pentan eingelagert werden kann, wodurch sich die Löslichkeit von $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{DEM})_{1.5}]_\infty$ in unpolaren Lösungsmitteln erhöht.

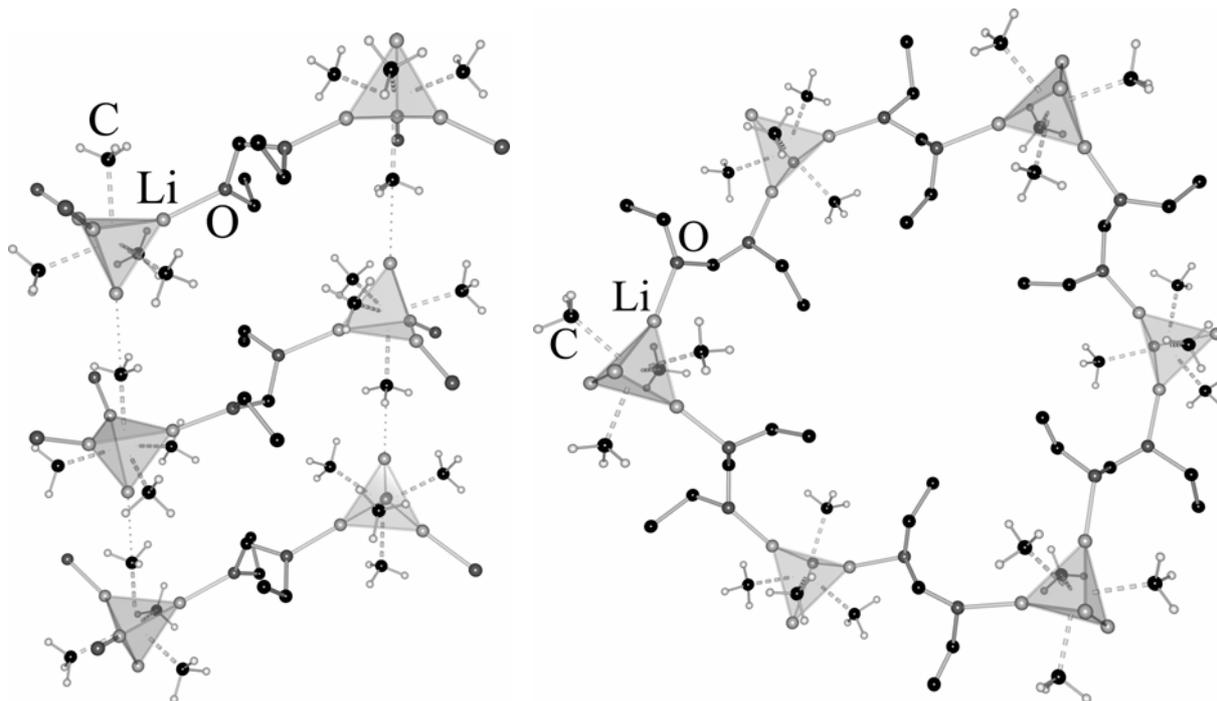


Abbildung 11: Molekülstruktur von $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{DEM})_{1.5}]_\infty$ im Kristall. Zwei Ansichten.^[6]

Tabelle 2: Vergleich der mittleren Bindungslängen in Festkörperstrukturen von Methyllithium.^[6]

Verbindung	Li-C _α - Bindungslänge	Li-C _β - Bindungslänge	Li-Do- Bindungslänge (Do = O, N)	Aggregationsgrad
$[(\text{MeLi})_4]_\infty$	226 pm	236 pm	-----	Polymer
$[\text{MeLi} \cdot \text{THF}]_4$	224 pm	----	196 pm	Tetramer
$[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$	226 pm	-----	221 pm	Polymer
$[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{DEM})_{1.5}]_\infty$	226 pm	-----	199 pm	Polymer

2.3.2 *iso*-Propyllithium

iso-Propyllithium ist löslich in unpolaren Lösungsmitteln und kristallisiert aus diesen (z. B. *n*-Hexan) als hexamere Struktur.^[49] Dabei werden sechs der acht Li_3 -Dreiecksflächen von *iso*-Propyleinheiten überkappt. Die beiden verbleibenden Oktaederflächen sind gegenüberliegend angeordnet. Die Molekülstruktur wird analog der hexameren Molekülstruktur von $[\textit{n}\text{-BuLi}]_6$ im Kristall ausgebildet.

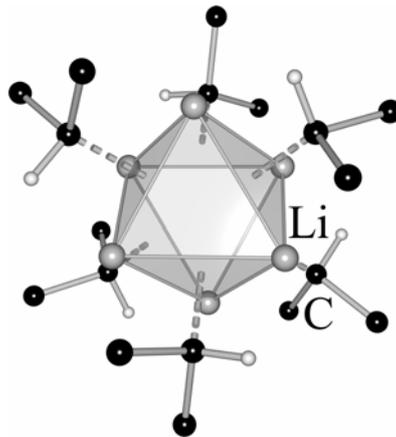


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\textit{i}\text{-PrLi}]_6$ im Kristall.^[6]

Molekülstrukturen von *iso*-Propyllithium mit koordinierenden Zusätzen sind bisher nicht bekannt.

2.3.3 *n*-Butyllithium

n-Butyllithium ist in unpolaren Lösungsmitteln löslich und bildet im Festkörper eine hexamere Struktur aus.^[7] Dabei werden sechs der acht Flächen des Li_6 -Oktaeders von α -Kohlenstoffzentren überkappt, während sich die beiden verbleibenden Flächen gegenüberliegend angeordnet sind.

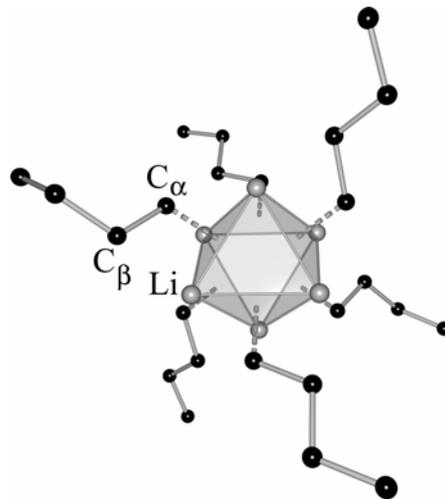


Abbildung 13: Molekülstruktur von $[\textit{n}\text{-BuLi}]_6$ im Kristall.^[6]

Bei weiteren Festkörperstrukturen von *n*-Butyllithium konnte durch Zusatz koordinierender Verbindungen eine Verringerung des Aggregationsgrades vom Hexamer über das Tetramer zum Dimer beobachtet werden.^[47] *n*-Butyllithium in Kombination mit THF kristallisierte aus Hexan/THF als Tetramer. Die vier Li_3 -Dreiecksflächen werden von den α -Kohlenstoffzentren der *n*-Butyleinheiten überkappt, zusätzlich werden die Lithiumzentren an den Ecken durch je ein Molekül THF koordiniert.

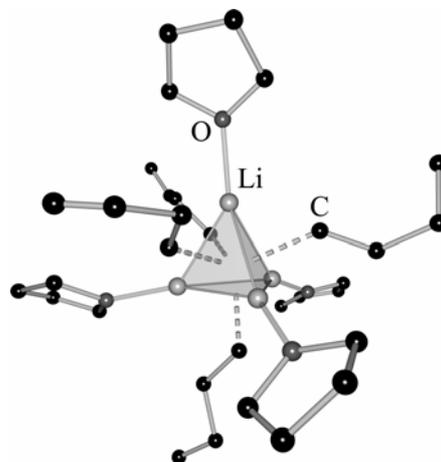


Abbildung 14: Molekülstruktur von $[\textit{n}\text{-BuLi}\cdot\text{THF}]_4$ im Kristall.^[6]

Für die Festkörperstruktur von *n*-Butyllithium in Kombination mit TMEDA wurden zwei verschiedene Struktur motive gefunden.^[47] In der einen Struktur werden Li_4 -Tetraeder durch TMEDA-Moleküle zu polymeren Strängen verbrückt. Die vier Li_3 -Dreiecksflächen werden von den α -Kohlenstoffzentren der *n*-Butyleinheit überkappt. Zwei der vier Lithiumzentren werden durch TMEDA mit den Lithiumzentren benachbarter Li_4 -Tetraeder verbrückt.

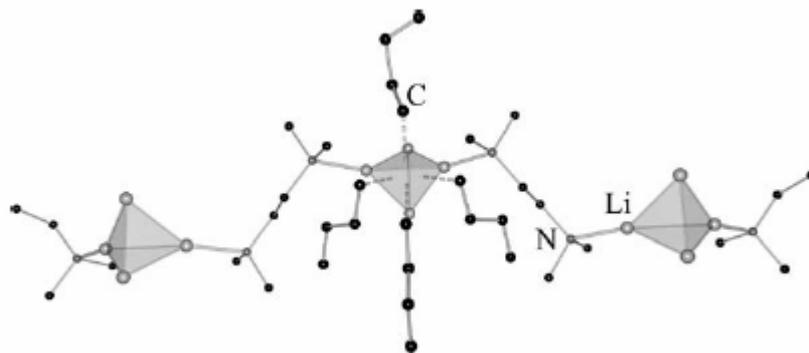


Abbildung 15: Molekülstruktur von $[(n\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA})_4]_\infty$ im Kristall.^[6]

In der zweiten Festkörperstruktur, die man von *n*-Butyllithium koordiniert mit TMEDA gefunden hat, konnte eine erneute Erniedrigung des Aggregationsgrades, diesmal zum Dimer, beobachtet werden. Die Verbindung $[n\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ kristallisiert aus Hexan als Dimer mit einem zentralen Li-C-Li-C-Vierring, wie er typisch für dimere Alkylolithiumverbindungen im Festkörper ist.

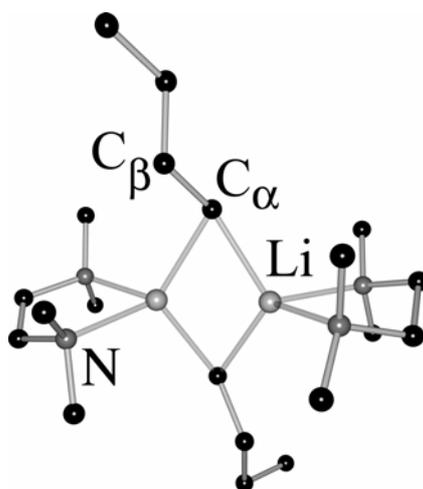


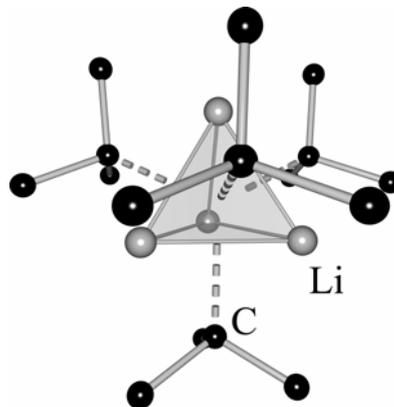
Abbildung 16: Molekülstruktur von $[n\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ im Kristall.^[6]

Tabelle 3: Vergleich der mittleren Bindungslängen in Festkörperstrukturen von *n*-Butyllithium.^[6]

Verbindung	Li-C _α - Bindungslänge	Li-C _β - Bindungslänge	Li-Do- Bindungslänge (Do = O, N)	Aggregationsgrad
[<i>n</i> -BuLi] ₆	216 pm	229 pm	-----	Hexamer
[<i>n</i> -BuLi·THF] ₄	224 pm	-----	197 pm	Tetramer
[(<i>n</i> -BuLi·TMEDA) ₄] _∞	225 pm	-----	213 pm	Polymer
[<i>n</i> -BuLi·TMEDA] ₂	222 pm	-----	221 pm	Dimer

2.3.4 *tert*-Butyllithium

tert-Butyllithium bildet einen weißen, pyrophoren Feststoff und ist in polaren, wie unpolaren Lösungsmitteln löslich. Aus unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan kristallisiert [*t*-BuLi]₄ als tetramere Molekülstruktur im Kristall.^[7] Jede der vier Tetraederflächen wird von einer *tert*-Butyleinheit symmetrisch überkappt. Die *tert*-Butylgruppen sind ekliptisch über dem Li₃-Dreieck angeordnet.

**Abbildung 17:** Tetramere Molekülstruktur von [*t*-BuLi]₄ im Kristall.^[6]

Durch die Zugabe von koordinierenden Lewisbasen, wie Ethern oder Aminen, kann eine Verringerung des Aggregationsgrades erreicht werden. Durch den Zusatz von Diethylether zu *tert*-Butyllithium konnte der Aggregationsgrad zum Dimer erniedrigt werden. $[t\text{-BuLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ bildet im Festkörper einen zentralen Li-C-Li-C-Vierring, wie er typisch für Molekülstrukturen dimerer Alkylolithiumverbindungen im Kristall ist, aus.^[7] Die beiden Lithiumzentren besitzen allerdings nur eine Koordinationszahl von drei, da sie außer zu den beiden α -Kohlenstoffzentren nur einen weiteren Kontakt zu dem Sauerstoffzentrum eines Diethylethermoleküls eingehen.

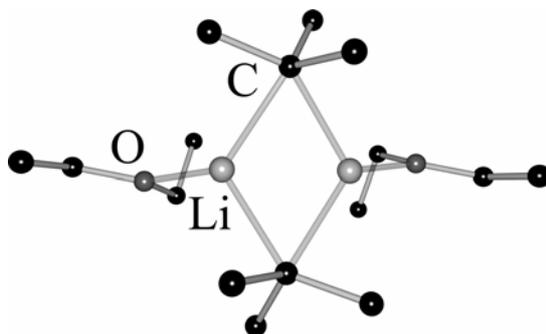


Abbildung 18: Molekülstruktur von $[t\text{-BuLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ im Kristall.^[6]

Tabelle 4: Vergleich der mittleren Bindungslängen in Festkörperstrukturen von *tert*-Butyllithium.^[6]

Verbindung	Li-C _α - Bindungslänge	Li-C _β - Bindungslänge	Li-Do- Bindungslänge (Do = O, N)	Aggregationsgrad
$[t\text{-BuLi}]_6$	225 pm	237 pm	-----	Tetramer
$[t\text{-BuLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$	218pm	-----	194 pm	Dimer

2.3.5 Phenyllithium

Bei der Ausbildung von Festkörperstrukturen von Aryllithiumverbindungen werden zwei Strukturprinzipien vereinigt. Einmal die Ausbildung einer η^6 -Koordination des π -Systems des aromatischen Carbanions zum Lithiumzentrum und die Ausbildung von Li-C-Li-C-Vierringen.

Die Molekülstruktur von Phenyllithium im Kristall zeigt eine Kombination dieser beiden Struktur motive.^[52] Die *ipso*-Kohlenstoffzentren der Phenylringe und die Lithiumzentren bilden einen zentralen Li-C-Li-C-Vierring aus. Zusätzlich kommt es zu η^6 -Wechselwirkungen der Lithiumzentren mit den π -Systemen benachbarter $(\text{PhLi})_2$ -Einheiten, so dass eine polymere Festkörperstruktur aufgebaut wird.

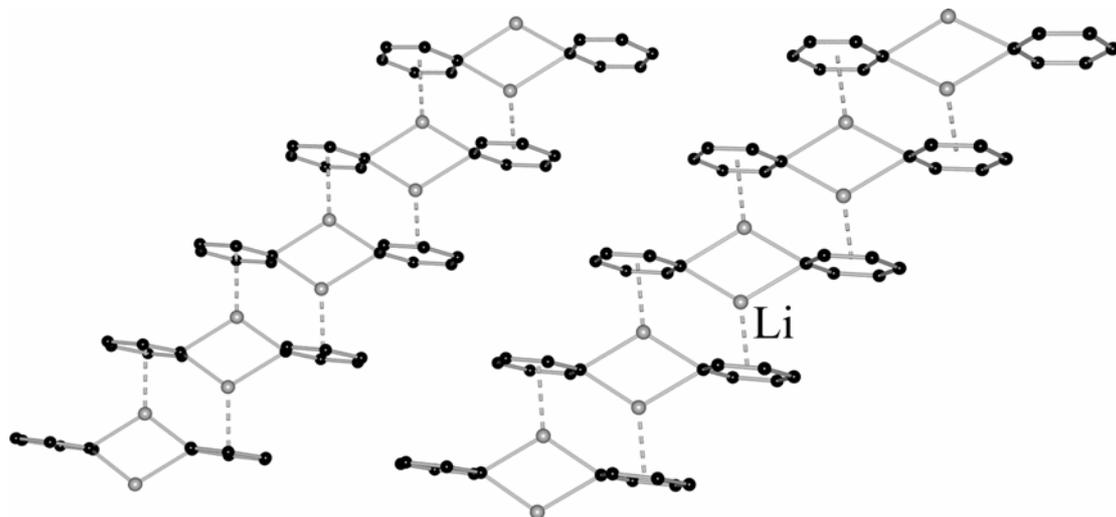


Abbildung 19: Polymere Molekülstruktur von $[\text{PhLi}]_6$ im Kristall.^[6]

In der TMEDA-substituierten Festkörperstruktur von $[\text{PhLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ bleibt das Strukturmotiv des zentralen Vierrings erhalten, während die η^6 -Koordination zugunsten der (*N,N*)-Chelatbindung aufgegeben wird.^[53] Phenyllithium kristallisierte in Gegenwart von TMEDA als dimere Molekülstruktur $[\text{PhLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$.

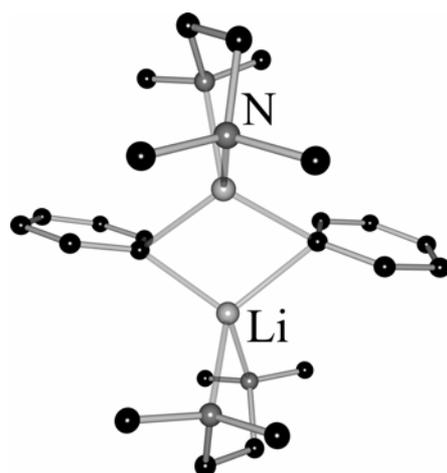


Abbildung 20: Dimere Molekülstruktur von $[\text{PhLi-TMEDA}]_2$ im Kristall.^[6]

Durch Chelatbindung von Phenyllithium mit dem dreizähligen Liganden PMDTA wird auch das zentrale Strukturmotiv des Li-C-Li-C-Vierlings aufgegeben.^[51] Durch Zugabe dieses sterisch anspruchsvollen Liganden konnte der Aggregationsgrad sogar zum Monomer erniedrigt werden.

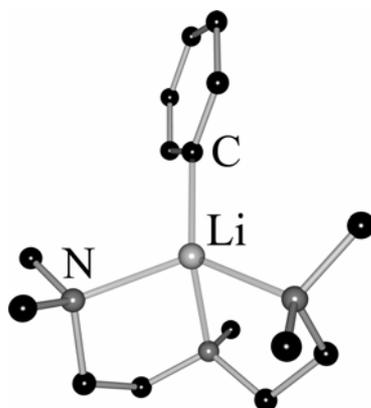


Abbildung 21: Monomere Molekülstruktur von $[\text{PhLi-PMDTA}]$.^[6]

Tabelle 5: Vergleich der mittleren Bindungslängen in Festkörperstrukturen von Phenyllithium.^[6]

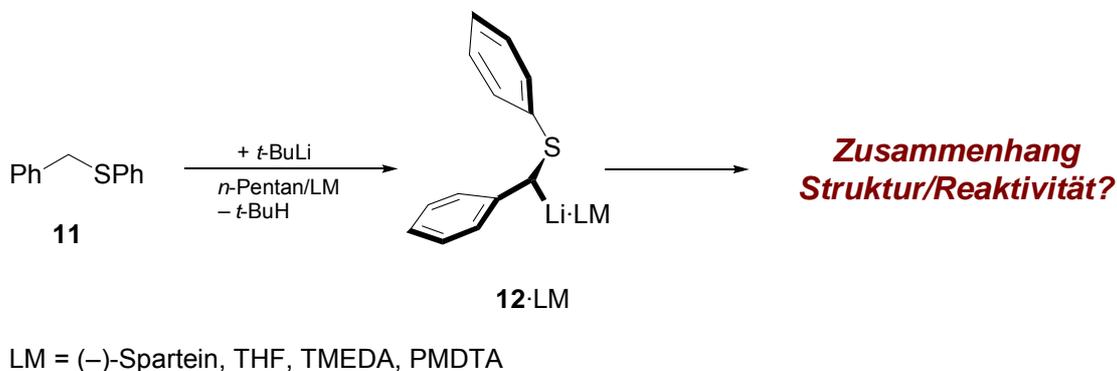
Verbindung	Li-C-Bindungslänge	Li-Do-Bindungslänge (Do = O, N)	Aggregationsgrad
$[\text{PhLi}]_6$	228 pm	-----	Polymer
$[\text{PhLi-TMEDA}]_2$	224 pm	219 pm	Dimer
$[\text{PhLi-PMDTA}]$	214 pm	214 pm	Monomer

3 Zielsetzung

Die Motivation dieser Arbeit lag in der *Synthese* α -heteroatomstabilisierter Lithiumorganyle, sowie in Studien zu Struktur/Reaktivitätsbeziehungen auf der Basis von *strukturellen Charakterisierungen*. Dabei kamen die Heteroelemente Schwefel, Silicium und Stickstoff zum Einsatz. Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Verknüpfung dieser α -heteroatomstabilisierten Lithiumorganyle mit einer definierten stereochemischen Information.

Studien zur Struktur, Reaktivität und zu stereochemischen Aspekten von α -(Phenylthio)benzylithium

Am Beispiel von α -(Phenylthio)benzylithium sollte das Prinzip der *intermolekularen* Einführung einer stereochemischen Information durch ein chirales Auxiliar genauer studiert werden (*Schema 4*, Variante 4). Dabei erhoffte man sich, durch die Kenntnisse der Festkörperstruktur Rückschlüsse auf die Reaktivität ziehen zu können. (-)-Sparteine ist eines der am weitverbreitetsten und am erfolgreichsten eingesetzten chiralen Auxiliaren, wobei *T. Toru* und Mitarbeiter gezeigt haben, dass es gerade bei der asymmetrischen Deprotonierung von Benzylphenylsulfid (**11**) keine zufriedenstellende asymmetrische Induktion bewirkt. Eine Analyse der Molekülstruktur von **12**·(-)-Sparteine könnte eine Erklärung für die mangelnde Stereoselektivität geben (*Schema 18*).

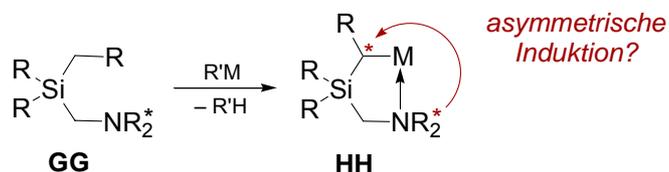


Schema 18

Zusätzlich war es geplant, die Metallierung von Benzylphenylsulfid auch in Anwesenheit weiterer koordinierender Zusätze (THF, TMEDA und PMDTA) zu studieren, um so ein genaueres Verständnis für die Prozesse, welche die Reaktivität und Stereoselektivität betreffen, entwickeln zu können.

2-Silylsubstituierte *N*-Methylpyrrolidine: Stereochemische Studien zur Darstellung und Reaktivität

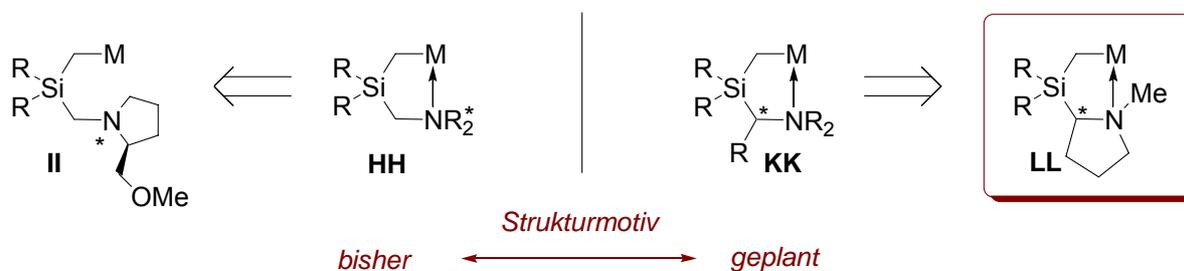
Eine zweite Möglichkeit zur Einführung einer definierten stereochemischen Information besteht in der Übertragung einer Stereoinformation von einem bestehenden stereogenen Zentrum auf ein neu generiertes Stereozentrum innerhalb eines Moleküls (*intramolekular*, vergleiche *Schema 4*, Variante 1). Es war geplant, enantiomerenreine (Aminomethyl)silane darzustellen und bei dem Aufbau eines zweiten Stereozentrums durch Deprotonierung die asymmetrische Induktion des bestehenden Stereozentrums auf das neu generierte stereogene Zentrum genau zu untersuchen (*Schema 19*). Man erhoffte sich auf diesem Weg einen Zugang zu diastereomerenangereicherten (Aminomethyl)(metallomethyl)silanen.



Schema 19

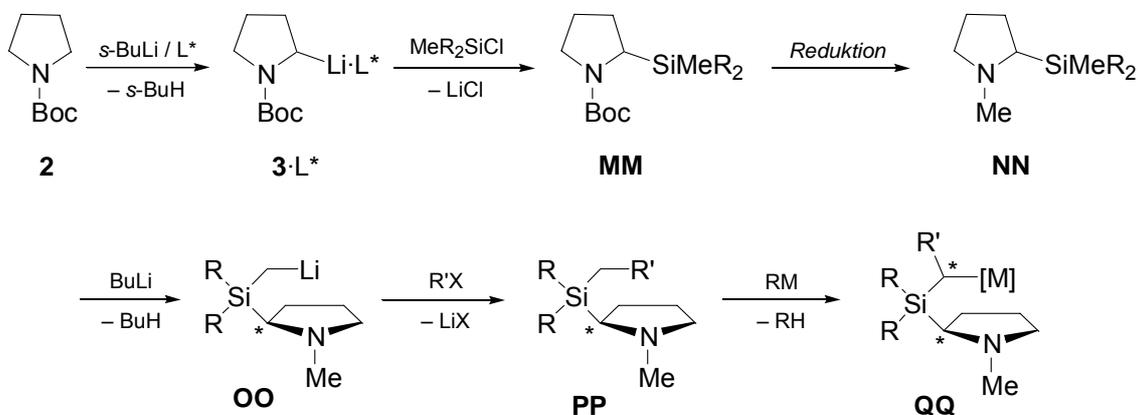
Bei der Synthesepaltung galt es zu beachten, dass auch andere Metallkomplexfragmente (z. B. Magnesium) neben Lithium durch Deprotonierung eingeführt werden können. Ein durch Deprotonierung zugängliches, diastereomerenangereichertes Magnesiumalkyl war bis dato nicht bekannt. Vorarbeiten hatten gezeigt, dass die Einführung eines Magnesiumrestes in ein (Aminomethyl)silan durch Deprotonierung nur möglich ist, wenn außer dem Stickstoffzentrum keine weiteren koordinierenden Gruppen vorhanden sind.^[11] Daher musste auf die Einführung einer chiralen Information durch ein optisch aktives Amin,

wie (S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP), welches bisher in unserem Arbeitskreis zur Darstellung diastereomerenangereicherter (Aminomethyl)(metallomethyl)silane (**II**) verwendet wurde, verzichtet werden. Der zusätzliche koordinierende Henkel, die Methoxygruppe, würde eine Deprotonierung mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium verhindern.



Schema 20

Ziel dieser Arbeit war, einen „neuen“ Zugang zu (Aminomethyl)silanen zu finden, bei dem „relativ einfach“ ein stereogenes Zentrum zwischen den Kohlenstoff- und dem Siliciumzentrum aufgebaut werden kann. Die Synthese und besonders die Einführung der chiralen Information sollten nicht zu aufwendig sein, so dass sich die entsprechenden Silane vom Typ **KK** sowohl in racemischer als auch in hoch enantiomerenangereicherter Form darstellen lassen. Aufbauend auf den Arbeiten von *P. Beak et al.* zur Darstellung von 2-silylsubstituierten Pyrrolidinen,^[28] bot sich folgender Zugang zu den entsprechenden Silanen (2-silylsubstituierte Pyrrolidinen) an (Schema 21):



Schema 21

Festkörperstrukturen wichtiger (–)-Sparte-in-kordinierter Deprotonierungsreagenzien auf der Basis einfacher Lithiumorganyle

Die entscheidenden Reagenzien zum Aufbau „optisch aktiver Carbanionen“ sind Kombinationen aus (–)-Sparte-in und verschiedenen Alkyl-lithiumbasen. Den dritten Schwerpunkt dieser Arbeit sollte die strukturelle Charakterisierung dieser (–)-Sparte-in-kordinierten Alkyl- und auch Aryllithiumverbindungen im Festkörper bilden. Die Reaktivität von Lithiumorganylen steht oft in einem engen Zusammenhang mit der Struktur, so dass man sich erhoffte, auf diese Weise eine Erklärung für die unterschiedlichen Reaktivitäten der verschiedenen (–)-Sparte-in-kordinierten Alkyl- und Aryllithiumbasen zu finden. Bislang ist über die Struktur dieser Reagenzien, außer NMR-spektroskopischer Untersuchungen und quantenchemischer Studien, nichts bekannt. Es war geplant, die experimentellen Studien gegebenenfalls durch quantenchemische Untersuchungen zu unterstützen.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 α -(Phenylthio)benzylithium

Studien zur Struktur, Reaktivität und zu stereochemischen Aspekten (-)-Sparteinkoordinierter Lithiumorganyle wurden am Beispiel der Benzylithiumverbindung α -(Phenylthio)benzylithium (**12**) durchgeführt. Dabei versuchte man, gerade durch die Kenntnisse der Festkörperstruktur, Rückschlüsse auf die Reaktivität zu ziehen und die *intermolekulare Einführung einer stereochemischen Information durch ein chirales Auxiliar* für dieses Beispiel genauer zu untersuchen.

Vorhergehende Studien von G. Boche und Mitarbeitern^[54] hatten gezeigt, dass **12**·3THF im Molekül als monomere Verbindung vorliegt. Dies hat den Vorteil, dass Zusammenhänge zwischen der Struktur und den Stabilisierungseffekten durch das Schwefelzentrum, sowie Auswirkungen auf die Reaktivität, gut zu erkennen sind, da keine weiteren Faktoren, wie eine komplexe Festkörperstruktur, deren Auswertungen erschweren. Aufgrund dieser einfachen Molekülstruktur wurden bereits intensive NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung und im Festkörper für α -(Phenylthio)benzylithium (**12**) mit verschiedenen koordinierenden Zusätzen durchgeführt. Diese Untersuchungen richteten ihr Hauptaugenmerk zum einen auf die Konfiguration des metallierten Kohlenstoffzentrums (planar oder pyramidal) und zum anderen auf die Koordinationssphäre des Metalls bzw. Bindungsverhältnisse zwischen dem Kohlenstoff- und Lithiumzentrum [Kontaktionenpaar (CIP) oder solvens-separiertes Ionenpaar (SSIP)]. Diese Studien kamen zu dem Ergebnis, dass die Benzylithiumverbindung **12** koordiniert mit THF, TMEDA, PMDTA oder (-)-Spartein in Lösung als Kontaktionenpaar (CIP) ausgebildet ist.^[55] Solvens-separierte Ionenpaare (SSIP) erhielt man erst nach Zugabe von Kronenethern.^[56] Die Konfiguration des metallierten Kohlenstoffzentrums gilt in allen mittels NMR-Spektroskopie untersuchten Strukturen [**12**·3THF, **12**·TMEDA, **12**·PMDTA, **12**·(-)-Spartein] in Lösung als deutlich pyramidal.^[55] NMR-spektroskopische Untersuchungen im Festkörper von **12**·3THF und **12**·PMDTA zeigten auch hier die Ausbildung des Li-C-Kontaktes als Kontaktionenpaar.

Erste orientierende Arbeiten von *T. Toru* und Mitarbeitern haben sich mit der enantioselektiven Deprotonierung von Benzylphenylsulfid (**11**) beschäftigt.^[57,58] Jedoch erhielten sie bei der Deprotonierung von **11** mit *n*-Butyllithium in Gegenwart eines chiralen Auxiliars in unpolaren Lösungsmitteln nur sehr schlechte Ausbeuten (12 %), wobei das Enantiomerenverhältnis stark von dem chiralen Liganden abhängig war. Bisoxazolin-Derivate induzierten eine hohe Stereoselektivität, während das klassische chirale Auxiliar (–)-Spartein nur zu Produkten mit mäßigen Enantiomerenverhältnissen führte (e. r. = 44:56). Die Ausbeuten und die Stereoselektivitäten konnten durch den Einbau koordinierender Henkel [z. B. in α -(Pyridylthio)benzylithium] oder durch Darstellung der Lithiumverbindung mittels einer Transmetallierung erhöht werden.

T. Toru und Mitarbeiter zeigten, dass die Reaktion von α -(Phenylthio)benzylithium in Gegenwart von Bisoxazolin-Derivaten nach einem dynamisch kinetischen Racematspaltungsmechanismus abläuft, d. h. die reaktive Spezies (Komplex aus Lithiumalkyl und Bisoxazolin-Derivat) wird bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen nachgebildet. Die enantioselektive Reaktion von α -(Pyridylthio)benzylithium zu den entsprechenden Produkten erfolgte nach Einstellung eines thermodynamisch kontrollierten Gleichgewichtes mit anschließender Reaktion bei tiefen Temperaturen, bei denen die Umwandlung der diastereomeren Komplexe eingefroren ist. Für die im Rahmen dieser Arbeit studierten Systeme sind prinzipiell beide Reaktionsmechanismen möglich.

Im Folgenden werden die Studien zur Struktur und Stabilität von (–)-Sparteinkoordiniertem α -(Phenylthio)benzylithium, sowie die Vorarbeiten, in Form von Untersuchungen zur Metallierung von Benzylphenylsulfid (**11**) in Anwesenheit verschiedener achiraler, koordinierender Zusätze [THF, TMEDA und PMDTA], vorgestellt. Weiterhin wurde auch die donorbasenfreie Deprotonierung von **11** studiert, bei der man zu erstaunlichen Ergebnissen gelangte. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird besonders auf die *Koordinationssphäre* und *Bindungsverhältnisse* des Metalls, *Konfiguration* und *Stabilisierung* der negativen Ladung am „carbanionischen“ Zentrum und, neben weiteren strukturellen Besonderheiten, auf die *Reaktivität* dieser Verbindungen eingegangen.

4.1.1 α -(Phenylthio)benzylithium-3THF

Bereits 1991 veröffentlichten *G. Boche* und Mitarbeiter, im Rahmen ihrer Arbeiten zu Festkörperstrukturen von Benzylithiumverbindungen, die Molekülstruktur von α -(Phenylthio)benzylithium-3THF (**12**·3THF).^[54] Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von Benzylphenylsulfid (**11**), gelöst in THF und *n*-Hexan (1:2), mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten *n*-Butyllithium bei 0 °C. Es bildeten sich nach wenigen Stunden bei -6 °C Einkristalle, welche einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnten.

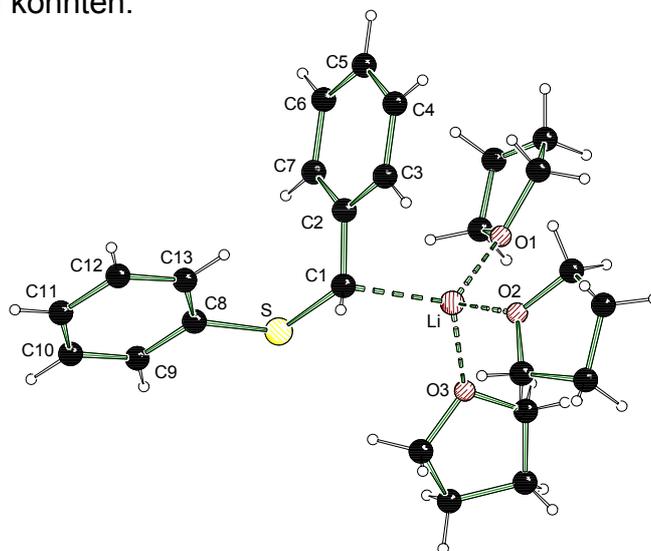


Abbildung 22: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **12**·3THF, von *G. Boche* und Mitarbeitern im Kristall; *Schaka*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Li(1)-C(1) = 2.21(2), C(1)-S(1) = 1.76(1), C(8)-S = 1.771(9), C(1)-C(2) = 1.44(1), S-C(1)-H(1) = 98(6), C(2)-C(1)-H(1) = 123(7).

Die Lithiumverbindung **12**·3THF kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ aus [Gitterkonstanten: $a = 9.106(2)$, $b = 9.394(2)$, $c = 2.8743(6)$, $\beta = 93.13(2)$; R -Wert: $R = 0.113$]. Alle Wasserstoffatome außer H(1) befinden sich auf berechneten Positionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren. Allerdings sind sowohl die R -Werte als auch die Standardabweichungen deutlich „schlechter“, als sie für eine gute Struktur zu erwarten sind. Daher sollte eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht überinterpretiert werden.

In der monomeren Molekülstruktur wird das Lithiumzentrum von drei Molekülen THF und dem Benzyl-Kohlenstoffatom annähernd tetraedrisch umgeben, wobei das

Lithiumatom nur Kontakte zum C(1) und zu den drei Sauerstoffzentren aufweist. Die Bindungslängen zum *ipso*- und zum *ortho*-Kohlenstoffzentrum liegen außerhalb des C-Li-Bindungsbereiches.^[60]

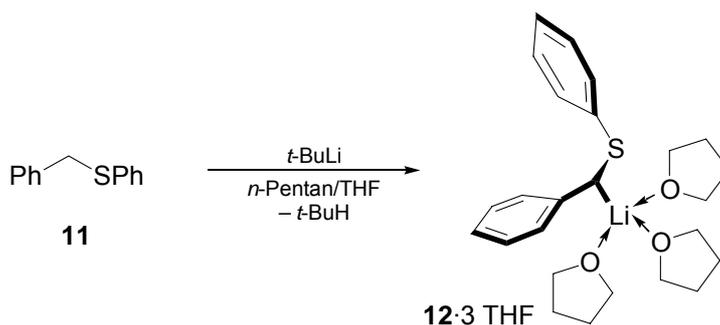
Die Konfiguration am metallierten Kohlenstoffzentrum C(1) wird als deutlich pyramidal, mit einer Summe der Abbiegungen von 56° [C(7)-C(2)-C(1)-H(1) = 41(8)°, C(7)-C(2)-C(1)-S = 165.3(7)°]³, beschrieben. Die Winkelsumme an C(1) beträgt 340.5° [C(2)-C(1)-H(1) = 122.6°, S-C(1)-H(1) = 98.1°, S-C(1)-C(2) = 119.8°].

Des Weiteren fällt eine deutliche Verkürzung der C(1)-S-Bindung [1.76(1) Å] und eine dagegen sehr geringe Verlängerung der C(8)-S-Bindung [1.771(9) Å] auf. Die C(8)-S-Bindung wurde länger erwartet, da das freie Elektronenpaar an C(1) und die C(8)-S-Bindung eine günstige antiperiplanare Stellung für eine Stabilisierung der negativen Partialladung durch ein $\sigma^*_{\text{C-S}}$ -Orbital einnehmen [Li(1)-C(1)-S-C(8) = -174.8(6)°]. In der Literatur wird ein anionstabilisierender Effekt von Schwefelsubstituenten hauptsächlich auf die Möglichkeit der hohen Polarisierbarkeit und negative Hyperkonjugation zurückgeführt.^[13,61,62]

Weiterhin wurden von *S. Schade* und *G. Boche* umfangreiche NMR-Studien zur Struktur der Benzylolithiumverbindung **12**·3THF und anderer, verschieden koordinierter Benzylolithiumverbindungen, in Lösung durchgeführt. Dabei konnte mittels der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten im ^{13}C -NMR-Spektrum Rückschlüsse auf die Anordnung der Substituenten am „carbanionischen“ Zentrum in Lösung gezogen werden. Für **12**·3THF fanden *G. Boche* und Mitarbeiter eine Kopplungskonstante von 149 Hz,^[63] welche auf ein pyramidal ausgebildetes Kohlenstoffzentrum (165-170 Hz entspricht einem planaren Kohlenstoffzentren) auch in Lösung hinweist. Durch ^1H , ^6Li -HOESY Spektroskopie konnte außerdem gezeigt werden, dass die Benzylolithiumverbindung **12**·3THF in Lösung als Kontaktionenpaar (CIP), analog zur Festkörperstruktur, vorliegt.^[55] Mittels Festkörper NMR-Spektroskopie wurde die Molekülstruktur, insbesondere im Hinblick auf die Ausbildung eines Kontaktionenpaares, bestätigt.^[64] *G. Boche* und Mitarbeiter ziehen aus dieser Pyramidalität Schlussfolgerungen auf einen potentiellen stereochemischen Verlauf am „carbanionischen“ Zentrum. Bei einer stärkeren Pyramidalität wurde ein Reaktionsverlauf überwiegend unter Retention beobachtet.^[54]

³ Summe aus den Differenzen der angegebenen Torsionswinkel zu 0 oder 180°.

Im Rahmen dieser Arbeit zu α -schwefelsubstituierten Lithiumalkylen wurde die Molekülstruktur von **12**·3THF im Kristall erneut untersucht. Die Darstellung erfolgte, im Gegensatz zu *G. Boche* und Mitarbeitern, mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan in einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Pentan/THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Noch während des Auftauens der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erhielt man gelbliche, nadelförmige Kristalle, von denen man eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse anfertigen konnte. Die Lösung mit den gelblichen Kristallen verfärbte sich nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur grün.



Schema 22

Die Benzyllithiumverbindung **12**·3THF kristallisierte aus einer Mischung aus *n*-Pentan/THF als monomere Verbindung, bei der das Lithiumzentrum von drei Molekülen THF und dem α -Kohlenstoffzentrum koordiniert wird (*Abbildung 23*). Die asymmetrische Einheit enthält ein monomeres Molekül **12**·3THF.

Das Lithiumzentrum weist nur Kontakte zum C(1) und den drei Sauerstoffatomen auf, während die Bindungslängen zum *ipso*- und zum *ortho*-Kohlenstoffzentrum außerhalb des C-Li-Bindungsbereiches liegen.^[60] Die Verbindung **12**·3THF kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ aus, H(1) wurde frei verfeinert (im Unterschied zu der von *G. Boche* und Mitarbeitern bestimmten Molekülstruktur, welche im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ auskristallisierte). Die Daten der Neubestimmten Molekülstruktur **12**·3THF waren von wesentlich besserer Qualität, so dass nun Bindungslängen, -winkel und die Konfiguration des metallierten Kohlenstoffzentrums erneut kritisch untersucht und verglichen werden konnten.

Abbildung 23 gibt die Molekülstruktur der Verbindung **12**·3THF im Kristall wieder, Tabelle 6 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

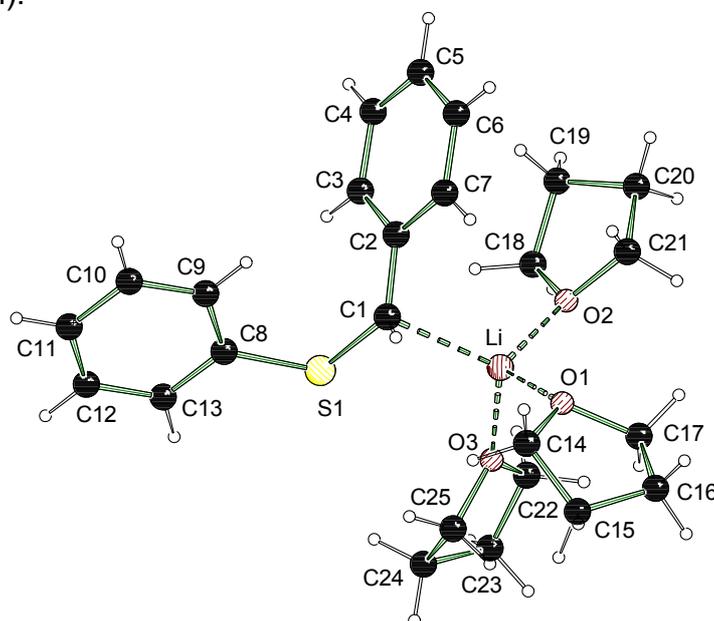


Abbildung 23: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **12**·3THF im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Li 2.254(6), C(1)-C(2) 1.437(4), C(1)-S(1) 1.733(3), C(8)-S(1) 1.776(3), C(2)-C(7) 1.414(4), C(2)-C(3) 1.414(4), C(3)-C(4) 1.395(4), C(4)-C(5) 1.381(5), C(5)-C(6) 1.383(5), C(6)-C(7) 1.391(4), C(1)-S(1)-C(8) 109.86(14), S(1)-C(1)-Li 100.53(19), C(2)-C(1)-Li 105.0(2).

Tabelle 6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **12**·3THF:

Strukturbezeichnung	12 ·3THF
Summenformel	C ₂₅ H ₃₅ LiO ₃ S
Molmasse	422.53 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9.295(6) Å <i>b</i> = 15.104(7) Å <i>c</i> = 16.866(16) Å
Zellvolumen	2368(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
Berechnete Dichte	1.185 g·cm ⁻³

Absorptionskoeffizient	0.159 mm ⁻¹
F(000)	912
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.10 mm ³
Meßbereich 2 θ	4.84 bis 50.00°
Meßbereich	-10 \leq h \leq 11 -14 \leq k \leq 17 -20 \leq l \leq 20
Anzahl der gemessenen Reflexe	12809
Unabhängige Reflexe	4146 [$R_{\text{int}} = 0.0603$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4146 / 0 / 275
Goodness-of-fit an F^2	1.014
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0419$, $wR2 = 0.0862$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0628$, $wR2 = 0.0917$
Absoluter Strukturparameter	-0.02(9)
Restelektronendichte	0.349 und -0.210 e \cdot Å ⁻³

Die C(1)-S(1)- und die C(8)-S(1)-Bindungen [C(1)-S 1.733(3) und C(8)-S 1.776(3) Å] sind im Vergleich zu der von *G. Boche et al.* bestimmten Molekülstruktur [C(1)-S 1.76(1) und C(8)-S 1.771(9) Å] leicht verkürzt bzw. verlängert. Entscheidend ist aber ein Vergleich der Bindungslängen der lithiierten Verbindung **12**·3THF mit der unmetallierten Verbindung **11** (*Abbildung 24*), um Aussagen über die Stabilisierungseffekte des Heteroatoms Schwefel auf das metallierte Kohlenstoffzentrum treffen zu können.

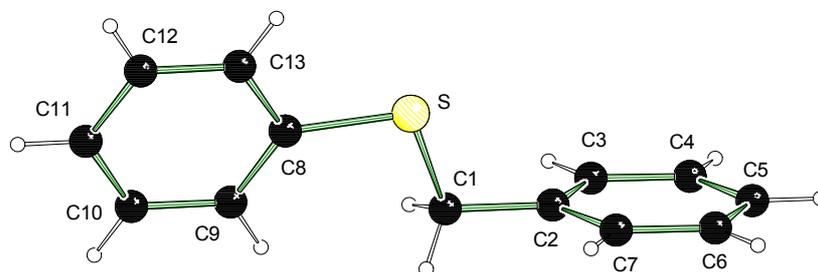


Abbildung 24: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **11** im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: S-C(8) 1.7637(17), S-C(1) 1.8121(18), C(1)-C(2) 1.501(2), C(2)-C(3) 1.389(2), C(2)-C(7) 1.393(2), C(3)-C(4) 1.380(3), C(4)-C(5) 1.383(3), C(5)-C(6) 1.382(3), C(6)-C(7) 1.383(3), C(8)-S-C(1) 103.79(8), C(7)-C(2)-C(1) 120.25(15), C(2)-C(1)-S 108.93(11).

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **11**.

Strukturbezeichnung	11
Summenformel	C ₁₃ H ₁₂ S
Molmasse	200.29 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.225(2) Å <i>b</i> = 15.660(3) Å <i>β</i> = 94.37(3)° <i>c</i> = 5.5545(11) Å
Zellvolumen	1060.3(4) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
Berechnete Dichte	1.255 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.260 mm ⁻¹
F(000)	424
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.20 mm ³
Meßbereich 2θ	2.60 bis 26.00°
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -6 ≤ <i>l</i> ≤ 6
gemessene Reflexe	10020
Umabhängige Reflexe	2076 [<i>R</i> _{int} = 0.0668]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	2076 / 0 / 135
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.025
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0398, <i>wR</i> 2 = 0.1011
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0505, <i>wR</i> 2 = 0.1059
Restelektronendichte	0.237 und -0.261 e·Å ⁻³

Durch einen Vergleich der Bindungslängen der Benzylithiumverbindung **12**·3THF und der unmetallierten Verbindung **11** erkennt man eine deutliche Verkürzung der C(1)-S(1)-Bindung [von 1.8121(18) auf 1.733(3) Å] und eine leichte Verlängerung der C(8)-S(1)-Bindung [von 1.7637(17) auf 1.776(3) Å]. Das freie Elektronenpaar an C(1) und die C(8)-S(1)-Bindung nehmen eine zueinander antiperiplanare Stellung ein, wie sie für eine Stabilisierung der negativen Partialladung durch ein σ*_{C-S}-Orbital zu erwarten ist [Li(1)-C(1)-S(1)-C(8) = 171.7°]. Diese Faktoren sprechen für eine

Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch *negative Hyperkonjugation*, bedingt durch das Heteroatom Schwefel.

Tabelle 8: Vergleich der Benzylolithiumstrukturen **12**·3THF von *G. Boche* und Mitarbeitern und der Neubestimmten Struktur mit der unmetallierten Verbindung **11**.

	12 ·3THF (<i>G. Boche</i> et al.)	12 ·3THF (neubestimmte Struktur)	Edukt 11
S-C _{Carbanion} -Bindung	1.76(1) Å	1.733(3) Å	1.8121(18) Å
S-C _{ipso} -Bindung	1.771(9) Å	1.776(3) Å	1.7637(17) Å
C _{Carbanion} -C _{ipso} -Bindung	1.44(1) Å	1.437(4) Å	1.501(2) Å
C _{ipso} -C _{ortho} -Bindung	----	1.414(4) Å	1.382(3)/1.393(2) Å
Winkelsumme am carbanionischen Zentrum	340.5°	352.8°	325.4°

Als Folge der negativen Hyperkonjugation diskutieren *G. Boche* und Mitarbeiter eine deutlich pyramidale Konfiguration des benzyllischen Kohlenstoffzentrums. In der neu bestimmten Molekülstruktur kann diese deutlich pyramidale Konfiguration nicht bestätigt werden. Die Summe der Abbiegung beträgt nur 32.3° (im Vergleich zu 56°), so dass das Kohlenstoffzentrum eine höchstens leicht pyramidale Konfiguration einnimmt [C(7)-C(2)-C(1)-H(1) = 24.5°, C(7)-C(2)-C(1)-S(1) = 172.2°]. Die Winkelsumme an C(1) beträgt 352.8°⁴ im Vergleich zu 340.5° in der Benzylolithiumstruktur **12**·3THF von *G. Boche* und Mitarbeitern. In der unmetallierten Verbindung **11** beträgt die vergleichbare Winkelsumme 325.4°, so dass bei beiden Festkörperstrukturen eine deutliche Tendenz in Richtung eines planaren „carbanionischen“ Zentrums zu erkennen ist.

Zusätzlich kann man eine Verkürzung der C_{Carbanionen}-C_{ipso}-Bindung von 1.501(2) auf 1.437(4) Å und eine Verlängerung der C_{ipso}-C_{ortho}-Bindungen von 1.389(2)/1.393(2) auf 1.414(4) Å beobachten. Dies spricht für eine zusätzliche Stabilisierung der negativen Partialladung durch den Phenylsubstituenten, die C_{Carbanion}-C_{ipso}-Bindung nimmt einen verstärkten Doppelbindungscharakter (C-C-Doppelbindung = 1.39 Å)^[65]

⁴ C(2)-C(1)-H(1) = 118.1°, S(1)-C(1)-H(1) = 111.8°, S(1)-C(1)-C(2) = 122.9°

an und wird verkürzt, während die restlichen beiden Bindungen am *ipso*-Kohlenstoffzentrum leicht verlängert sind, was durch *Mesomeriestabilisierung* der negativen Partialladung über die Benzyleinheit erklärt werden kann (*Kapitel 2.1.4*).

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum sowohl durch negative Hyperkonjugation als auch durch Mesomeriestabilisierung erfolgt.

Eine Interpretation der Auswirkungen der Pyramidalität auf den stereochemischen Verlauf von Reaktionen mit dieser Benzylolithiumverbindung, wie sie von *G. Boche* und Mitarbeitern geführt wird,^[55] ist mit Vorsicht zu betrachten, da gerade die Position des Wasserstoffatoms am „unsichersten“ ist und andere Effekte, z. B. die sterische Abschirmung des „carbanionischen“ Zentrums, einen größeren Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben dürften.

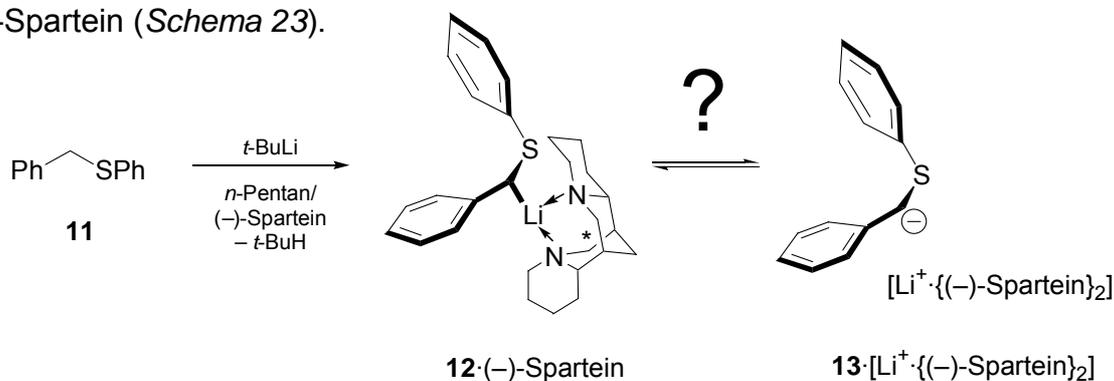
4.1.2 α -(Phenylthio)benzylolithium-TMEDA

Moderne NMR-spektroskopische Untersuchungen haben sich intensiv mit dem Auftreten von Kontaktionenpaaren (CIP) oder solvens-separierten Ionepaaren (SSIP) bei Benzylolithiumverbindungen beschäftigt,^[55,64] da aus diesen Informationen versucht wird, Unterschiede in den Reaktivitäten abzuleiten. Metallkationen, welche von einem individuellen Lösungsmittelkäfig umgeben sind, zeigen eine andere Reaktivität als solche, die Kontakt zu einem „carbanionischen“ Zentrum aufweisen.^[66] Gleichzeitig wird das anionische Zentrum bei einem SSIP weniger als in einem CIP abgeschirmt, so dass dieses eine höhere Reaktivität haben sollte.

Intensive ^1H , ^6Li -HOESY NMR-Spektroskopie-Experimente zu den Bindungsverhältnissen von α -(Phenylthio)benzylolithiumverbindungen in Abhängigkeit von koordinierenden Zusätzen in Lösung haben gezeigt, dass die Benzylolithiumverbindung **12**-TMEDA als Kontaktionenpaar (CIP) vorliegt.^[55] Die Anordnung der Substituenten am metallierten Kohlenstoffzentrums gilt als pyramidal ($^1J_{\text{CH}} = 148 \text{ Hz}$).

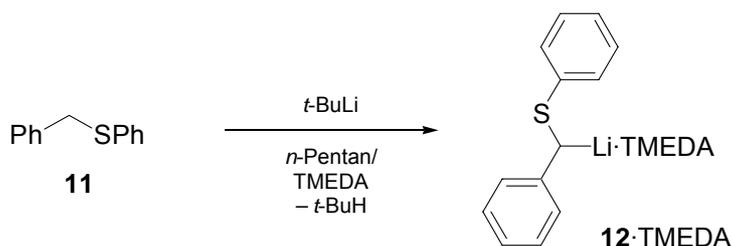
Untersuchungen zur Festkörperstruktur **12**·TMEDA, die im Folgenden vorgestellt werden, sollten speziell zu den Fragen *Bindungsverhältnisse* (CIP versus SSIP), *Konfiguration* (pyramidal oder planar) und *Stabilisierung* der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum Auskunft geben.

Dies sind wichtige Aspekte, wenn mit dem „carbanionischen“ Zentrum eine definierte stereochemische Information verknüpft werden soll, denn diese geht durch eine Ablösung des Metalls, Ausbildung eines SSIP, verloren. Ob das metallierte Zentrum pyramidal oder planar ist, kann Konsequenzen für den stereochemischen Verlauf (Retention oder Inversion) haben. Daher waren die im Folgenden vorgestellten Studien wichtige Voruntersuchungen zur Einführung einer definierten stereochemischen Information mit Hilfe des ebenfalls zweizähligen chiralen Amins (–)-Sparteinein (*Schema 23*).



Schema 23

Zur Darstellung der Benzyllithiumverbindung **12**·TMEDA wurde Benzylphenylsulfid (**11**) in *n*-Pentan und vier Stoffmengenäquivalenten TMEDA gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf –78 °C gekühlt und mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Die Metallierung wurde unter Lichtausschluss durchgeführt, da man bereits in Vorexperimenten einen Einfluss von Licht auf die Reaktion bemerkt hatte. An Tageslicht erhielt man unter den obigen Bedingungen ein braunes Öl, während sich im Dunkeln hellgelbe Kristalle bildeten.



Schema 24

Nach ca. zwei Stunden bei Raumtemperatur erhielt man hellgelbe, nadelförmige Kristalle, die man einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterziehen konnte. *Abbildung 25* gibt die Molekülstruktur der Verbindung **12**·TMEDA im Kristall wieder, *Tabelle 9* enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

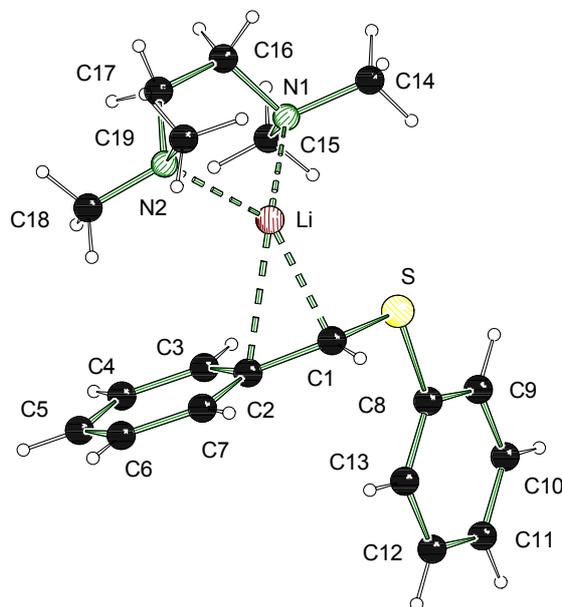


Abbildung 25: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **12**·TMEDA im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-C(2) 1.447(4), C(1)-S 1.736(3), C(1)-Li 2.177(7), C(2)-Li 2.496(7), C(2)-C(3) 1.412(4), C(3)-C(4) 1.393(5), C(4)-C(5) 1.390(5), C(5)-C(6) 1.384(5), C(6)-C(7) 1.370(5), C(2)-C(7) 1.422(4), C(2)-Li 2.496(7), C(8)-S 1.782(3), Li-N(2) 2.068(7), Li-N(1) 2.071(6), C(2)-C(1)-S 122.9(2), C(2)-C(1)-Li 84.5(3), S-C(1)-Li 93.0(2).

Die Benzyllithiumverbindung **12**·TMEDA kristallisierte aus *n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül **12**·TMEDA.

Das Lithiumzentrum bildet in der monomeren Molekülstruktur vier Kontakte aus, zwei Li-N-Kontakte zu den Stickstoffzentren eines Moleküls TMEDA und ein Li-C-Kontakt zum metallierten Kohlenstoffzentrum C(1) von Benzylphenylsulfid. Es wird weiterhin ein Kontakt zu dem *ipso*-Kohlenstoffzentrum [C(2)-Li 2.496(7) Å] gefunden. Die Abstände vom Lithiumzentrum zu den *ortho*-Kohlenstoffzentren liegen außerhalb des C-Li-Bindungsbereiches.^[60]

Tabelle 9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **12**·TMEDA.

Strukturbezeichnung	12 ·TMEDA	
Summenformel	C ₁₉ H ₂₇ LiN ₂ S	
Molmasse	322.43 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a = 11.399(2) Å	
	b = 13.892(4) Å	β = 91.36(3)°
	c = 12.430(3) Å	
Zellvolumen	1967.8(8) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	
Berechnete Dichte	1.088 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.164 mm ⁻¹	
F(000)	696	
Kristallgröße	0.20 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Meßbereich 2θ	4.40 bis 50.00°	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13	
	-16 ≤ k ≤ 16	
	-14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	10354	
Unabhängige Reflexe	3452 [R _{int} = 0.0648]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3452 / 0 / 216	
Goodness-of-fit an F ²	1.059	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0683, wR2 = 0.1809	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0958, wR2 = 0.1959	
Restelektronendichte	0.781 und -0.722 e·Å ⁻³	

Durch einen Vergleich der Bindungslängen der Benzylithiumverbindung **12**·TMEDA und der unmetallierten Verbindung **11** erkennt man eine deutliche Verkürzung der C(1)-S(1)-Bindung [von 1.8121(18) auf 1.736(3) Å] und eine leichte Verlängerung der C(8)-S(1)-Bindung [von 1.7637(17) auf 1.782(3) Å]. Das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffzentrum C(1) und die C(8)-S(1)-Bindung nehmen eine zueinander antiperiplanare Stellung ein, wie sie für eine Stabilisierung der negativen Partialladung über ein σ^{*}_{C-S}-Orbital zu erwarten ist [Torsionswinkel: Li(1)-C(1)-S(1)-

$C(8) = 153.2^\circ$]. Diese Faktoren sprechen für eine Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch *negative Hyperkonjugation* über das Heteroatom Schwefel.

Zur Visualisierung des höchst besetzten Molekülorbitals (HOMO) des Systems **12**·TMEDA wurde eine Single-Point Berechnung mit der Methode HF/6-31+G(d) auf die Molekülstruktur im Kristall durchgeführt (*Abbildung 26*).

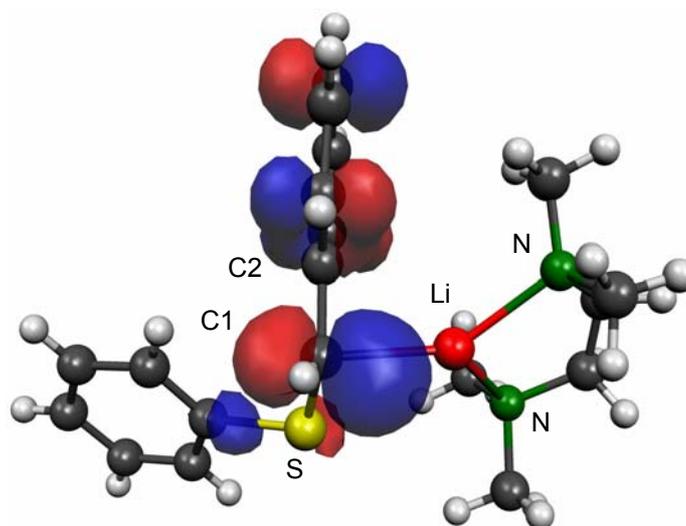


Abbildung 26: B3LYP/6-31+G(d)-optimierte Struktur und Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) der monomeren Verbindung **12**·TMEDA; *Molekel-Darstellung*.^[67]

Bei dieser Ansicht erkennt man, dass die Li-C-Verbindungsachse nicht mit der zentralen Achse der am metallierten Kohlenstoffzentrum befindlichen Orbitallappen zusammenfällt. Dies bedeutet, dass der angegebene Torsionswinkel von 153.2° nicht die exakte Anordnung der negativen Hyperkonjugation widerspiegelt. Der „tatsächliche“ Torsionswinkel, aufgespannt aus der zentralen Achse, $C_{\text{Carbanion}}-C_{\text{ipso}}$ -Bindung und $C_{\text{ipso}}-C_{\text{ortho}}$ -Bindung, sollte damit deutlich stärker in Richtung 180° liegen.

Das metallierte Kohlenstoffzentrum C(1) besitzt eine leicht pyramidale Konfiguration, analog zur THF-substituierten Benzyllithiumstruktur **12**·3THF. Die Summe der Winkel am „carbanionischen“ Zentrum beträgt 353.9° ⁵, so dass eine deutliche Tendenz zu

⁵ $C(2)-C(1)-H(1) = 117.5$, $S(1)-C(1)-H(1) = 113.5$, $S(1)-C(1)-C(2) = 122.9$

einem planaren „carbanionischen“ Zentrum zu erkennen ist (vergleichbare Winkelsumme in der unmetallierten Verbindung beträgt 325.4°).

Zusätzlich kann man eine Verkürzung der $C_{\text{Carbanion}}-C_{\text{ipso}}$ -Bindung von $1.501(2)$ auf $1.447(4)$ Å und eine Verlängerung der restlichen Bindungen am *ipso*-Kohlenstoffzentrum von $1.389(2)/1.393(2)$ auf $1.412(4)/1.422(4)$ Å beobachten. Dies zeigt eine zusätzliche *Mesomeriestabilisierung* der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum über den benachbarten Phenylsubstituenten.

Die Längen der Li-C-Kontakte von C(1)-Li $2.177(7)$ Å und C(2)-Li $2.496(7)$ Å bestätigen die Ausbildung eines Kontaktionenpaares, wie es bereits durch Festkörper-NMR-Studien vorhergesagt wurde. Die Anordnung der Substituenten am „carbanionischen“ Zentrum im Festkörper konnte als leicht pyramidal ermittelt werden, während sie in der Literatur (in Lösung) als deutlich pyramidal beschrieben wird.^[55]

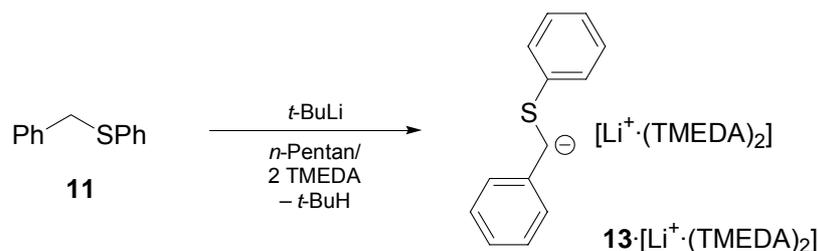
Man konnte beobachten, dass sich die Kristalle von **12**·TMEDA in Lösung nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur an Tageslicht umwandelten und sich ein braunes Öl abschied. Nach insgesamt 10 Stunden erhielt man dann einen braungefärbten Feststoff (*Abbildung 27*).



Abbildung 27: **12**·TMEDA a) gelbe Kristalle gebildet ohne Lichteinwirkung (links) b) anschließende Bildung eines braunen Öls unter Lichteinwirkung (rechts).

Um diesen Vorgang genauer studieren und interpretieren zu können, wurde versucht, diese braun gefärbten Kristalle gezielt darzustellen und zu charakterisieren. Dazu wurde ebenfalls Benzylphenylsulfid (**11**) in *n*-Pentan und vier Stoffmengenäquivalenten TMEDA gelöst und bei -78°C mit 1.2 Stoffmengen-

äquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Allerdings wurde diesmal auf ausreichend Licht geachtet. Man erhielt zunächst die hellgelben Kristalle, die sich unter Lichteinfluss zu einem braunen Öl umwandelten und aus dem nach ca. 10 Stunden braune Kristalle isoliert werden konnten. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der braun gefärbten Kristalle zeigte eine Anordnung, bei der das Lithiumzentrum vom „carbanionischen“ Zentrum abgelöst ist und von zwei Molekülen TMEDA koordiniert wird.



Schema 25

Abbildung 28 gibt die Molekülstruktur der Verbindung (**13**·[Li⁺·(TMEDA)₂]) im Kristall wieder, Tabelle 10 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

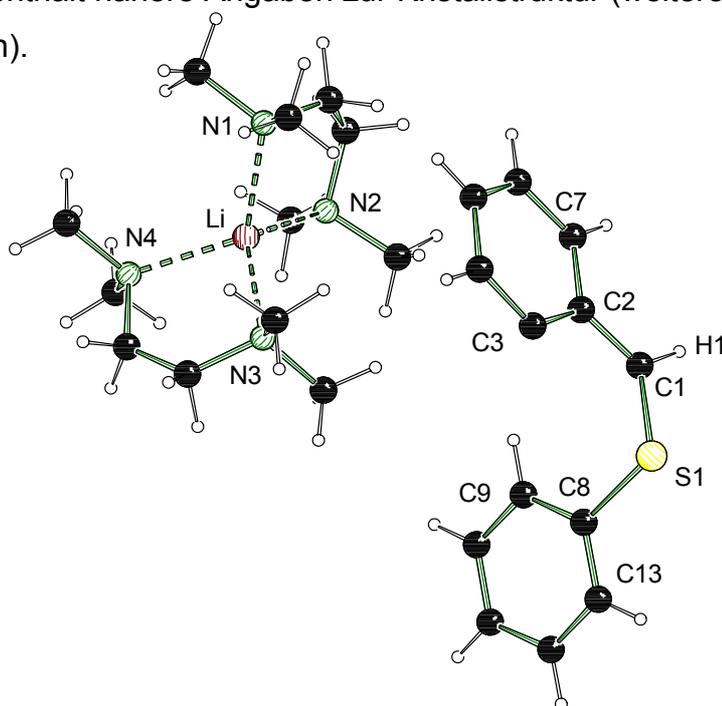


Abbildung 28: Ausschnitt aus der fehlgeordneten Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **13**·[Li⁺·(TMEDA)₂] im Kristall [Position von H(3) nimmt das fehlgeordnete Kohlenstoffatom C(1) ein, vgl. *Abbildung 29*]; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(8)-S(1) 1.813(4), C(8)-S(2) 1.833(5), C(1A)-S(1) 1.721(7), C(1B)-S(2) 1.745(11), Li-N(1) 2.095(6), Li-N(2) 2.101(6), Li-N(4) 2.115(6), Li-N(3) 2.117(5), C(2)-C(1A)-S(1) 129.9(5).

Tabelle 10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung $13 \cdot [\text{Li}^+ \cdot (\text{TMEDA})_2]$.

Strukturbezeichnung	$13 \cdot [\text{Li}^+ \cdot (\text{TMEDA})_2]$
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{LiN}_4\text{S}$
Molmasse	$437.63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zelldimensionen	$a = 9.5623(8) \text{ Å}$ $b = 15.9613(13) \text{ Å}$ $c = 17.7650(15) \text{ Å}$
Zellvolumen	$2711.4(4) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$1.072 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.137 mm^{-1}
F(000)	956
Kristallgröße	$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Meßbereich 2θ	3.44 bis 50.00°
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 11$ $-18 \leq k \leq 18$ $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	33025
Unabhängige Reflexe	4773 [$R_{\text{int}} = 0.0504$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4773 / 0 / 306
Goodness-of-fit an F^2	1.061
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0817$, $wR2 = 0.2067$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0911$, $wR2 = 0.2153$
Absoluter Strukturparameter	0.03(16)
Restelektronendichte	0.276 und $-0.228 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Die Benzyl lithiumverbindung $13 \cdot [\text{Li}^+ \cdot (\text{TMEDA})_2]$ kristallisierte aus *n*-Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $13 \cdot [\text{Li}^+ \cdot (\text{TMEDA})_2]$.

Das Lithiumzentrum ist vom „carbanionischen“ Zentrum abgelöst und wird von vier Stickstoffatomen der beiden Moleküle TMEDA koordiniert. Auf eine weitere Diskussion bezüglich der Bindungslängen und -winkel muss aufgrund einer

Fehlordnung an dieser Stelle verzichtet werden. Bei der Verfeinerung der Molekülstruktur zeigte sich, dass die anionische Benzyleinheit fehlgeordnet ist. Die Fehlordnung ergibt sich aus der Überlagerung zweier Molekülstrukturen, die durch eine Rotation der Benzyleinheit um 180° ineinander überführbar sind. Aus den erhaltenen experimentellen Daten ließ sich nicht entscheiden, ob diese Fehlordnung aus einem Zwillings- bzw. Mehrlingskristall resultiert oder ob sich die Moleküle statistisch verteilt im Kristall anordnen. Die Atomlagen der beiden möglichen Kristallstrukturen wurden mit einem Splitmodell (Besetzungsverhältnis von 0.4 zu 0.6) verfeinert. *Abbildung 29* zeigt die Molekülstruktur von $\mathbf{13} \cdot [\text{Li}^+ \cdot (\text{TMEDA})_2]$, in der die zwei konformeren Anordnungen der „Schwefel-Benzylkohlenstoff-Brücke“ zu sehen sind [Konformer 1: S(1A) und C(1A), Konformer 2: C(1B) und S(1B)].

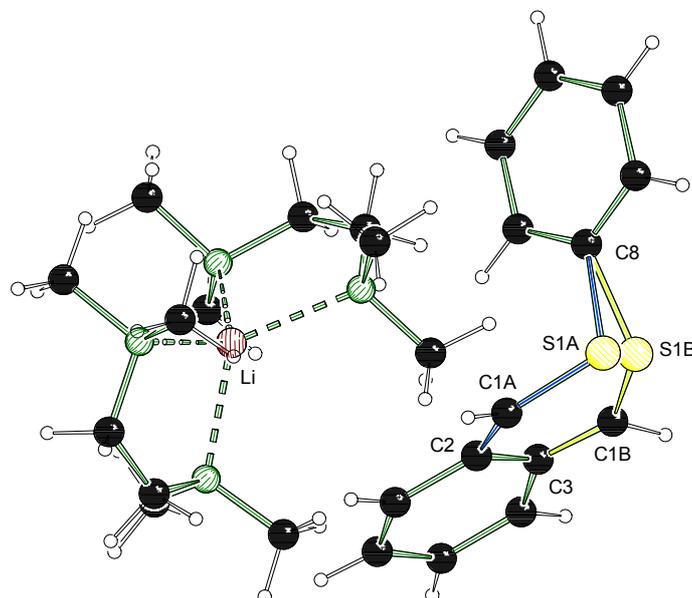


Abbildung 29: Molekülstruktur der Verbindung $\mathbf{13} \cdot [\text{Li}^+ \cdot (\text{TMEDA})_2]$ im Kristall; Fehlordnung blau bzw. gelb dargestellt; *Schakal*-Darstellung.^[59]

Neben den strukturellen Untersuchungen wurde versucht, gezielt Einfluss auf diesen Prozess der Metallablösung vom „carbanionischen“ Zentrum zu nehmen. Dazu wurde z. B. innerhalb eines Gefäßes nur ein Teil des Reaktionsansatzes dem Licht ausgesetzt. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich die Kristalle, welche dem Licht ausgesetzt waren, sehr schnell braun verfärbten und umwandelten, während die anderen sich erst wesentlich später umwandelten. Weiterhin zeigten Experimente, in denen die Äquivalentmenge an TMEDA variiert wurde, dass diese keinen entscheidenden Einfluss auf den Prozess der Metallablösung hatte. Lediglich

isolierte Kristalle behielten auch bei Tageslicht ihre Konsistenz und wandelten sich nicht um. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das Ablösen des Metalls vom „carbanionischen“ Zentrum nur an Tageslicht und in Anwesenheit von ausreichend Solvens erfolgte.

NMR-spektroskopische Untersuchungen von $\mathbf{13} \cdot [\text{Li}^+ \cdot (\text{TMEDA})_2]$ konnten aufgrund der geringen Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass diese Verbindung bei den NMR-Studien von *S. Schade* und *G. Boche* nicht beobachtet wurde.^[55]

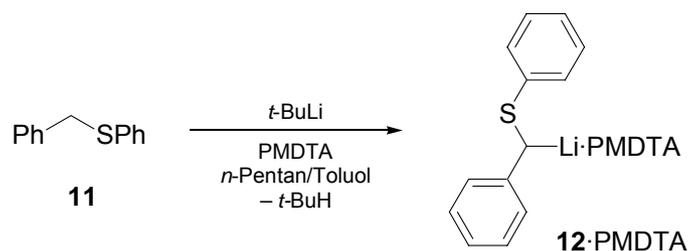
4.1.3 α -(Phenylthio)benzylithium-PMDTA

In Lösung können die räumliche Anordnung der Substituenten (planar/pyramidal) und die Bindungsverhältnisse (SSIP/CIP) am „carbanionischen“ Zentrum mittels NMR-Spektroskopie durch Interpretation der chemischen Verschiebungen bzw. ^1H , ^6Li -HOESY Experimenten unterschieden werden. Diese Methodik wurde bereits bei der Diskussion der Festkörperstrukturen von $\mathbf{12} \cdot 3\text{THF}$ und $\mathbf{12} \cdot \text{TMEDA}$ näher erläutert. Für $\mathbf{12} \cdot \text{PMDTA}$ wurde dabei ebenfalls eine pyramidale Anordnung der Substituenten am metallierten Kohlenstoffzentrums und die Bildung eines Kontaktionenpaares vorhergesagt.^[55]

In der Festkörper NMR-Spektroskopie hat sich die Quadrupol Kopplungskonstante $\chi(^7\text{Li})$ als wichtiger Parameter herausgestellt, um Bindungsverhältnisse bezüglich CIP und SSIP unterscheiden zu können. In Studien an α -(Phenylthio)benzylithium in Kombination mit PMDTA als koordinierenden Zusatz zeigte der $\chi(^7\text{Li})$ -Wert von 105 kHz deutlich das Vorhandensein eines Kontaktionenpaares (CIP).^[64] Werte von $\chi(^7\text{Li}) < 50$ kHz werden als Indiz für ein SSIP gewertet.

Zur Darstellung der Lithiumverbindung $\mathbf{12} \cdot \text{PMDTA}$ wurde Benzylphenylsulfid (**11**) in einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Pentan/Toluol (3:1) gelöst und mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten PMDTA versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -78 °C gekühlt und mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan metalliert. Die Metallierung wurde unter Lichtausschluss durchgeführt. Nach ca. zwei Stunden bei Raumtemperatur erhielt man eine gelbliche

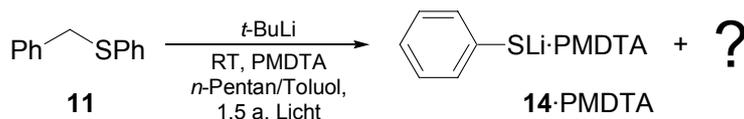
Lösung mit leicht gelben, nadelförmigen Kristallen, welche allerdings zu klein für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse waren.



Schema 26

Ließ man nun ca. 10 Stunden Tageslicht auf die Reaktionsmischung mit den Kristallen einwirken, so konnte man beobachten, dass sich sowohl die Kristalle als auch die Reaktionslösung dunkelbraun verfärbten. Nach wenigen Stunden wandelten sich die Kristalle um. Es konnte also bei der Benzylithiumverbindung **12·PMDTA** ein analoger Prozess zu **12·TMEDA** (Verfärbung und Umwandlung der Kristalle an Tageslicht) beobachtet werden. Leider gelang auch von diesen dunkelbraunen Kristallen keine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, so dass nicht geklärt werden konnte, inwieweit auch bei der Benzylithiumverbindung **12·PMDTA** eine Ablösung des Metalls vom „carbanionischen“ Zentrum, induziert durch Tageslicht, stattfindet.

Nachdem die Reaktionsmischung ca. 1.5 Jahren bei Raumtemperatur dem normalen Tageslicht ausgesetzt worden war, erhielt man farblose Kristalle in einer dunkelbraunen Lösung. Von diesen konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur im Kristall bestimmt werden. Es handelte sich bei diesen Kristallen allerdings nicht um die erwartete Benzylithiumverbindung **12·PMDTA**, sondern um das Zerfallsprodukt Lithiumthiophenolat·PMDTA (**14·PMDTA**), das auf diese Weise erstmals in kristalliner Form erhalten werden konnte.



Schema 27

Abbildung 30 gibt die Molekülstruktur der Verbindung **14**·PMDTA im Kristall wieder, Tabelle 11 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

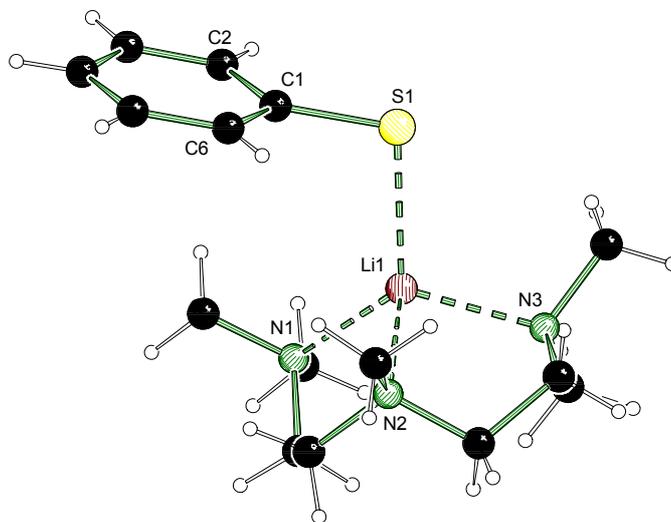


Abbildung 30: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **14**·PMDTA im Kristall; Schakal-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Molekül A: C(1)-C(6) 1.399(5), C(1)-C(2) 1.408(5), C(1)-S(1) 1.765(4), C(2)-C(3) 1.384(6), C(3)-C(4) 1.383(7), C(4)-C(5) 1.373(6), C(5)-C(6) 1.387(6), Li(1)-N(1) 2.124(6), Li(1)-N(2) 2.104(6), Li(1)-N(3) 2.124(6), Li(1)-S(1) 2.377(5), N(2)-Li(1)-N(1) 86.7(2), N(2)-Li(1)-N(3) 88.9(2), N(1)-Li(1)-N(3) 120.3(3); Molekül B: Li(2)-N(4) 2.111(6), Li(2)-N(5) 2.098(6), Li(2)-N(6) 2.118(6), Li(2)-S(2) 2.371(5), N(5)-Li(2)-N(4) 88.1(2), N(5)-Li(2)-N(6) 87.4(2), N(4)-Li(2)-N(6) 123.9(3).

Die Verbindung **14**·PMDTA kristallisierte aus einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Pentan/Toluol als monomere Verbindung im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ aus. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle (Moleküle A und B) der Verbindung **14**·PMDTA.

In der monomeren Lithiumverbindung **14**·PMDTA ist das Lithiumzentrum vierfach koordiniert, wie es typisch für die meisten Lithiumthiophenolate ist. Man findet drei Li-N-Kontakte mit Bindungslängen von 2.104(6)-2.124(6) Å (Molekül A) und 2.098(6) – 2.118(6) Å (Molekül B), wie sie auch im Allgemeinen (Li-Do-Kontakte, Do = O, N) von monomeren Lithiumthiophenolaten [1.92 (Do = O)-2.14 (Do = N) Å] und im Speziellen von monomeren PMDTA-koordinierten, organischen Lithiumchalcogenaten (2.12-2.14 Å) ausgebildet werden.^[68,69] Weiterhin findet man einen Li-S-Kontakt, dessen Länge mit 2.377(5) (Molekül A) und 2.371(5) Å (Molekül B)

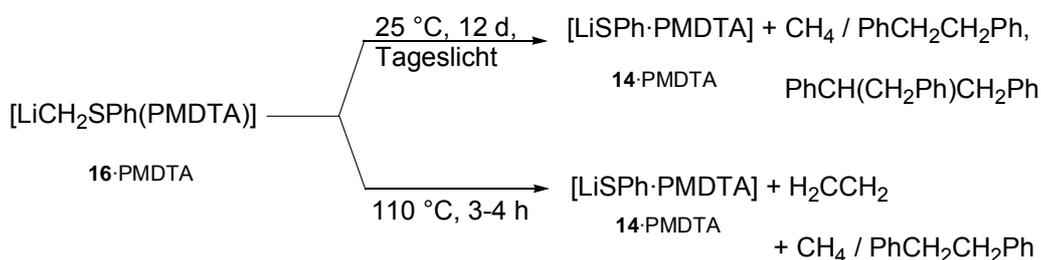
ebenfalls im Bereich der bisher gefunden Werte für monomere PMDTA-koordinierte Lithiumthiophenolate (2.37-2.41 Å) bzw. generell für monomere Lithiumthiophenolate (2.37-2.89 Å) liegt.

Tabelle 11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **14**·PMDTA.

Strukturbezeichnung	14 ·PMDTA	
Summenformel	C ₁₅ H ₂₈ LiN ₃ S	
Molmasse	289.40 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9.5448(19) Å	<i>β</i> = 100.95(3)°
	<i>b</i> = 15.684(3) Å	
	<i>c</i> = 24.410(5) Å	
Zellvolumen	3587.8(12) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 8	
Berechnete Dichte	1.072 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.175 mm ⁻¹	
F(000)	1264	
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Meßbereich 2θ	5.06 bis 50.00°	
Meßbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	
	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	
	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 28	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30629	
Unabhängige Reflexe	6276 [<i>R</i> _{int} = 0.0563]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	6276 / 0 / 371	
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.073	
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0868, <i>wR</i> 2 = 0.2823	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1026, <i>wR</i> 2 = 0.3042	
Restelektronendichte	1.206 und -0.453 e·Å ⁻³	

Für Anwendungen wie CVD sind monomere Metallverbindungen wie z. B. organosubstituierte Lithiumthiophenolate gesuchte Verbindungen. Beim Studium der Literatur fällt auf, dass bisher nur monomere Lithiumthiophenolate mit sterisch anspruchsvollen Organosubstituenten erhalten werden konnten. Dies führte zu der Aussage, dass unsubstituiertes organisches Lithiumthiophenolat nicht als monomeres Molekül darzustellen sei.^[68,69] Das Gegenteil konnte aber durch die Verbindung **14**·PMDTA gezeigt werden. Auf diese Thematik wird im Folgenden nicht weiter eingegangen, da die Verbindung **14** nicht gezielt dargestellt wurde. Die gezielte Synthese von **14**·PMDTA durch eine stöchiometrische Kombination der Bestandteile lieferte nur einen amorphen Feststoff.

Bei Studien zur Deprotonierung der zu Benzylphenylsulfid analogen Verbindung, Methylphenylsulfid (**15**), wurde in Anwesenheit von PMDTA, von *T. Ruffer* und *D. Steinborn* ebenfalls die Bildung von Lithiumthiophenolat·PMDTA (**14**·PMDTA) durch den folgenden Reaktionsmechanismus beschrieben:^[70]



Schema 28: Zersetzungsreaktion von **16**·PMDTA.

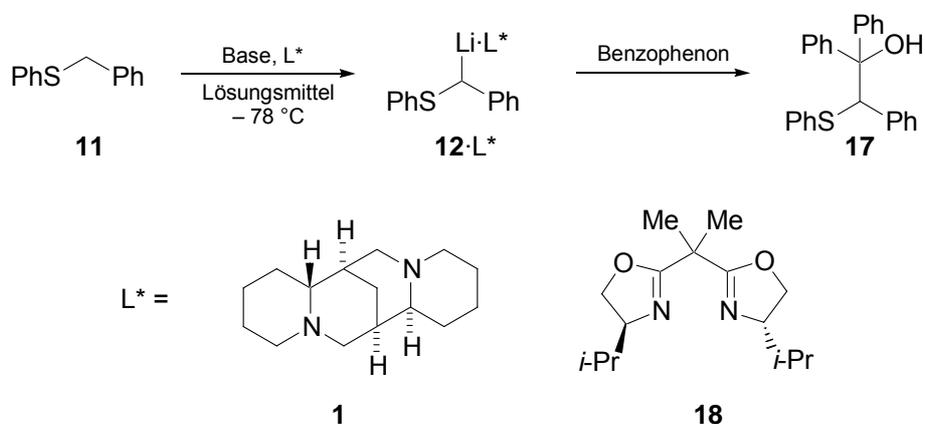
14·PMDTA wurde entweder nach einer Reaktionszeit von 12 Tagen bei Raumtemperatur und Tageslicht oder nach einer Refluxierzeit von vier Stunden durch Massenspektroskopie charakterisiert. Da keine weiteren Organoschwefelverbindungen nachgewiesen werden konnten, schlossen sie eine radikalische Zersetzungsreaktion von LiCH₂SPh·PMDTA (**16**·PMDTA) aus^[71] und nahmen als Zersetzungsreaktion eine Carbenreaktion mit einem Triplett-Grundzustand an.^[70]

Durch eine GC-MS-Analyse der Hydrolyseprodukte der Zersetzungsreaktion der Benzylithiumverbindung **12**·PMDTA, konnten keine weiteren Produkte eindeutig

charakterisiert werden, so dass zu diesem Zeitpunkt keine Aussage bezüglich einer photochemischen Zersetzungsreaktion getroffen werden konnte. Erst später gewonnene Erkenntnisse führten zu einem möglichen Reaktionsmechanismus. Es handelt sich bei der Bildung der Lithiumverbindung **14**·PMDTA durch Metallierung von **11** in Anwesenheit von PMDTA wohl ebenfalls um eine Carbenreaktion. Weitere Details sind im *Kapitel 4.1.5* zu finden, denn bei der Metallierung von **11** ohne koordinierende Zusätze konnten weitere Nebenprodukte charakterisiert werden.

4.1.4 α -(Phenylthio)benzylithium-(-)-Sparteine

Eine Metallierung von Kohlenstoffzentren in Anwesenheit von (-)-Sparteine erfolgt häufig mit sehr guten Enantiomerenreinheiten.^[8] Allerdings haben Arbeiten von *T. Toru* und Mitarbeitern gezeigt, dass gerade die Deprotonierung von Benzylphenylsulfid mit *tert*-Butyllithium/(-)-Sparteine in einer sehr schlechten Aubeute (5-12 %) und Enantioselektivität (e. r. \leq 58:42) verläuft.



Schema 29

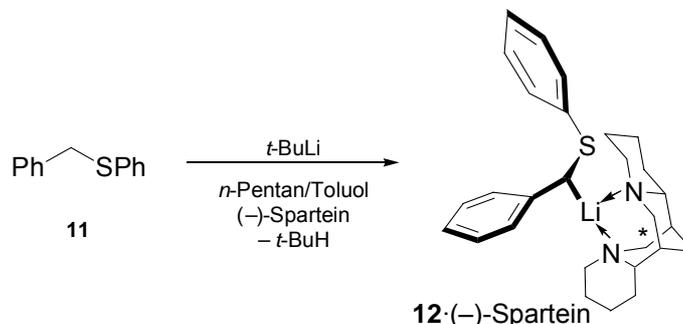
Tabelle 12: Deprotonierung von **11** mit *tert*-Butyllithium in Anwesenheit verschiedener chiralen Liganden nach *T. Toru* und Mitarbeitern.

Chiraler Ligand	Alkylolithiumbase	Lösungsmittel	Ausbeute	e. r.-Wert
1	<i>t</i> -BuLi	Toluol	12 %	56:44
1	<i>t</i> -BuLi	Cumen	5 %	58:42
18	<i>n</i> -BuLi	THF	97 %	49.5:50.5
18	<i>t</i> -BuLi	Toluol	77 %	93:7
18	<i>t</i> -BuLi	Cumen	40 %	98.5:15

Eine Steigerung der Stereoselektivitäten konnte von *T. Toru* und Mitarbeitern durch einen Wechsel des chiralen Auxiliars zu dem Bisoxazolin-Derivat **18** (Tabelle 12) oder durch den Einbau koordinierender Henkel erreicht werden.^[57,58]

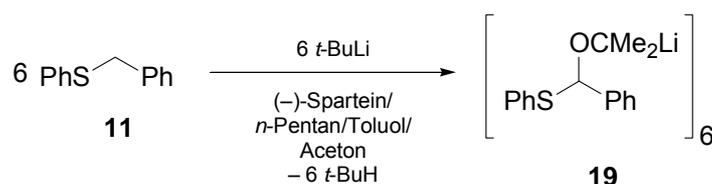
Eine Analyse der Festkörperstruktur von **12**·(-)-Sparteïn sollte Auskunft über mögliche Gründe für die beobachtete mangelnde Stereoselektivität geben. In Anlehnung an die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **12**·TMEDA lag die Vermutung nahe, dass durch eine Ablösung des Metalls vom „carbanionischen“ Zentrum die definierte stereochemische Information verloren geht und man deshalb Produkte in einer schlechten Enantioselektivität erhält.

Es wurde versucht, **12**·(-)-Sparteïn durch Umsetzung von Benzylphenylsulfid (**11**), gelöst in einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Pentan/Toluol und 1.2 Stoffmengenäquivalenten (-)-Sparteïn, bei -78 °C mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan darzustellen. Die Metallierung wurde unter Lichtausschluss durchgeführt. Trotzdem erhielt man bei Raumtemperatur nur eine gelbliche Lösung mit einem braunen Öl.



Schema 30

Es wurde versucht durch Erhöhung der Äquivalentmenge an (–)-Sparteïn, durch eine Variation der Lichtverhältnisse, durch Zusatz von Toluol, sowie durch Abkühlen der Reaktionslösung bis auf –80 °C Kristalle zu züchten, allerdings zunächst ohne Erfolg. In einem Ansatz konnten Einkristalle isoliert werden, nachdem die Reaktionsmischung ein Jahr bei –80 °C im Dunkeln aufbewahrt worden war. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich bei dem auskristallisierten Produkt um das Einschubprodukt von Aceton (aus dem Kältebad) in den Li-C-Kontakt des lithiierten Benzylphenylsulfids handelte.



Schema 31

Dabei konnte die Ausbildung eines hexameren Aggregates aus sechs Molekülen α -(Phenylthio)benzylithium **12** und sechs Molekülen Aceton beobachtet werden, dessen Molekülstruktur im Kristall mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde (*Abbildung 31*).

Die Verbindung **19** kristallisierte aus *n*-Pentan/Toluol (4:1) in Anwesenheit von Aceton im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als hexamere Struktur. Obwohl das Einschubprodukt **19** in Gegenwart eines chiralen Amins gebildet wurde, erhielt man das Kristallracemat. Das Aggregat selber enthält sechs Moleküle mit der gleichen absoluten Konfiguration am stereogenen Benzylzentrum, wobei das entsprechende Spiegelbild aufgrund dieser Raumgruppe ebenfalls im Kristall vorhanden ist. Die asymmetrische Einheit enthält die gesamte Verbindung **19**, sowie 4.5 Moleküle Toluol, die z. T. fehlgeordnet sind.

Die Festkörperstruktur von **19** ist in *Abbildung 31* dargestellt, *Tabelle 13* enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

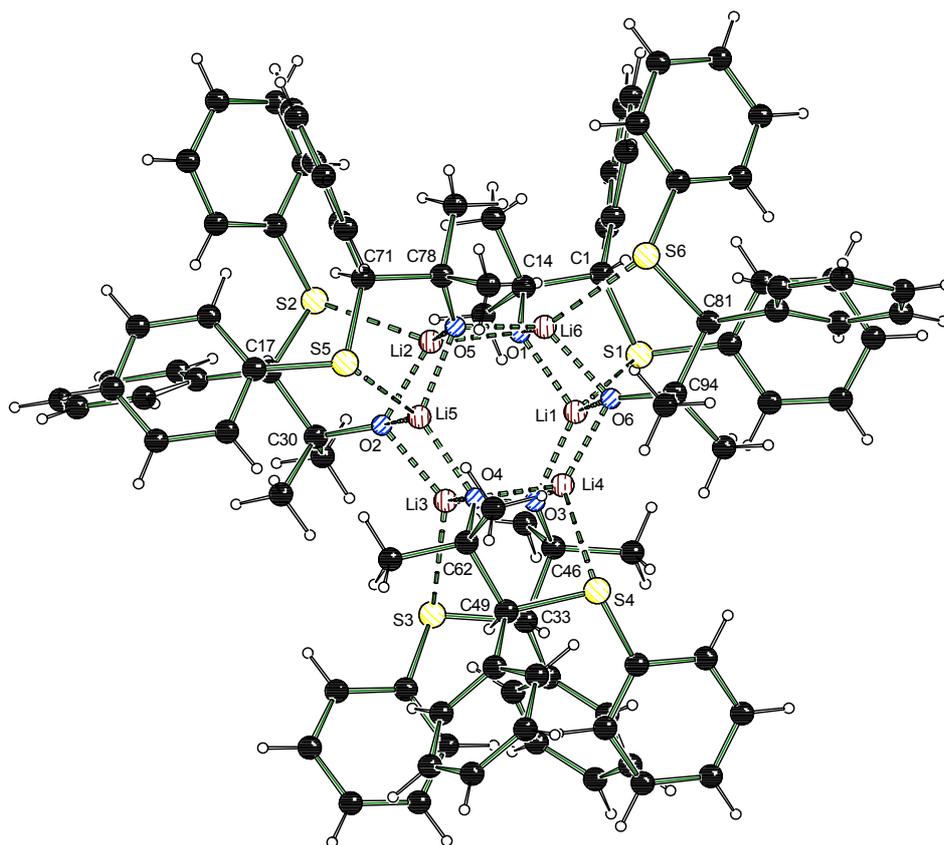


Abbildung 31: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **19** im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Li(1)-O(1) 1.899(5), Li(1)-O(3) 1.940(5), Li(1)-O(6) 1.942(5), Li(1)-S(1) 2.654(5), Li(2)-O(2) 1.910(5), Li(2)-O(5) 1.931(5), Li(2)-O(1) 1.937(5), Li(2)-S(2) 2.580(4), Li(3)-O(3) 1.907(5), Li(3)-O(2) 1.934(5), Li(3)-O(4) 1.946(5), Li(3)-S(3) 2.599(5), Li(4)-O(4) 1.908(5), Li(4)-O(3) 1.909(5), Li(4)-O(6) 1.952(5), Li(4)-S(4) 2.607(4), Li(5)-O(5) 1.913(5), Li(5)-O(4) 1.933(5), Li(5)-O(2) 1.939(5), Li(5)-S(5) 2.572(4), Li(6)-O(6) 1.907(4), Li(6)-O(1) 1.923(5), Li(6)-O(5) 1.927(5), Li(6)-S(6) 2.546(5).

Das zentrale Strukturelement wird aus zwei parallel angeordneten Li-O-Li-O-Li-O-Sechsringen gebildet (*Abbildung 32*). Die Sechsringe werden jeweils aus drei Alkoholat-Anionen, die über Lithiumbrücken miteinander verbunden sind, aufgebaut. Dieser hexamere Strukturtyp konnte für lithiierte Alkoholate (mit sechs gleichen Liganden) im Festkörper bereits häufiger beobachtet werden, wobei alle literaturbekannten Strukturen jedoch ein Inversionszentrum besitzen. Parallel zu diesen Arbeiten konnte allerdings innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe eine weitere Festkörperstruktur eines hexameren Lithiumalkoholats charakterisiert werden, die

ebenfalls kein Inversionszentrum besitzt. Eine ausführliche Diskussion bezüglich dieses Strukturtyps ist daher in der Diplomarbeit von *T. Seibel* zu finden.^[72]

Tabelle 13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **19·4.5 Toluol**.

Strukturbezeichnung	19·4.5 Toluol	
Summenformel	C ₉₆ H ₁₀₂ Li ₆ O ₆ S ₆ ·4.5 C ₇ H ₈	
Molmasse	2000.38 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zelldimension	a = 16.274(3) Å	$\alpha = 90.30(3)^\circ$
	b = 17.531(4) Å	$\beta = 105.17(3)^\circ$
	c = 22.034(4) Å	$\gamma = 109.26(3)^\circ$
Zellvolumen	5698(2) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	
Berechnete Dichte	1.166 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.174 mm ⁻¹	
F(000)	213	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.3 mm ³	
Gemessener Bereich 2 θ	4.30 bis 50.00°	
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 20 -26 ≤ l ≤ 26	
Anzahl der gemessenen Reflexe	45532	
Unabhängige Reflexe	18887 [$R_{\text{int}} = 0.0521$]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	18887 / 0 / 1342	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1323	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0876, wR2 = 0.1438	
Restelektronendichte	0.668 und -0.386 e·Å ⁻³	

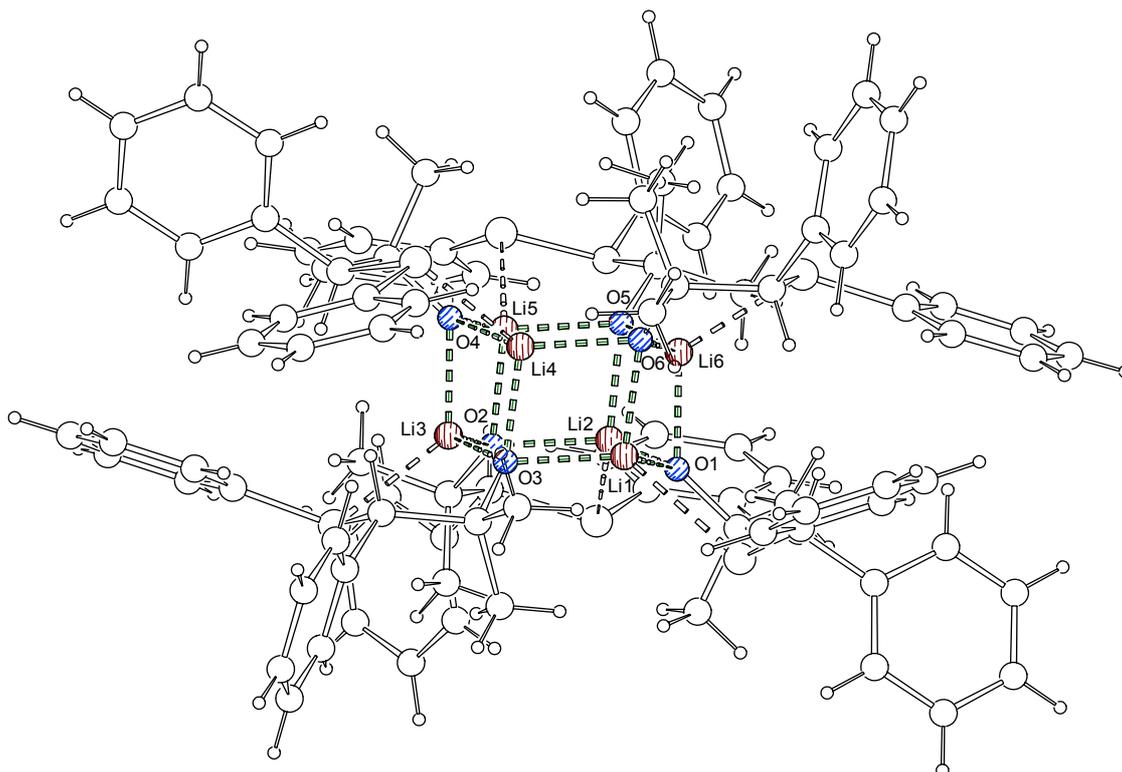


Abbildung 32: Zentrales Strukturelement der Molekülstruktur von **19** im Kristall.

Jedes Lithiumzentrum bildet jeweils drei Kontakte zu Sauerstoffzentren und einen Kontakt zu einem Schwefelzentrum aus, so dass sich eine formale Koordinationszahl von vier für die Lithiumzentren ergibt. Die Lithium-Sauerstoff-Abstände betragen 1.899(5) bis 1.952(5) Å. Die beiden Ebenen besitzen einen mittleren Abstand von 1.932 Å zueinander.⁶ Die Lithium-Schwefel-Abstände betragen 2.546(5) bis 2.654(5) Å. Die Bindungslängen und der mittlere Abstand der beiden Sechsringe entsprechen den literaturbekannten hexameren Festkörperstrukturen von Lithiumalkoholaten.^[73]

⁶ [O(1) – Li(6) = 1.942(5) Å, O(5) – Li(2) = 1.923(5) Å, O(4) – Li(3) = 1.946(5) Å, O(3) – Li(4) = 1.909(5) Å, O(2) – Li(5) = 1.939(5) Å, O(6) – Li(1) = 1.931(5) Å.

Um generell eine erfolgreiche Metallierung von **11** mit *tert*-Butyllithium in Anwesenheit von (–)-Sparteïn zu überprüfen, wurde die ausgeölte, dunkelbraune Reaktionslösung der Benzylolithiumverbindung **12** mit einem Stoffmengenäquivalent Chlortrimethylsilan abgefangen (*Schema 32*).



Schema 32

Dazu wurde eine Lösung der Benzylolithiumverbindung **12**·(–)-Sparteïn in *n*-Pentan/Toluol (4:1) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten Chlortrimethylsilan umgesetzt und anschließend die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Die entstandenen Salze wurden abfiltriert und der ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum konnte bestätigt werden, dass das literaturbekannte Abfangprodukt **20** gebildet worden war.^[57] Dieses konnte durch wässrige Aufarbeitung des öligen Rückstandes isoliert werden und aus *n*-Pentan kristallisiert werden (Ausbeute 93 %). Die farblosen Kristalle eigneten sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (*Abbildung 33*). Für die Verbindung **20** war keine Methode zur Enantiomerenreinheitsbestimmung vorhanden, so dass über den e. r.-Wert keine Aussage getroffen werden konnte. In dem vermessenen Kristall liegt die Verbindung jedoch als Racemat vor.

Die Verbindung **20** kristallisierte aus *n*-Pentan im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle A und B. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Monomere wird bei der weiteren Diskussion nur auf die Bindungslängen und –winkel eines der beiden Monomere eingegangen.

Die Verbindung **20** liegt im Kristall als Monomer vor. Die Si-C(1)-Bindungslänge beträgt $1.909(3)\text{ \AA}$ und befindet sich damit im oberen Bereich einer typischen Si-C-Bindungslänge [$1.86\text{--}1.90\text{ \AA}$]^[11]. Die Länge der S(1)-C(1)- [$1.806(3)\text{ \AA}$], S(1)-C(8)- [$1.776(3)\text{ \AA}$] und C(1)-C(2)-Kontakte [$1.518(4)\text{ \AA}$] entsprechen den Bindungslängen im unsubstituierten Edukt **20**.

Abbildung 33 gibt die Molekülstruktur der Verbindung **20** im Kristall wieder, Tabelle 14 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

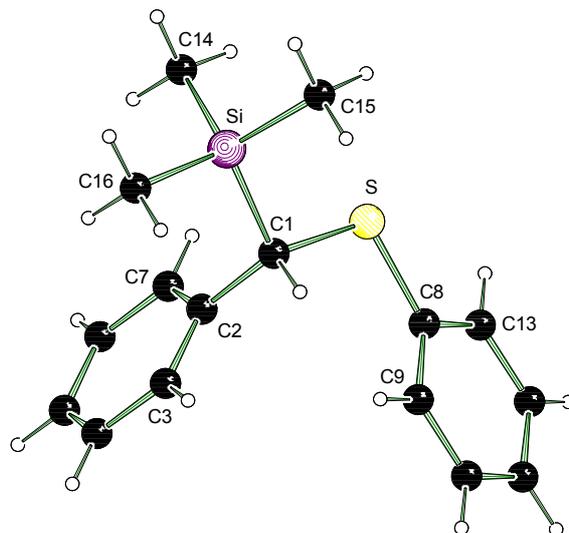


Abbildung 33: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **20** im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-S(1) 1.806(3), C(1)-Si(1) 1.909(3), C(1)-C(2) 1.518(4), C(8)-S(1) 1.776(3), C(8)-S(1)-C(1) 104.71(13).

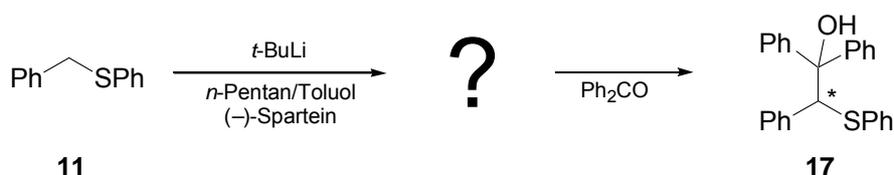
Tabelle 14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **20**.

Strukturbezeichnung	20	
Summenformel	C ₁₆ H ₂₀ SSi	
Molmasse	272.47 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 6.2995(7) Å	<i>α</i> = 101.566(2)°
	<i>b</i> = 14.4130(15) Å	<i>β</i> = 90.124(2)°
	<i>c</i> = 17.4694(19) Å	<i>γ</i> = 98.902(2)°
Zellvolumen	1534.3(3) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	
Berechnete Dichte	1.180 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.271 mm ⁻¹	
F(000)	584	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.3 mm ³	
Meßbereich 2θ	2.38 bis 50.00°	

Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-17 \leq k \leq 17$ $-19 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	10702
Unabhängige Reflexe	5363 [$R_{\text{int}} = 0.0580$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5363 / 0 / 331
Goodness-of-fit an F^2	1.028
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0573$, $wR2 = 0.1426$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0718$, $wR2 = 0.1514$
Restelektronendichte	0.497 und $-0.245 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Da man als Resultat der zahlreichen Kristallisationsexperimente von **12**·(-)-Sparteïn keine Einkristalle, sondern jeweils nur ein braunes Öl erhielt, wurde versucht, durch gezielte Umsetzung der Benzylolithiumverbindung **12**·(-)-Sparteïn mit Benzophenon eine Ursache für die mangelnde Stereoselektivität bei der Deprotonierung von **11** mit *tert*-Butyllithium/(-)-Sparteïn zu erhalten.

Dazu wurde die Lithiumverbindung **12**·(-)-Sparteïn, gelöst in einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Pentan/Toluol (4:1), mit jeweils einem Stoffmengenäquivalent Benzophenon, analog den Arbeiten von *T. Toru* und Mitarbeitern, abgefangen.^[57,58] Das Benzophenon wurde vorher mindestens eine Stunde im Hochvakuum getrocknet, bevor es ebenfalls in *n*-Pentan/Toluol (4:1) gelöst und als Abfangreagenz eingesetzt wurde. Variiert wurden nun die Parameter Metallierungstemperatur und Metallierungszeit von Benzylphenylsulfid, die Abfangtemperatur und die Lichtverhältnisse (die genauen Bedingungen sind dem *Kapitel 6.2.6* zu entnehmen).



Schema 33

Zuerst wurde eine Reaktion (Nr. 1, siehe *Kapitel 6.2.6*) in Anwesenheit von TMEDA anstelle von (–)-Spartein durchgeführt. Das Edukt wurde bei -78 °C mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan in Anwesenheit von TMEDA metalliert und nach fünf Stunden bei Raumtemperatur und Tageslicht wieder bei -78 °C abgefangen. Auf diese Weise erhielt man die racemische Verbindung *rac*-17, die für spätere analytische Vergleiche benötigt wurde.

Eine zweite Reaktion wurde (Nr. 2, siehe *Kapitel 6.2.6*) durchgeführt, bei der man Benzylphenylsulfid bei -80 °C in Anwesenheit von (–)-Spartein metallierte und nach sechs Tagen bei -78 °C abgefing, ohne dass die Temperatur zwischendurch erhöht wurde. Als Resultat erhielt man das Edukt Benzylphenylsulfid. Es fand also keine Metallierung statt.

Zwei parallel durchgeführte Ansatzreihen (Nr. 3-8, siehe *Kapitel 6.2.6*) wurden bei -78 °C in Anwesenheit von (–)-Spartein metalliert und anschließend sechs Tage bei -30 °C im Dunkeln aufbewahrt. Eine Versuchsreihe (Nr. 3-5, siehe *Kapitel 6.2.6*) wurde dann wieder auf -78 °C abgekühlt und mit Benzophenon abgefangen. Die zweite Versuchsgruppe (Nr. 6-8, siehe *Kapitel 6.2.6*) wurde für fünf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, bevor sie bei -78 °C mit Benzophenon abgefangen wurde.

Zwei weitere Versuchsreihen (Nr. 9-16, siehe *Kapitel 6.2.6*) wurden bei -78 °C in Anwesenheit von (–)-Spartein metalliert und für fünf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurden beide bei -78 °C mit Benzophenon abgefangen. Der Unterschied zwischen diesen beiden Versuchsreihen bestand darin, dass die erste (Nr. 9-12, siehe *Kapitel 6.2.6*) unter Lichtausschluss durchgeführt wurde, während die zweite (Nr. 13-16, siehe *Kapitel 6.2.6*) dem Licht ausgesetzt worden war.

Zum Abschluss wurde noch eine Versuchsreihe (Nr. 17-19, siehe *Kapitel 6.2.6*) durchgeführt, bei der zur Deprotonierung eine zuvor hergestellte Lösung aus *tert*-Butyllithium/(–)-Spartein eingesetzt wurde. Die Reaktionsansätze wurden bei -78 °C mit dieser Lösung aus *tert*-Butyllithium/(–)-Spartein unter Lichtausschluss metalliert und nach fünf Stunden bei Raumtemperatur mit Benzophenon abgefangen,

Tabelle 15: Experimente zur Enantiomerenanreicherung von **12**.

Nr.	Temp.	Abfang-temp.	Hell/ Dunkel	Spartein	Ausbeute	e. r.
1	RT	-78 °C	Hell	TMEDA	87.6 %	0
2	-80 °C	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	0 %	-----
3	6d, -30 °C	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	99.2 %	46:54
4	6d, -30 °C	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	99 %	47:53
5	6d, -30 °C	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	96.1 %	45:54
6	6d, -30 °C, 5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	97.8 %	44:56
7	6d, -30 °C, 5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	98.6 %	42:58
8	6d, -30 °C, 5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	97.8 %	46:54
9	5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	95.9 %	50:50
10	5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	97.7 %	52:48
11	5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	98.1 %	49:51
12	5 h RT, Toluol	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	93.9 %	49:51
13	5 h RT	-78 °C	Hell	1.2 Äquiv.	Ca. 99 %	45:55
14	5 h RT	-78 °C	Hell	1.2 Äquiv.	80.7 %	41:59
15	5 h RT	-78 °C	Dunkel	Vorher 1.2 Äquiv.	77.5 %	56:44
16	5 h RT	-78 °C	Dunkel	Vorher 1.2 Äquiv.	77.1 %	56:44

Die analytische Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte mit Hilfe von chiralen Lanthaniden-Shift-Reagenzien, welche die Unterscheidung von Enantiomeren im NMR-Spektrum ermöglichen. Anhand des Racemats *rac-17* wurden die Kombinationen aus *rac-17* und Europiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] [Eu(tfc)₃] bzw. Erbiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] [Er(tfc)₃] im ¹H-NMR-Spektrum untersucht. Dabei zeigte sich nur im Falle von Eu(tfc)₃ und nur bei Zugabe von 20 Mol% eine genügend große Differenz in der chemischen Verschiebung, so dass die beiden Signalsätze unterschieden und integriert werden konnten. So war es anhand der Separierung des Resonanzsignals der SC(H)(C)Ph-Gruppe in zwei Singulettensignale möglich, die beiden Enantiomere im ¹H-NMR-Spektrum voneinander zu differenzieren und ihr Verhältnis zueinander zu bestimmen. Alle NMR-Proben wurden in Chloroform-*d* gemessen.

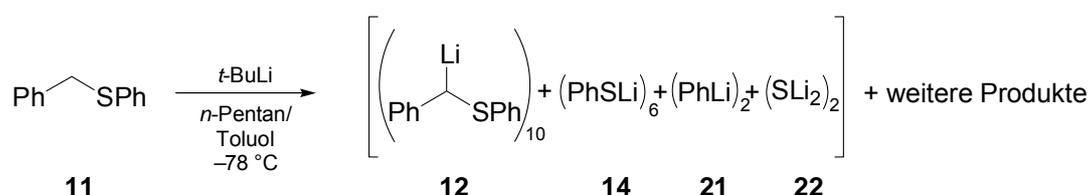
Diese Abfangexperimente brachten kein Indiz für einen möglichen Zusammenhang zwischen den schlechten Stereoselektivitäten und dem Einfluss von Licht. Die Vermutung, dass es durch den Einfluss von Licht zu einem Ablösen des Metalls vom „carbanionischen“ Zentrum kommt, vergleichbar mit der Benzylolithiumverbindung **12**·TMEDA, wodurch die definierte chirale Information verloren geht, konnte nicht bestätigt werden.

Es konnte lediglich beobachtet werden, dass sich das Diastereomerenverhältnis ändert, wenn *tert*-Butyllithium und (–)-Spartein vor der Metallierung gemischt wurden. Dabei kann aber gerade bei konfigurationslabilen Verbindungen die Konzentration für den stereoselektiven Verlauf mitentscheidend sein. Bei höheren Konzentrationen kann die entsprechende Verbindung auskristallisieren und reagiert somit aus dem Feststoff. Bei niedrigeren Konzentrationen bleibt diese in Lösung, so dass das Nachbilden eines Diastereomers schneller erfolgen könnte als die Substitutionsreaktion (kinetische Racematspaltung). Eine weitere Diskussion sowie weitere Versuche wurden nicht durchgeführt, da der Effekt nicht sehr ausgeprägt ist. Dieses Ergebnis würde dem Reaktionsverlauf entsprechen, den *T. Toru* und Mitarbeiter für die Reaktion der Lithiumverbindung **12** in Gegenwart von Bisoxazolinen postuliert haben (Seite - 50 -).^[57,58]

4.1.5 Metallierung von Benzylphenylsulfid ohne koordinierendes Solvens

Während sich Benzylphenylsulfid (**11**) in THF durch *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium in hohen Ausbeuten zu α -(Phenylthio)benzylithium (**12**) deprotonieren lässt,^[74] haben Arbeiten von *T. Toru* und Mitarbeiter gezeigt, dass man in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie *n*-Pentan und Toluol nur mäßige Ausbeuten erzielt.^[75] Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit das Metallierungsverhalten von **11** mit *tert*-Butyllithium auch ohne koordinierende Zusätze genauer untersucht werden, denn häufig sind stabile gemischte Aggregate Ursache für schlechte Ausbeuten.

Die Umsetzung einer Lösung von **11** in einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Pentan/Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Stoffmengenäquivalent einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan lieferte nach drei Wochen bei Raumtemperatur einen weißen Feststoff, aus dem gelbliche Einkristalle isoliert werden konnten. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte die Bildung eines äußerst ungewöhnlichen Aggregates, in dem vier unterschiedliche Anionen neben Lithium als Kation vorliegen. Eine umfassende Recherche in der Cambridge Crystallographic Database^[76] ergab keine weiteren bekannten Beispiele für Strukturen mit vier verschiedenen Anionen.



Schema 34

Neben der erwarteten Benzylithiumverbindung **12** kristallisierten aus *n*-Pentan/Toluol Lithiumthiophenolat (**14**), Phenyllithium (**21**) und Lithiumsulfid (**22**) im Verhältnis 10:6:2:2 (**12:14:21:22**) im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus. Die asymmetrische Einheit enthält neben einem halben Molekül dieses gemischten Aggregates [**12**, **14**, **21** und **22**] ein halbes Molekül Benzylphenylsulfid, 1.5 Moleküle Benzol und 1.5 Moleküle Toluol. Nach einer Abfangreaktion des Feststoffes mit

Chlortrimethylstannan in *n*-Pentan konnten alle entsprechenden Abfangprodukte durch GC/EI-MS nachgewiesen werden.

Abbildung 34 gibt die Molekülstruktur der Verbindung [12, 14, 21, 22] im Kristall wieder, Tabelle 16 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

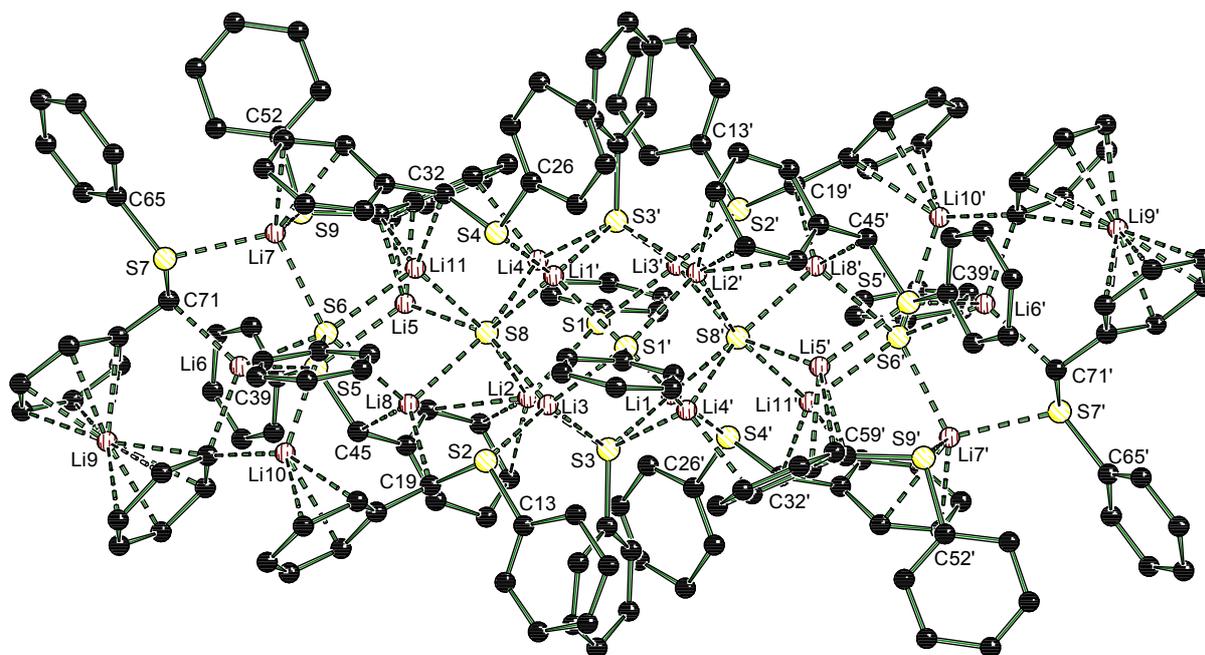


Abbildung 34: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindungen [12, 14, 21, 22] im Kristall; Wasserstoffatome für eine bessere Übersicht weggelassen; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(32)-S(4) = 1.737(6), S(4)-C(26) = 1.806(6), C(45)-S(5) = 1.738(5), S(5)-C(39) = 1.800(5), C(71)-S(7) = 1.735(7), S(7)-C(65) = 1.808(6), C(19)-S(2) = 1.746(6), S(2)-C(13) = 1.818(6), C(58)-S(9) = 1.761(5), S(9)-C(52) = 1.789(5).

Tabelle 16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung [12, 14, 21, 22].

Strukturbezeichnung	[12, 14, 21, 22]	
Summenformel	C ₂₃₇ H ₂₁₅ Li ₂₂ S ₁₉	
Molmasse	3824.92 g·mol ⁻¹	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 18.5106(19) Å	$\alpha = 75.9140(19)^\circ$
	b = 18.5551(19) Å	$\beta = 82.415(2)^\circ$
	c = 18.5464(19) Å	$\gamma = 63.6070(18)^\circ$
Zellvolumen	5532.4(10) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1	
Berechnete Dichte	1.148 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.235 mm ⁻¹	
F(000)	2007	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.10 mm ³	
Meßbereich 2 θ	3.72 bis 48.00°	
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21 -21 ≤ k ≤ 21 -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	102979	
Unabhängige Reflexe	17319 [$R_{\text{int}} = 0.0685$]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	17319 / 0 / 1232	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0829, wR2 = 0.2340	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1193, wR2 = 0.2674	
Restelektronendichte	1.265 und -0.613 eÅ ⁻³	

Die komplexe Festkörperstruktur des Aggregates weist einige interessante Strukturmerkmale auf, die im Folgenden vorgestellt werden.

Ein Würfel aus den Lithium-Kationen Li(1) bis Li(4) und den symmetrieäquivalenten Li(1)' bis Li(4)' bildet die **zentrale Einheit** der centrosymmetrischen Festkörperstruktur. Vier Seiten des Würfels werden durch Thiophenolat anionen überspannt [S(3)-Li = 2.444(9) – 2.504(8), S(1)-Li = 2.444(9) – 2.575(9)]. Die zwei

verbleibenden gegenüberliegenden Flächen überkappt jeweils ein Sulfid-Dianion [S(8) und S(8)', Li-S = 2.455-2.516 Å]. Das Sulfid-Dianion S(8) überspannt gleichzeitig ein Dreieck aus den Lithium-Kationen Li(5), Li(8) und Li(11), wodurch sich sieben Lithium-Kontakte für S(8) ergeben [Li-S(8) = 2.390-2.516 Å]. Analoges gilt für S(8)'. Der innere Bereich der vorliegenden Festkörperstruktur wird somit durch die für lithiierte Sulfane typischen Strukturen wie Würfel und Dreiecke geprägt, die sich durch Lithium-Sulfid-Kontakte ausbilden.

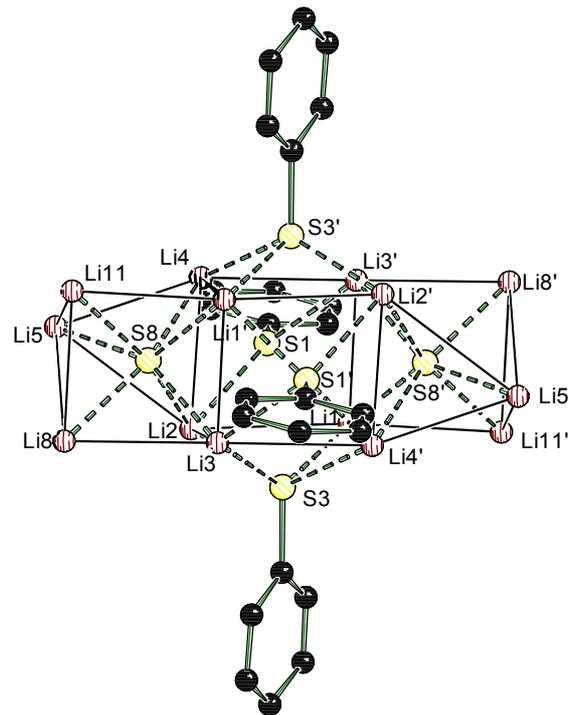


Abbildung 35: Zentrale Einheit der Molekülstruktur von [12, 14, 21, 22] im Kristall; Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å]: S(3)-Li(1) = 2.449(9), S(3)-Li(2) = 2.467(9), S(3)-Li(3) = 2.504(8), S(3)-Li(4') = 2.444(9), S(1)-Li(1) = 2.444(9), S(1)-Li(2) = 2.476(8), S(1)-Li(3)' = 2.575(9), S(1)-Li(4) = 2.444(9), Li(1)-S(8) = 2.455(9), Li(2)-S(8) = 2.459(9), Li(3)-S(8) = 2.502(9), Li(4)-S(8) = 2.516(9), Li(5)-S(8) = 2.390(8), Li(8)-S(8) = 2.476(8) und Li(11)-S(8) = 2.453(9) Å.

Der **äußere Bereich** der Festkörperstruktur zeigt eine eher für lithiierte heteroatomsubstituierte Alkyle typische Anordnung. Die Lithiumzentren versuchen möglichst viele Kontakte zu Anionen, Elektronenpaaren oder elektronenreichen π -Systemen zu erhalten, wobei keine definierten geometrischen Formen, vergleichbar den Strukturen der zentralen Einheit, gebildet werden. In diesem äußeren Teil der centrosymmetrischen Festkörperstruktur befinden sich zehn Moleküle α -(Phenylthio)benzylithium (**12**), zwei Moleküle Lithiumthiophenolat (**14**) und zwei Moleküle Phenyllithium (**21**).

Diese drei unterschiedlichen Anionen und ihre Charakteristika werden im Folgenden getrennt vorgestellt.

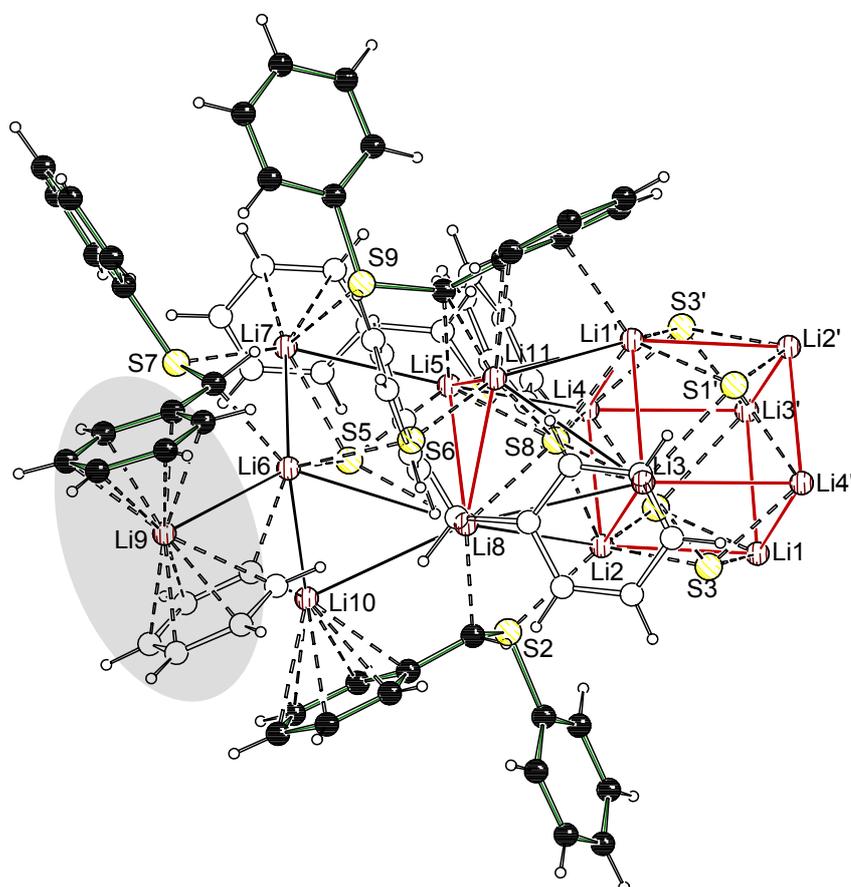


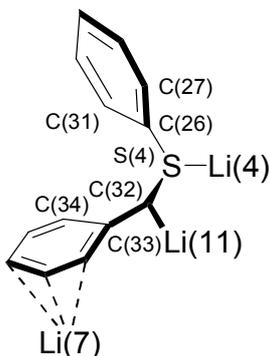
Abbildung 36: Asymmetrische Einheit ohne Thiophenolat-Anionen von [12, 14, 21, 22]; Lithium-Diaryl-Komplex grau unterlegt; zur besseren Übersicht wurden einige Strukturelemente hervorgehoben; *Schakal*-Darstellung.^[59]

» **Benzyllithiumverbindung 12**

In der asymmetrischen Einheit befinden sich fünf Moleküle α -(Phenylthio)benzylithium (**12**). Da alle fünf Moleküle unterschiedliche Li-C- und Li-S-Kontakte zeigen, soll die *Tabelle 17* einen kurzen Überblick über die entsprechenden Bindungslängen und Koordinationszahlen geben.

Tabelle 17: Bindungslängen und Torsionswinkel von **12**.

1)



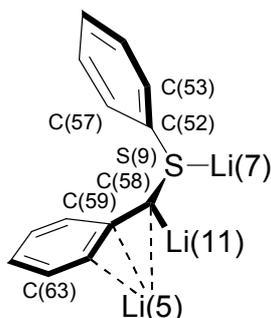
Li(4)-S(4) = 2.451(9), S(4)-C(32) = 1.737(6), S(4)-C(26) = 1.806(6),
C(32)-Li(11) = 2.235(11).

C(32)-C(33) = 1.440(8), C(33)-C(34) = 1.407(8), C(33)-C(38) = 1.419(8),
C(34)-C(35) = 1.367(8), C(35)-C(36) = 1.378(9), C(36)-C(37) = 1.380(10),
C(37)-C(38) = 1.387(10).

Torsionswinkel: Li(11)-C(32)-S(4)-C(26) = 177.3°

Winkelsumme: 355.7° [C(33)-C(32)-S(4) = 120.72°, C(33)-C(32)-
H(32) = 119.11°, H(32)-C(32)-S(4) = 115.91°]

2)



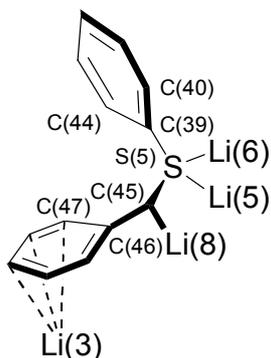
Li(7)-S(9) = 2.530(11), S(9)-C(52) = 1.789(5), S(9)-C(58) = 1.761(5),
C(58)-Li(11) = 2.370(10).

C(58)-C(59) = 1.446(8), C(59)-C(60) = 1.417(8), C(59)-C(64) = 1.420(8),
C(60)-C(61) = 1.384(9), C(61)-C(62) = 1.374(10), C(62)-C(63) = 1.396(9),
C(63)-C(64) = 1.377(9).

Torsionswinkel: Li(11)-C(58)-S(9)-C(52) = 153.6°

Winkelsumme: 343.5° [C(59)-C(58)-S(9) = 118.59°, C(59)-C(58)-
H(58) = 116.71°, H(58)-C(58)-S(9) = 108.23°]

3)



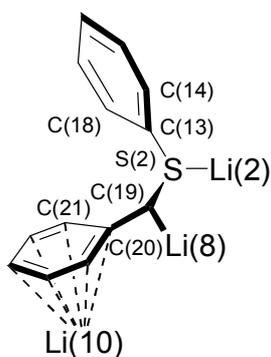
Li(5)-S(5) = 2.485(8), Li(6)-S(5) = 2.604(10), S(5)-C(39) = 1.800(5), S(5)-C(45) = 1.738(5), C(45)-Li(8) = 2.268(10).

C(45)-C(46) = 1.446(7), C(46)-C(51) = 1.416(7), C(46)-C(47) = 1.417(8), C(47)-C(48) = 1.396(8), C(48)-C(49) = 1.374(9), C(49)-C(50) = 1.385(9), C(50)-C(51) = 1.378(8).

Torsionswinkel: Li(8)-C(45)-S(5)-C(39) = 175.1°

Winkelsumme: 323.0° [C(46)-C(45)-S(5) = 144.35°, C(46)-C(45)-H(45) = 65.82°, H(45)-C(45)-S(5) = 112.78°]

4)



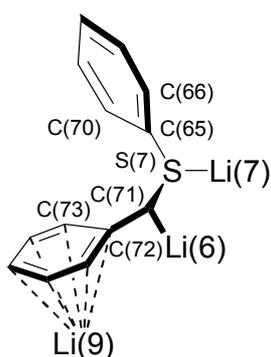
Li(2)-S(2) = 2.492(9), S(2)-C(13) = 1.818(6), S(2)-C(19) = 1.746(6), C(19)-Li(8) = 2.250(10).

C(19)-C(20) = 1.435(8), C(20)-C(21) = 1.422(8), C(20)-C(25) = 1.403(8), C(21)-C(22) = 1.378(8), C(22)-C(23) = 1.379(9), C(23)-C(24) = 1.378(9), C(24)-C(25) = 1.399(8).

Torsionswinkel: Li(8)-C(19)-S(2)-C(13) = 160.8°

Winkelsumme: 342.2° [C(20)-C(19)-S(2) = 119.55°, C(20)-C(19)-H(19) = 111.91°, H(19)-C(19)-S(2) = 110.70°]

5)



Li(7)-S(7) = 2.528(9), S(7)-C(65) = 1.808(6), S(7)-C(71) = 1.735(7), C(71)-Li(6) = 2.235(11).

C(71)-C(72) = 1.441(8), C(72)-C(73) = 1.398(10), C(72)-C(77) = 1.411(9), C(73)-C(74) = 1.401(10), C(74)-C(75) = 1.365(13), C(75)-C(76) = 1.381(12), C(76)-C(77) = 1.391(9).

Torsionswinkel: Li(6)-C(71)-S(7)-C(65) = 171.5°

Winkelsumme: 351.2° [C(72)-C(71)-S(7) = 121.30°, C(72)-C(71)-H(71) = 115.00°, H(71)-C(71)-S(7) = 114.94°]

Die *ipso*-Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen und die Kohlenstoff-Lithium-Kontakte zeigen in allen Molekülen **12** eine antiperiplanare Anordnung, was auf eine Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch *negative Hyperkonjugation* über das Schwefelzentrum hinweist. Die Torsionswinkel ($\text{Li-C}_{\text{Carbanion}}\text{-S-C}_{\text{ipso}}$) betragen $153.6\text{-}177.5^\circ$, wobei der kleinste Winkel von 153.6° bei einem Molekül **12** vorkommt, bei dem das carbanionische Zentrum zwei Lithiumkontakte besitzt. Dadurch kommt es zu einer „Verschiebung“ der Li-C-Bindungsachse und der Torsionswinkel wird kleiner (vergleiche *Kapitel 0*).

Eine gleichzeitige Verkürzung der Bindung zwischen den Schwefel-Zentren und den metallierten Kohlenstoff-Atomen und eine Verlängerung der Schwefel-*ipso*-Kohlenstoff-Bindungen, [$\text{S-C}^- = 1.735\text{-}1.761 \text{ \AA}$, $\text{S-C}_{\text{ipso}} = 1.789\text{-}1.818 \text{ \AA}$] im Vergleich zu der unmetallierten Verbindung **11** [$\text{S-C}^- = 1.8121(18) \text{ \AA}$, $\text{S-C}_{\text{aryl}} = 1.7637(17) \text{ \AA}$], bestätigen eine Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch negative Hyperkonjugation. Dieser Stabilisierungseffekt ist bei allen fünf Molekülen α -(Phenylthio)benzylithium zu beobachten.

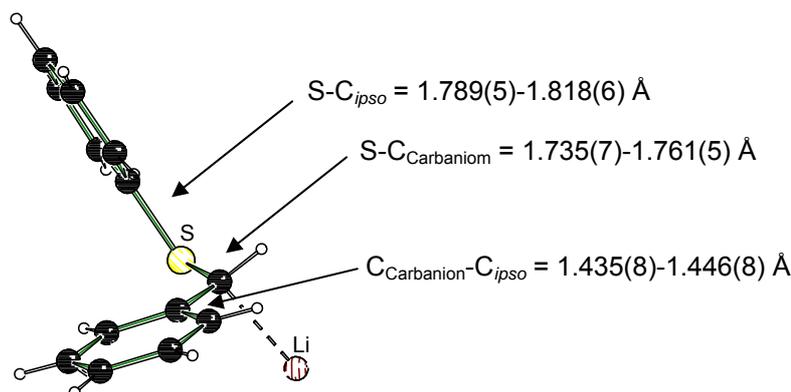


Abbildung 37: schematisches Bild einer Benzylphenylsulfidverbindung **12** mit den experimentell beobachteten Bindungslängen; *Schakal*-Darstellung^[59].

Zusätzlich kann man eine *Mesomeriestabilisierung* der negativen Partialladung über die Benzyleinheit erkennen. Eine Verkürzung der $\text{C}_{\text{Carbanion}}\text{-C}_{\text{ipso}}$ -Bindungen und eine Verlängerung der Bindungen innerhalb des Aromaten am „carbanionischen“ Zentrum weisen auf diesen Stabilisierungseffekt hin. Die $\text{C}_{\text{Carbanion}}\text{-C}_{\text{ipso}}$ -Bindung⁷ ist in allen

⁷ $\text{C}(19)\text{-C}(20) = 1.435(8) \text{ \AA}$, $\text{C}(32)\text{-C}(33) = 1.440(8) \text{ \AA}$, $\text{C}(45)\text{-C}(46) = 1.446(7) \text{ \AA}$, $\text{C}(58)\text{-C}(59) = 1.446(8) \text{ \AA}$, $\text{C}(71)\text{-C}(72) = 1.441(8) \text{ \AA}$.

fünf Molekülen im Rahmen der Standardabweichung gleich [durchschnittlich 1.442 Å] und damit im Vergleich zu der unmetallierten Verbindung deutlich verkürzt [1.501(2) Å]. Dagegen kann man für die durchschnittliche Länge der C_{ipso} - C_{ortho} -Bindungen eine leichte Verlängerung von 1.391 Å (unmetallierte Verbindung **11**) auf 1.413 Å⁸ beobachten. Eine Stabilisierung der negativen Partialladung über die Benzylgruppe zeigt sich auch daran, dass in allen Molekülen **12** der benzyliche Aromat zusätzliche Lithium-Kontakte aufweist, während der Aromat der Phenylthiogruppe keine Lithium-Kontakte besitzt.

Die Winkelsumme der Substituenten an den „carbanionischen“ Zentren aller fünf Moleküle α -(Phenylthio)benzylithium beträgt zwischen 323.0° und 355.7°, so dass eine deutliche Tendenz in Richtung eines planaren Kohlenstoffzentrums erkennbar ist. Abweichungen der Winkelsumme von dem „Idealwert“ 360° sind auf verschiedene Wechselwirkungen innerhalb des komplexen Aggregates zurückzuführen.

In dieser komplexen Festkörperstruktur konnte α -(Phenylthio)benzylithium (**12**) erstmals ohne koordinierendes Solvens charakterisiert werden. Dabei zeigen sich aber keine entscheidenden Unterschiede zu den solvenskoordinierten Festkörperstrukturen von **12**·3THF und **12**·TMEDA. Die typischen Strukturmerkmale der „carbanionischen“ Einheit wiederholen sich in allen drei Strukturen. Eine antiperiplanare Anordnung der Substituenten am „carbanionischen“ Zentrum, gepaart mit einer Verkürzung der Carbanionen-Schwefel-Bindung weisen auf eine deutliche Stabilisierung der negativen Partialladung durch *negative Hyperkonjugation* über den Schwefelsubstituenten hin. Zusätzlich kann in allen drei Benzylithiumverbindungen eine *Mesomeriestabilisierung* der negativen Partialladung über die Benzyleinheit beobachtet werden, so dass es zu einer deutlichen Verkürzung der $C_{Carbanion}$ - C_{ipso} -Bindung kommt. Auch kann man in allen drei Festkörperstrukturen eine deutliche Tendenz zu einem *planaren* „carbanionischen“ Zentrum erkennen.

⁸ C(20)-C(21) = 1.422(8) Å, C(20)-C(25) = 1.403(8) Å, C(33)-C(34) = 1.407(8) Å, C(33)-C(38) = 1.419(8) Å, C(46)-C(51) = 1.416(7) Å, C(46)-C(47) = 1.417(8) Å, C(59)-C(60) = 1.417(8) Å, C(59)-C(64) = 1.420(8) Å, C(72)-C(73) = 1.398(10) Å, C(72)-C(77) = 1.411(9) Å.

» *Lithium-Diaryl-Komplex*

Eine sehr wichtige strukturelle Besonderheit stellt ein Aggregat aus zwei verschiedenen Organolithiumverbindungen, nämlich aus der Benzyllithiumverbindung **12** und Phenyllithium (**14**), in Form eines Lithium-Diaryl-Komplexes, dar. Bisher sind nur wenige Beispiele für Festkörperstrukturen mit zwei verschiedenen Organolithiumverbindungen bekannt.^[77,78] Zusätzlich kommt es zu einer in der Koordinationschemie des Lithiums eher seltenen η^6 -Wechselwirkung.^[52,79,80,83,84,85]

Die Lithium-Kationen [Li(9), Li(9)'] werden dabei sandwichartig von jeweils einem Aromaten eines Moleküls Phenyllithium (**14**) und eines Moleküls α -(Phenylthio)benzylithium (**12**) koordiniert, wobei die Phenylringe als η^6 -Liganden fungieren.

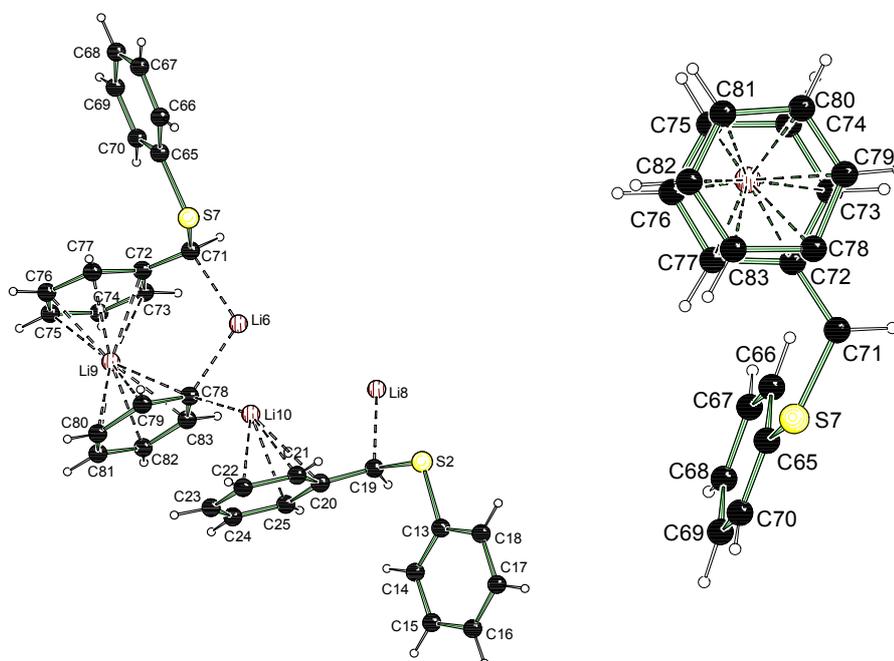


Abbildung 38: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von [**12**, **14**, **21**, **22**] im Kristall; Lithium-Diaryl-Komplex; *Schakal*-Darstellung^[59]. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Li(9)-C(78) = 2.442(13), Li(9)-C(79) = 2.348(16), Li(9)-C(80) = 2.343(17), Li(9)-C(81) = 2.342(16), Li(9)-C(82) = 2.384(15), Li(9)-C(83) = 2.395(14) Å, Li(9)-C(75) = 2.366(15), Li(9)-C(76) = 2.370(16), Li(9)-C(77) = 2.383(16), Li(9)-C(72) = 2.437(15), Li(9)-C(73) = 2.376(16) und Li(9)-C(74) = 2.374(15) Å.

Der durchschnittliche Lithium-Kohlenstoff-Abstand innerhalb des Diarylkomplexes beträgt 2.465 Å. Das Lithium-Atom befindet sich aber nicht exakt auf dem halben Abstand zwischen den beiden Phenylringen. Der durchschnittliche

Lithium-Aryl-Abstand zu dem Phenylring des Phenyllithiums (**14**) beträgt 2.364 Å [Li-C = 2.342-2.442 Å] und ist etwas länger als der zu dem Phenylring der Benzylolithiumverbindung **12** [2.566 Å, Li-C = 2.395-2.676 Å]. Als Ursache der längeren Bindungen kann die stärkere Delokalisierung der negativen Partialladung über das gesamte Molekül **12** angesehen werden.

Der Phenylring des *Phenyllithiums* (**14**) wird leicht verzerrt überkappt, wobei die Bindung Li(9) zum „zweifach“ metallierten Kohlenstoffzentrum C(78) leicht verlängert ist [Li(9)-C(78) = 2.442(13) Å], im Vergleich zu den Bindungen des Lithiumzentrums zu den übrigen Kohlenstoffzentren des Phenylrings [Li-C = 2.342(16)-2.395(14) Å].

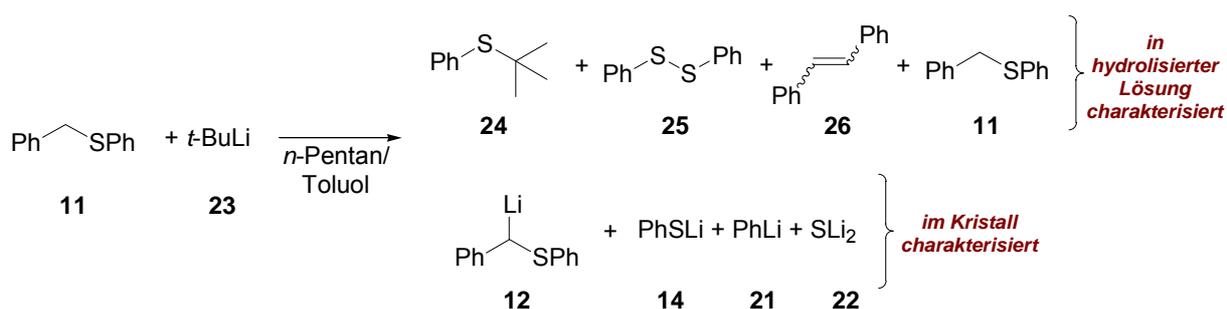
Der Phenylring der *Benzylolithiumverbindung* **12** im Lithium-Diaryl-Komplex wird ebenso leicht asymmetrisch vom Lithiumzentrum koordiniert, so dass die Bindung vom Lithiumzentrum zum *ipso*-Kohlenstoffatom [Li(9)-C(72) = 2.467(12) Å], im Vergleich zu den übrigen Li(9)-C-Bindungen [Li-C = 2.366(15)-2.383(16) Å] verlängert ist.

Während eher schwerere Alkali- und Erdalkalimetalle höhere Koordinationszahlen ausbilden,^[81] wurde bisher eine vergleichbare Koordination von Lithiumatomen nur für Lithium-7*bH*-indeno[1,2,3-*jk*]fluorenid,^[82] Fluorenyllithium^[83,84] und Dilithium-*N*-phenyl-*N'*-trimethylhydrazid^[85] gefunden. Dabei handelt es sich aber jeweils um Lithium-Diaryl-Komplexe, die aus zwei gleichen Aromaten gebildet werden. Analoge Aggregate für Lithium, gebildet aus zwei unterschiedlichen Aromaten, wurden bisher noch nicht beschrieben. Zwischen diesen beiden Molekülstrukturen und dem hier vorgestellten Lithium-Diaryl-Komplex sind bezüglich Bindungslängen und Anordnung der Phenylringe große Parallelen erkennbar. In allen drei Beispielen ordnen sich die Phenylringe nahezu parallel an. Die durchschnittliche Länge der Li-C-Kontakte von 2.465 Å [Li-C = 2.342-2.676 Å] kann ebenfalls in den Molekülstrukturen von Lithium-7*bH*-indeno[1,2,3-*jk*]fluorenids [2.41 Å], Dilithium-*N*-phenyl-*N'*-trimethylhydrazid^[85] [2.386 Å (Li-C = 2.293-2.529 Å)] und Fluorenyllithium^[83,84] [2.408 Å (Li-C = 2.336-2.501 Å)], sowie in DFT Berechnungen^[83] zur Festkörperstruktur von Fluorenyllithium [B3LYP mit Basissatz 6-31G*, 2.443 Å (Li-C = 2.359-2.536 Å)] gefunden werden.

Zusammenfassend werden im Folgenden noch einmal kurz die drei wichtigsten Strukturmerkmale dieses außergewöhnlichen komplexen Aggregates aufgezählt:

- » Bildung eines Aggregates aus *vier verschiedenen Anionen* neben Lithium-Kationen im Festkörper
- » Vorliegen von *Lithiumsulfid* neben verschiedenen Lithiumorganyle in einer Molekülstruktur
- » Erstmalige Bildung eines *Lithium-Diaryl-Komplexes* mit zwei unterschiedlichen aromatischen Systemen [Phenyllithium und α -(Phenylthio)benzylolithium]

Auf der Suche nach einem möglichen *Reaktionsmechanismus* für die Zersetzungsreaktion von α -(Phenylthio)benzylolithium sollte eine Analyse der hydrolisierten Reaktionlösung durch GC/EI-MS einen Hinweis geben. Neben dem Edukt **11** konnte man in der hydrolisierten Reaktionlösung u. a. verschiedene Kohlenwasserstoffe, *tert*-Butylphenylsulfid (**24**), Diphenyldisulfid (**25**) und 1,2-Diphenylethen (**26**) charakterisieren (Schema 35). Im Festkörper wurden folgende Lithiumprodukte charakterisiert: α -(Phenylthio)benzylolithium (**12**), Lithiumthiophenolat (**14**), Phenyllithium (**21**) und Lithiumsulfid (**22**) (Schema 35).



Schema 35

Die studierten Metallierungsreaktionen von Benzylphenylsulfid in Anwesenheit verschiedener koordinierender Verbindungen mit und ohne Lichteinwirkung zeigten Indizien dafür, dass es zu einer Reaktion der Benzylolithiumverbindung **12** in Anwesenheit von Tageslicht kommt. Dabei konnten von uns die typischen Carben-

Reaktionsprodukte, wie Phenyllithium (**21**), Lithiumthiophenolat (**14**) und diverse Kopplungsprodukte, gefunden werden. Dass in den Verbindungen des Typs **12** ein photochemischer Prozess angeregt wird, zeigt außerdem die gelbe Farbe der jeweiligen Kristalle. Daher wird für die Zersetzungsreaktion von α -(Phenylthio)benzyl-lithium folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:

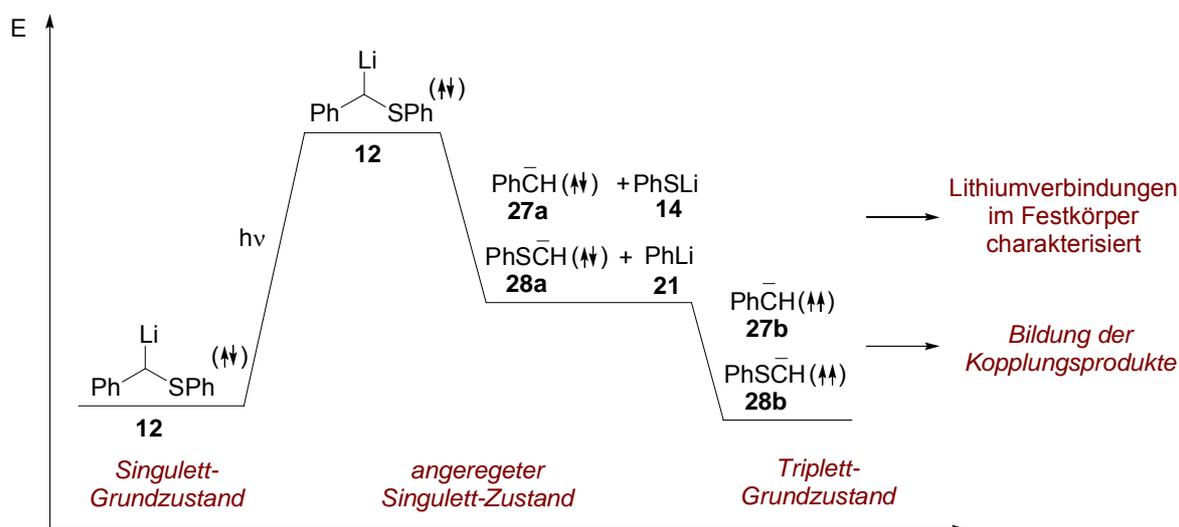


Abbildung 39

Induziert durch Tageslicht wird ein Elektron aus dem Singulett-Grundzustand der Benzylolithiumverbindung angeregt, so dass diese in einen angeregten Singulett-Zustand übergeht (Abbildung 39). Die Benzylolithiumverbindung **12** könnte dann in die Singulett-Carbene **27a** oder **28a** (im angeregten Singulett-Zustand) und der Lithiumverbindungen **14** bzw. **15** (wurden im Festkörper charakterisiert) zerfallen. Die Singulett-Carbene gehen nach einer Spinumkehr (Intersystem-Crossing) aus dem angeregten Singulett-Zustand in den Triplett-Grundzustand über. Diese Triplett-Carbene **27b** und **28b** können dann zu den entsprechenden Kopplungsprodukten weiterreagieren, die in der Reaktionslösung z. T. auch charakterisiert werden konnten.

Ein analoger Prozess wird für die photochemische Zersetzung von Diazomethan vorgeschlagen.^[86] Da die studierte Benzylolithiumverbindung **12** am metallierten Kohlenstoffzentrum einen Schwefelsubstituenten besitzen, der den Prozess des Intersystem-Crossing unterstützt, ist noch ein alternativer Ablauf denkbar (Abbildung 40).

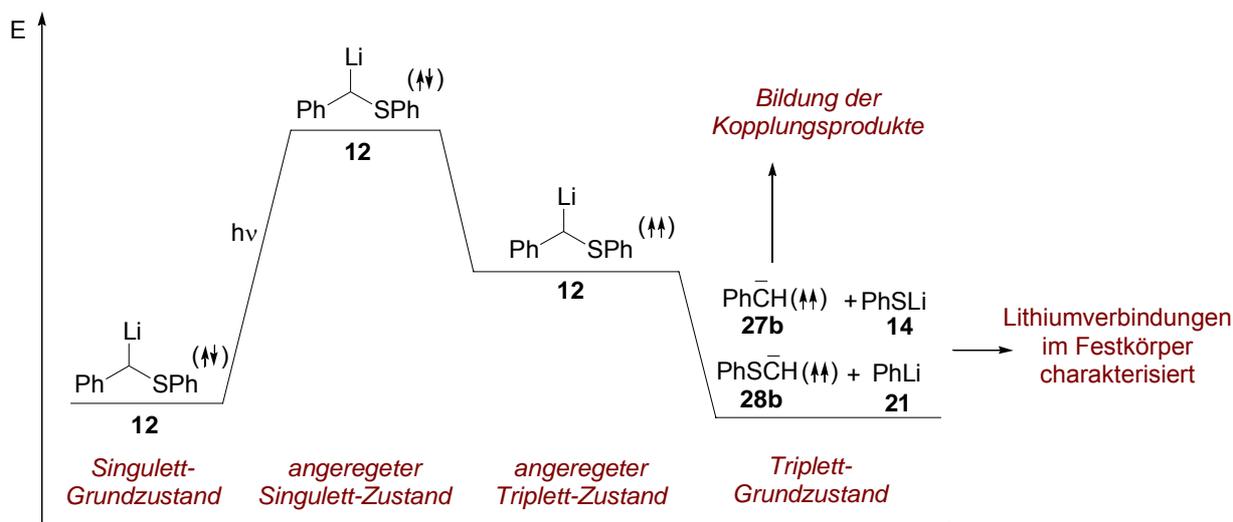


Abbildung 40

Dabei müßte es, induziert durch Tageslicht ebenfalls zu einer Anregung eines Elektrons der Benzylithiumverbindung **12** kommen, so dass diese aus dem Singulett-Grundzustand in den angeregten Singulett-Zustand übergeht (Abbildung 40). Nach einer Spinumkehr durch Intersystem-Crossing zerfällt die Lithiumverbindung **12** aus dem angeregten Triplett-Zustand in die Triplett-Carbene **27b** und **28b** (Triplett-Grundzustand) und die jeweiligen Lithiumverbindungen **14** bzw. **21**.

Der gesamte Prozess ist nach dem Spinerhaltungssatz nicht erlaubt und deshalb kinetisch gehemmt, so dass die Lithiumverbindung **12** unter normalen Bedingungen isoliert werden kann. Durch eine photochemische Anregung, in Kombination mit einer Spin-Umkehr durch Intersystem-Crossing, ist der Zerfall zu den Carben-Produkten und den entsprechenden Lithiumverbindungen jedoch denkbar. Schwefelsubstituenten und Aromaten unterstützen den Vorgang des Intersystem-Crossing und sprechen daher eher für den als zweites beschriebenen Vorgang (Abbildung 40).

T. Rüffer und *D. Steinborn* beobachteten ebenfalls eine Zersetzung von (Phenylthio)methylithium-PMDTA an Tageslicht (siehe Kapitel 0) und postulierten auch eine Zersetzungsreaktion über ein Triplett-Carben.^[70] Bei der Metallierung von Benzylphenylsulfid (**11**) mit *tert*-Butyllithium in Anwesenheit von PMDTA konnte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls eine Zersetzungsreaktion beobachtet werden (Kapitel 0), so dass dieser Reaktionstyp nicht auf eine Metallierung von Benzylphenylsulfid ohne koordinierende Zusätze beschränkt ist. Gleichzeitig wurde, im Rahmen dieser Studien an der Benzylithiumverbindung **12**, beobachtet, dass es unter Lichteinfluss

zum Ablösen des Lithiummetallfragmentes und der Bildung von solvens-separierten Ionenpaaren kommt. Ob dieser Prozess in diese Zersetzungsreaktion involviert ist, oder ein alternativer Reaktionsweg ist, lässt sich mit den vorliegenden Experimenten nicht eindeutig klären.

4.1.6 Zusammenfassung der Studien zur Lithiierung von Benzylphenylsulfid

Die wichtigsten Aussagen der Studien zur Lithiierung von Benzylphenylsulfid (**11**) sowohl in Gegenwart verschiedener koordinierender Zusätze [THF, TMEDA, PMDTA und (–)-Spartein] als auch unter donorbasenfreien Deprotonierungsbedingungen sowie der anschließenden Reaktionen werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

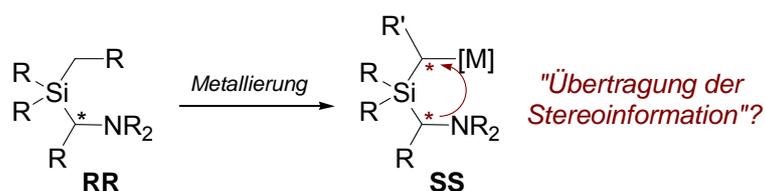
Durch eine neue Festkörperstruktur von **12·3THF** konnte gezeigt werden, dass das carbanionische Zentrum lediglich eine leicht pyramidale Konfiguration besitzt. Dies steht im Widerspruch zu der von *G. Boche* und Mitarbeitern gefundenen Festkörperstruktur von **12·3THF** und den darauf aufbauenden Interpretationen (*Kapitel 4.1.1*). Anhand der Untersuchungen zur Metallierung von **11** in Anwesenheit von **TMEDA** wurde eine Ablösung des Metallkomplexfragmentes vom „carbanionischen“ Zentrum induziert durch Tageslicht beobachtet. Es wurden sowohl die Molekülstruktur von **12·TMEDA** als auch des solvens-separierten Ionenpaares $\text{Ph}_2\text{SCH}^- \cdot [\text{Li}^+ \cdot (\text{TMEDA})_2]$ im Kristall mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (*Kapitel 0*). In Anwesenheit vom **PMDTA** konnte erstmals eine Zersetzungsreaktion der Benzyllithiumverbindung **12** beobachtet werden, wobei es gelang, die Molekülstruktur des Zersetzungsproduktes (Lithiumthiophenolat koordiniert von PMDTA) im Kristall mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufzuklären (*Kapitel 0*). Trotz intensiver Reaktivitätsstudien zur Metallierung von **11** in Anwesenheit von (–)-**Spartein** konnte eine Ablösung des Metallkomplexfragmentes vom stereogenen Kohlenstoffzentrum oder eine Zersetzungsreaktion nicht als Erklärung für die mangelnde Stereoselektivität bestätigt werden. Durch eine Metallierung von **11** ohne koordinierende Zusätze konnten weitere Produkte (Phenyllithium, Lithiumsulfid und Lithiumthiophenolat) der Zersetzungsreaktion neben der Benzyllithiumverbindung **12** charakterisiert werden. Diese Lithiumprodukte

kristallisierten alle gemeinsam in einer Festkörperstruktur aus, die viele interessante und bisher unbekannte Aspekte enthält (siehe *Kapitel 4.1.5*). Für die Bildung dieser Produkte wird eine Zersetzungsreaktion über ein Triplett-Carben vorgeschlagen, die in *Kapitel 4.1.5* näher erläutert wird.

In allen Molekülstrukturen der α -heteroatomsubstituierten Lithiumverbindungen **12** (Heteroatom = Schwefel) konnte eine Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch **negative Hyperkonjugation** über das Schwefelzentrum und durch **Mesomeriestabilisierung** über den Phenylsubstituenten bestätigt werden. In allen Festkörperstrukturen lag eine deutliche Tendenz zu einem **planaren „carbanionischen“ Zentrum** vor.

4.2 2-Silylsubstituierte N-Methylpyrrolidine

Während in *Kapitel 4.1* Studien zur asymmetrischen Induktion durch ein chirales Auxiliar (*intermolekular*) vorgestellt wurden, wird in diesem Kapitel auf die *intramolekulare Übertragung* einer Stereoinformation eingegangen. Dabei wurde die asymmetrische Induktion innerhalb eines starren Systems des Typs **SS** ausgehend von einem bestehenden, festen stereogenen Zentrum auf ein neu generiertes, metalliertes Stereozentrum betrachtet (vergleiche *Schema 4, Variante 1*) (*Schema 36*).



Schema 36

Generell wurden bislang für Studien an metallierten Kohlenstoffzentren in α -Position zu Silicium- und/oder Schwefelzentren, sowie zum Aufbau diastereomerenangereicherter Metallorganyle innerhalb des eigenen Arbeitskreises (Aminomethyl)-(metallomethyl)silane des allgemeinen Typs **HH** verwendet (*Abbildung 41*).

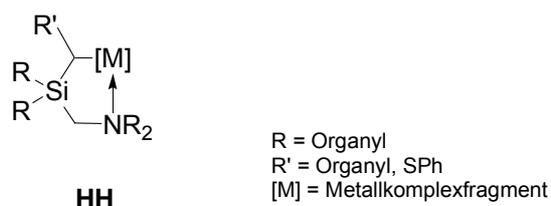


Abbildung 41

Die Einführung einer definierten stereochemischen Information erfolgte dabei durch Verwendung von optisch aktiven Aminen wie (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (*side-arm donation*) (*Abbildung 42*).

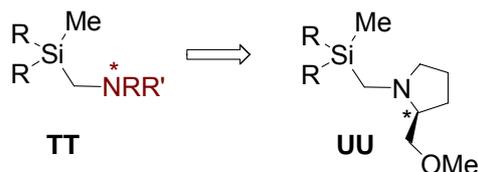


Abbildung 42

Im Rahmen dieser Arbeit war die Darstellung eines (Aminomethyl)(magnesiummethyl)silans durch Deprotonierung des entsprechenden (Aminomethyl)silans mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium geplant. Vorarbeiten hatten jedoch gezeigt, dass diese Deprotonierung lediglich in Systemen mit nur einer koordinierenden Gruppe möglich ist,^[87] so dass ein chirales Amin, wie SMP, zur Einführung einer definierten stereochemischen Information nicht in Frage kam. Durch den zusätzlich koordinierenden „Henkel“, die Methoxygruppe, würde eine Deprotonierung des (Aminomethyl)silanes mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium verhindert werden. Als Ursache für diesen Effekt wird vermutet, dass einerseits ein Molekül *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium vorkoordiniert werden muss und andererseits die Koordinationszahl des Magnesiums nur drei betragen darf.^[12]

Bei der Syntheseplanung galt es daher folgende Kriterien zu beachten:

- nur *eine* koordinierende Gruppe
- Möglichkeit der Darstellung in enantiomerenangereicherter oder *enantiomerenreiner*⁹ Form
- möglichst *kleiner* (Aminomethyl)rest (möglichst geringer sterischer Einfluss)
- das definierte, unmetallierte, Stereozentrum sollte Bestandteil des Li-N-C*-Si-C-Fünfrings sein (ergibt sich durch Stabilisierung des Metallzentrums durch das Stickstoffzentrum); dadurch sollte ein möglichst *starres System zur Übertragung der Stereoinformation* auf ein potentiell zweites, metalliertes Stereozentrum innerhalb dieses Fünfrings, geschaffen werden (*Abbildung 43*)

⁹ Von enantiomerenreinen Verbindungen wird gesprochen, wenn nur ein Stereoisomer mit den üblichen spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden kann.

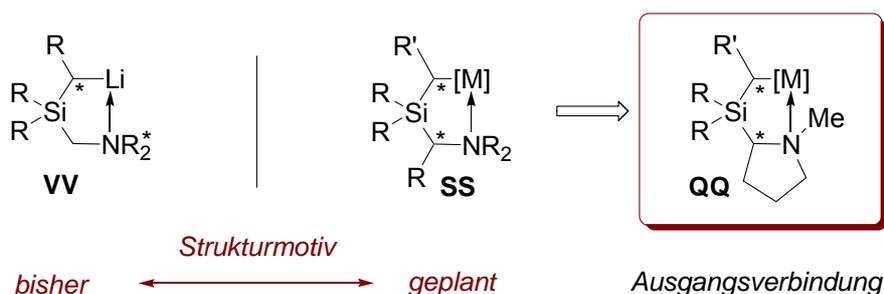
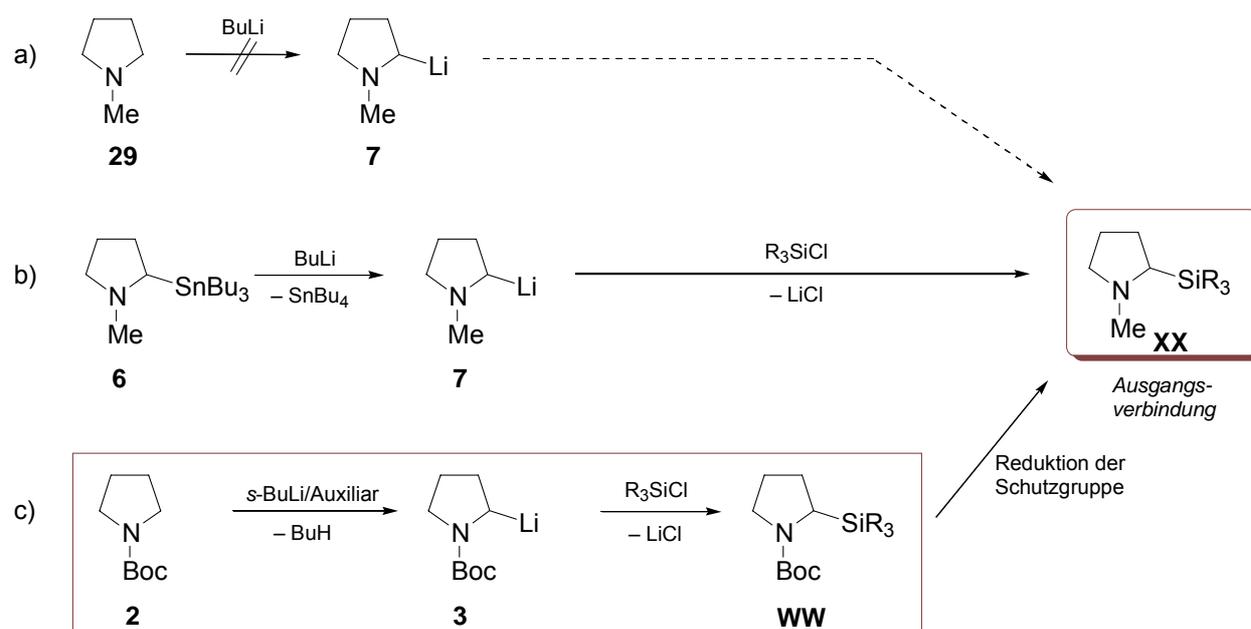


Abbildung 43

Bislang wurden (Aminomethyl)silane in unserem Arbeitskreis meist durch Umsetzung von (Chlormethyl)silanen mit Aminen dargestellt.^[9,10] Da aber auf diese Weise die geplante Verbindung **XX** (Schema 37) nicht dargestellt werden konnte, musste eine andere Synthesestrategie für diese (Aminomethyl)silane gefunden werden.

Der Syntheseweg zur chiralen Ausgangsverbindung **XX** und weiterführende Arbeiten zur Enantiomerenanreicherung von **XX**, sowie Studien zum anschließenden Aufbau eines zweiten Stereozentrums, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, werden im Folgenden kurz vorgestellt und in den anschließenden Kapiteln eingehender diskutiert.

Für die Synthese von (Aminomethyl)silanen aufbauend auf einem Pyrrolidingrundgerüst, d. h. die **Darstellung von 2-silylsubstituierten Pyrrolidinderivaten**, sind prinzipiell drei verschiedene Wege (a-c) vorstellbar (Schema 37):



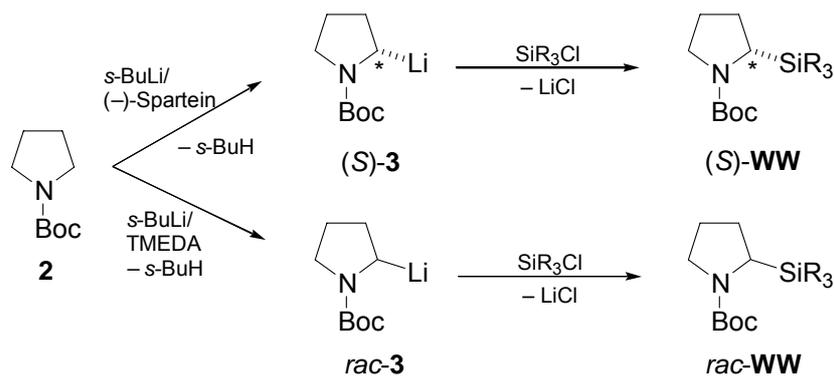
Schema 37

Der erste Weg (a, *Schema 37*), eine direkte Metallierung von *N*-Methylpyrrolidin (**29**), ist nicht durchführbar, da ohne eine aktivierende bzw. dirigierende Gruppe am Stickstoffzentrum eine Deprotonierung des Pyrrolidinrings in α -Position zum Heteroatom nicht möglich ist.^[27,31]

Die zweite Strategie (b, *Schema 37*), die Darstellung der Lithiumverbindung 2-Lithio-*N*-methylpyrrolidin (**7**) durch einen *kinetisch kontrollierten Zinn-Lithium-Austausch* und anschließender Umsetzung der Lithiumverbindung **7** mit einem Elektrophil ist eine gängige Methode zur Darstellung 2-substituierter *N*-Methylpyrrolidine (**XX**). Diese Variante wird bevorzugt zur Darstellung enantiomerenangereicherter 2-substituierter *N*-Methylpyrrolidine aus der entsprechenden enantiomerenangereicherten Zinnverbindung (*S*)-**6** eingesetzt (vergleiche *Kapitel 2.2.3*).^[39]

Bei der dritten Synthesestrategie (c, *Schema 37*) wird zunächst das Stickstoffzentrum mit der Boc-Gruppe geschützt, so dass eine anschließende Metallierung in α -Position zum Heteroatom dirigiert wird. Dieses 2-Lithiopyrrolidin kann dann ebenfalls mit Elektrophilen zu 2-substituierten *N*-Boc-Pyrrolidinen umgesetzt werden (vergleiche *Kapitel 2.2.2*). Die entsprechenden 2-substituierten *N*-Methylpyrrolidine **XX** erhält man nach einer Reduktion der geschützten Pyrrolidine. Auf diese Weise wird u. a. die Zinnverbindung **6** dargestellt, welche als Edukt für die zweite Synthesestrategie (b, *Schema 37*) fungiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der dritte Syntheseweg gewählt, um die geplanten 2-silylsubstituierten *N*-Methylpyrrolidine in racemischer und enantiomerenangereicherter Form aufzubauen (*Kapitel 4.2.1*). Das geschützte Amin (*N*-Boc-Pyrrolidin) wurde mit *sec*-Butyllithium in Gegenwart eines Auxiliars metalliert und anschließend die Lithiumverbindung mit verschiedenen Chlorsilanen umgesetzt. Dabei erfolgte die Einführung der stereochemischen Information durch Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin mit *sec*-Butyllithium/(-)-Sparteinein, während die analoge racemische Verbindung durch Metallierung in Anwesenheit von TMEDA anstelle von (-)-Sparteinein erhalten werden konnte (*Schema 38*).



Schema 38

Durch Variation der organischen Reste am Siliciumzentrum konnten die 2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidine **rac-30a**, **(S)-30a** (e. r. = 94:6) und **rac-30b** aufgebaut werden (*Kapitel 4.2.2*). Durch anschließende Reduktion der Schutzgruppe wurden die entsprechenden 2-silylsubstituierten *N*-Methylpyrrolidine **rac-31a**, **(S)-31a** (e. r. = 94:6) und **rac-31b** erhalten (*Abbildung 44*).

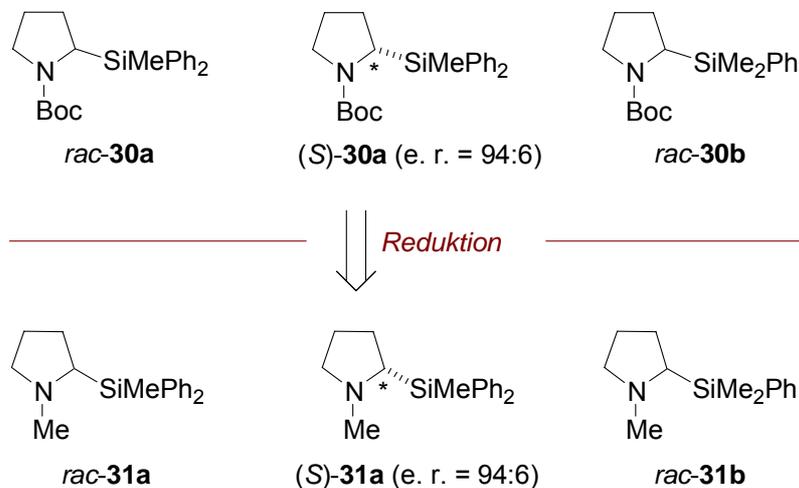
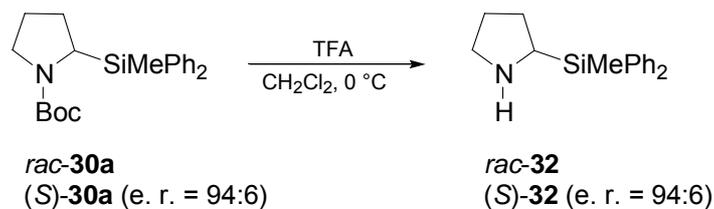


Abbildung 44

Die entsprechenden „ungeschützten“ 2-(methylphenylsilyl)substituierten Pyrrolidine **rac-32** und **(S)-32** (e. r. = 94:6) konnten durch Umsetzung der beiden 2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidine **rac-30a** und **(S)-30a** (e. r. = 94:6) mit Trifluoressigsäure dargestellt werden (*Schema 39*).



Schema 39

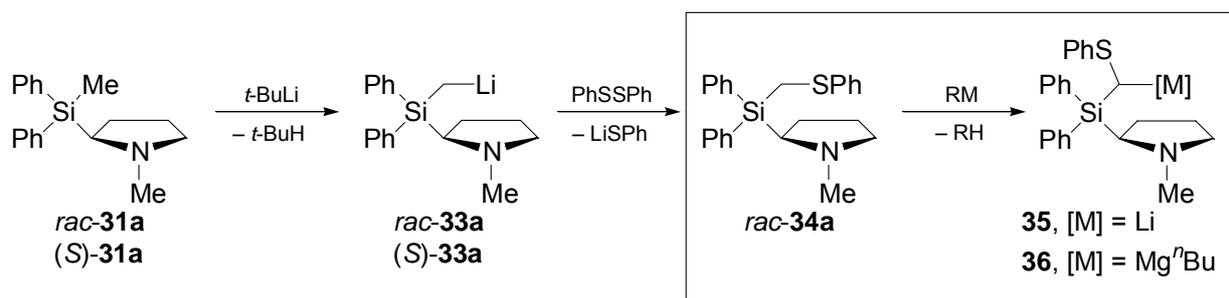
Da die Verbindung *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (**31**) im Rahmen dieser Arbeit sowohl in racemischer als auch in enantiomerenangereicherter Form synthetisiert werden konnte, war es wichtig, eine **Analysemethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit** zu entwickeln (*Kapitel 4.2.3*). In vielen Fällen ist es möglich, bei stickstoffhaltigen Systemen durch Zusatz von Mandelsäure im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Diastereomerenverhältnisse zu bestimmen (die entsprechenden Enantiomerenverhältnisse können daraus abgeleitet werden).^[88] Dieses war aber im Beispiel der Synthese 2-silylsubstituierter Pyrrolidinderivate nicht auf jeder Stufe der Synthese möglich:

- Die *N*-Boc-geschützten Verbindungen *rac-30a*, (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) und *rac-30b* zeigten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bereits sehr breite Signale, so dass durch eine Umsetzung mit Mandelsäure keine klare Separierung zu erwarten war.
- Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 2-(methyldiphenylsilyl)substituierten *N*-H-Pyrrolidine *rac-32* und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) zeigten nach Zusatz von (*S*)-(+)-Mandelsäure eine Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe am Siliciumzentrum, so dass erstmals ein Enantiomerenverhältnis von 94:6 bestimmt werden konnte.
- Dieses Enantiomerenverhältnis konnte durch die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindung *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [*rac-31a* und (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] nach Zusatz von (*R*)-(–)-Mandelsäure bestätigt werden. Zusätzlich konnte erstmals durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die absolute Konfiguration des stereogenen Kohlenstoffzentrums des Hauptenantomers zu (*S*) bestimmt werden.

- Diese Analysenmethode zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses konnte nicht auf die Verbindung *N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) angewendet werden, da trotz Zusatz von (*R*)-(-)- bzw. (*S*)-(+)-Mandelsäure bzw. anderer gebräuchlicher optisch aktiver Säuren keine Separierung von Resonanzsignalen im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum zu beobachten waren.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war **die enantiomerenreine Darstellung** eines 2-silylsubstituierten *N*-Methylpyrrolidins. Durch Umsetzung von *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a**] (e. r. = 94:6) mit Mandelsäure konnte eine Enantiomerentrennung erreicht werden, so dass man das enantiomerenreine Silan (*S*)-**31a** (e. r. ≥ 99:1) isolieren konnte. Es wurde ebenfalls eine Racematspaltung von *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) mit Mandelsäure versucht, die aber aufgrund der geringen Ausbeute nicht weiter verfolgt wurde.

Anhand des Silans *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) wurden Studien zur *intramolekularen* Übertragung einer definierten stereochemischen Information an einer metallierten schwefelsubstituierten Methyleneinheit durchgeführt (*Kapitel 4.2.4*). Die Deprotonierung der Schwefelverbindung *rac*-**34a** mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium stellt einen interessanten Zugang zu diastereomerenangereicherten Magnesiumalkylen dar, der bis dato nicht bekannt war.^[87]

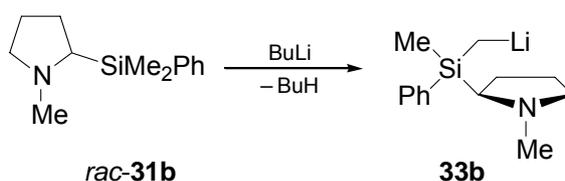


Schema 40

Das (phenylthio)substituierte Edukt *rac*-**34a** wurde durch Lithiierung der Ausgangssubstanz *rac*-**31a** und anschließender Umsetzung der erhaltenen Lithiumverbindung *rac*-**33a** mit Diphenyldisulfid dargestellt. Die Studien zur Metallierung der

Schwefelverbindung *rac-34a* wurden nur an der racemischen Verbindung durchgeführt, da gerade die Einführung der Phenylthiogruppe ein Problem darstellte (Ausbeute nur 17 %). Lediglich die Deprotonierung des Silans (*S*)-**31a** (e. r. \geq 99:1) mit *tert*-Butyllithium, der erste Schritt zur Einführung einer Phenylthiogruppe, wurde auch an der enantiomerenreinen Verbindung studiert. Ein weiterer Einsatz der enantiomerenreinen Verbindung (*S*)-**31a** (e. r. \geq 99:1) erschien vor einer Optimierung der Reaktionsbedingungen nicht sinnvoll.

Im Rahmen dieser Studien an 2-silylsubstituierten *N*-Methylpyrrolidinen sollte erstmals die Möglichkeit, ein **stereogenes Siliciumzentrum durch Deprotonierung aufzubauen**, untersucht werden (*Kapitel 4.2.5*). Für diese Studien wurde das 2-silylsubstituierte Pyrrolidin *N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac-31b*) genutzt, da in diesem System durch Deprotonierung eine der beiden diastereotopen Methylgruppen das zentrale Siliciumatom in ein stereogenes Zentrum umgewandelt werden kann.



Schema 41

Es sollte möglich sein, durch eine Deprotonierung von *rac-31b* in chiraler Umgebung, nach einer Vorkoordination der Lithiumalkylbase am Stickstoffzentrum, zwischen den beiden diastereotopen Methylgruppen zu unterscheiden, so dass es bevorzugt zur Bildung eines Diastereomers kommt. Entscheidend für das Diastereomerenverhältnis ist hierbei der Schritt der Deprotonierung. Für gute Stereoselektivitäten war die Verwendung eines starren Systems, welches aber auch bei tiefen Temperaturen eine ausreichende Reaktivität besitzen muss, von großer Bedeutung.

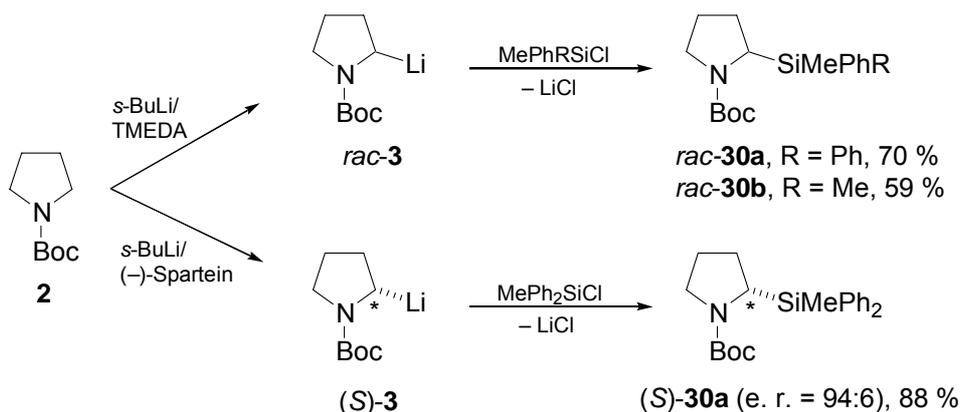
Auf die Synthese des enantiomerenangereicherten Edukts (*S*)-**31b** wurde verzichtet, da erste orientierende Studien an der racemischen Verbindung *rac-31b* keine nennenswerte asymmetrische Induktion zeigten.

In den folgenden Kapiteln wird nun näher auf die

- Synthese der 2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidine *rac*-**30a**, (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) und *rac*-**30b** (*Kapitel 4.2.1*)
- Modifikation der Schutzgruppe am Stickstoffzentrum (*Kapitel 4.2.2*)
- Bestimmung der Enantiomerenreinheit der *N*-methylsubstituierten Verbindung (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) und der *N*-H-substituierten Verbindung (*S*)-**32a** (e. r. = 94:6), Isolierung der enantiomerenreinen Verbindung (*S*)-**31a** (e. r. \geq 99:1) und Versuche zur Racematspaltung von *rac*-**31b** (*Kapitel 4.2.3*)
- Untersuchungen zum Aufbau einer diastereomerenangereicherten Magnesiumverbindung durch Metallierung, aufbauend auf *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) (*Kapitel 4.2.4*)
- Studien zum Aufbau eines stereogenen Siliciumzentrums durch Deprotonierung anhand von *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) (*Kapitel 4.2.5*)

eingegangen.

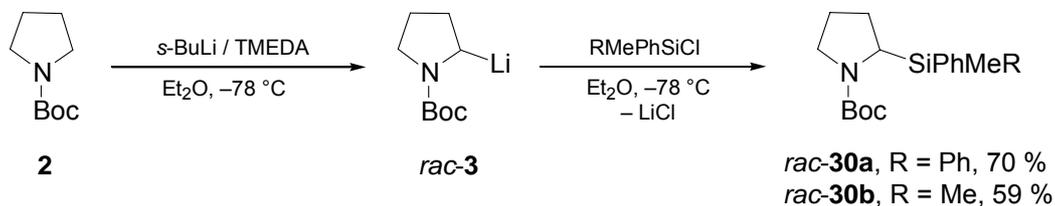
4.2.1 Darstellung von 2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidinen



Schema 42

Die Darstellung des geschützten Amins *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)pyrrolidin (*N*-Boc-Pyrrolidin) (**2**) erfolgte aus Di-*tert*-Butyldicarbonat und Pyrrolidin (analog zu der bekannten Synthese von *N*-Boc-Piperidin).^[30,33] Die verschiedenen 2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidine *rac*-**30a**, (*S*)-**30a** und *rac*-**30b** konnten anschließend durch Deprotonierung des geschützten Amins mit *sec*-Butyllithium/TMEDA bzw. *sec*-Butyllithium/(–)-Sparteine und anschließender Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorsilan dargestellt werden (Schema 42).

4.2.1.1 Synthese von racemischen 2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidinen



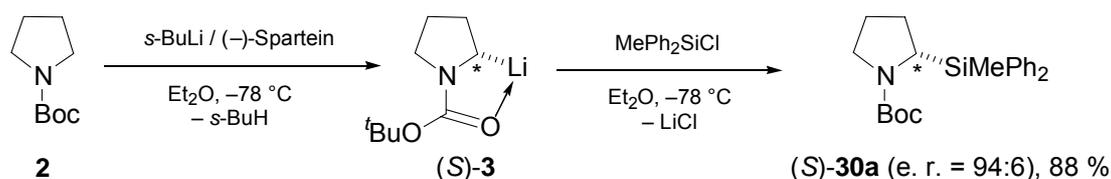
Schema 43

Zur Synthese von *rac*-2-(Methyldiphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-**30a**) und *rac*-2-(Dimethylphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-**30b**) wurde *N*-Boc-Pyrrolidin (**2**) in

Diethylether gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten *sec*-Butyllithium/TMEDA metalliert. Nach zwei Stunden bei dieser Temperatur wurde die Lithiumverbindung *rac*-**3** jeweils mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten des entsprechenden Chlorsilans umgesetzt und anschließend die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Stunden hydrolysierte man die Reaktionsmischung und isolierte die entsprechenden Rohprodukte *rac*-**30a** und *rac*-**30b**, welche durch Kugelrohrdestillation gereinigt wurden. Man erhielt *rac*-2-(Methyldiphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-**30a**) und *rac*-2-(Dimethylphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-**30b**) in spektroskopisch reiner Form in Ausbeuten von 70 und 59 %. Die Ausbeuten fielen, im Vergleich zu der Darstellung der literaturbekannten Verbindung *rac*-2-(Trimethylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (Ausbeute: 81 %),^[22,30] geringer aus, was auf die Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvolleren Chlorsilanen zurückzuführen sein könnte.

4.2.1.2 Synthese von enantiomerenangereichertem (*S*)-2-(Methyldiphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin [(*S*)-**30a** (e. r. = 94:6)]

Die Darstellung der enantiomerenangereicherten Verbindung (*S*)-2-(Methyldiphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin [(*S*)-**30a**] (e. r. = 94:6) erfolgte in Anlehnung an die Synthese der racemischen Verbindung *rac*-**30a** und analog zur der literaturbekannten Darstellung von (*S*)-2-(Trimethylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (76 % Ausbeute, e. r. = 98:2)^[22]. Die Metallierung wurde in Anwesenheit des chiralen Amins (–)-Sparteïn anstelle von TMEDA durchgeführt, so dass man in einer *kinetisch-kontrollierten, enantiotop-differenzierenden* Deprotonierungsreaktion zu der enantiomerenangereicherten Lithiumverbindung (*S*)-**3** gelangt, die anschließend mit Chlormethyldiphenylsilan zu dem entsprechenden enantiomerenangereicherten Pyrrolidin (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) umgesetzt werden konnte.



Schema 44

Als Reaktionstemperatur wurde $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt, um bei der kinetisch kontrollierten Deprotonierungsreaktion eine möglichst hohe Stereoselektivität zu erhalten. Weiterhin war für die Ausbildung eines guten Enantiomerenverhältnisses entscheidend, eine Alkyllithiumbase zu verwenden, die reaktiv genug für eine Deprotonierung ist, aber trotzdem eine ausreichende Selektivität bei dieser tiefen Temperatur besitzt. Vorarbeiten von *P. Beak* und Mitarbeitern hatten gezeigt, dass *tert*-Butyllithium zwar reaktiv genug für eine Metallierung ist, aber fast keine asymmetrische Induktion bewirkt, während *n*-Butyllithium für eine Deprotonierung des geschützten Amins **2** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht reaktiv genug ist. Vorversuche mit *tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium ergaben die gleichen Beobachtungen. In Analogie zu Arbeiten von *P. Beak* und Mitarbeitern wurde daher *sec*-Butyllithium/(–)-Sparteïn als Deprotonierungsreagenz gewählt.

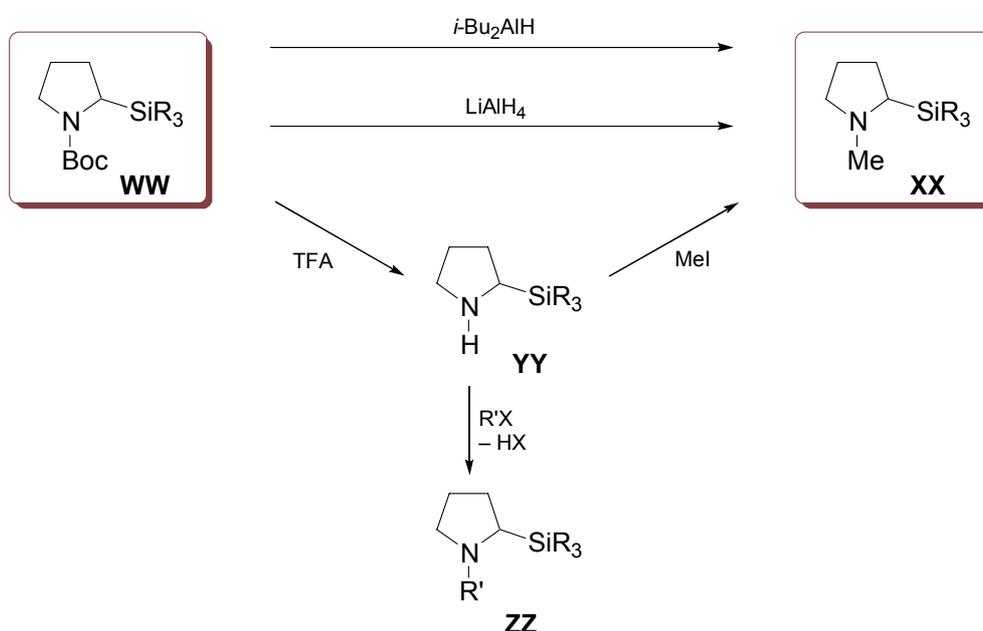
Aufgrund des sterisch anspruchsvolleren chiralen Auxiliars wurde die Reaktionszeit, verglichen mit der Darstellung von (*S*)-2-Lithio-*N*-Boc-Pyrrolidin, von 6 auf 16 Stunden verlängert.^[22,35]

Die Umsetzung der Lithiumverbindung (*S*)-**3** mit Chlormethyldiphenylsilan und die Aufarbeitung erfolgten analog zur der Synthese von *rac*-**30a**. Man erhielt (*S*)-2-(Methyldiphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin [(*S*)-**30a** (e. r. = 94:6)] in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 88 %. Im Vergleich dazu betrug die Ausbeute der literaturbekannten Verbindung (*S*)-2-(Trimethylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin lediglich 76 % (e. r. = 98:2).^[22]

Das Enantiomerenverhältnis konnte anhand der Verbindungen *rac*-**30a** und (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) noch nicht bestimmt werden, da aufgrund der Schutzgruppe die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sehr breit wurden und keine Separierung der Resonanzsignale durch Zusatz von Mandelsäure (*Kapitel 4.2.2.1*) zu erwarten war. Im Vorgriff auf die nächsten Kapitel soll an dieser Stelle aber bereits erwähnt werden, dass das Enantiomerenverhältnis 94:6 betrug.

4.2.2 Modifikation der Schutzgruppe am Stickstoffzentrum

Nachdem die Schutzgruppe *tert*-Butoxycarbonyl für die Deprotonierung und damit für die Einführung eines Elektrophils in α -Position zum Stickstoffzentrum notwendig war, erwies sie sich für die nachfolgenden Synthesen und analytischen Studien, z. B. für die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse, als hinderlich. Es boten sich mehrere Möglichkeiten an, diese Schutzgruppe zu modifizieren (z. B. durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid oder Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid) oder zu entfernen (z. B. durch Umsetzung mit Trifluoressigsäure) (Schema 45).



Schema 45: Modifikation der *tert*-Butoxycarbonylgruppe.

Alle drei vorgestellten Reaktionswege, die Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid und Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid und das Entfernen der Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure, wurden im Rahmen dieser Arbeit studiert. Die *Tabelle 18* gibt einen kurzen Überblick über die verwendeten Methoden und die entsprechenden Ausbeuten.

Tabelle 18: Ausbeuten [%] der verschiedenen Reaktionen von *rac*-**30a**, (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) und *rac*-**30b** (Reduktion mit LiAlH₄, *i*-Bu₂AlH und Entfernen der Schutzgruppe mit TFA).

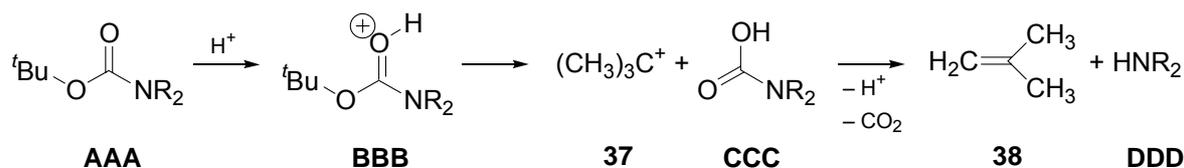
Edukt	R	TFA	LiAlH ₄	<i>i</i> -Bu ₂ AlH
<i>rac</i> - 30a	MePh ₂	40 %	52 %	51 %
(<i>S</i>)- 30a (e. r. = 94:6)	MePh ₂	35 %	44 %	51 %
<i>rac</i> - 30b	Me ₂ Ph	----	----	73 %

Durch die Umsetzung der geschützten, 2-(methyldiphenylsilyl)substituierten Pyrrolidine *rac*-**30a** und (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) mit Trifluoressigsäure konnten die entsprechenden „ungeschützten“ Amine *rac*-**32** und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) erhalten werden. Diese waren von besonderem Interesse, da sie wichtige Edukte für die Einführung funktioneller Gruppen am Stickstoffzentrum darstellten. Anhand der „ungeschützten“ Pyrrolidine *rac*-**32** bzw. (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) konnte zum ersten Mal das Enantiomerenverhältnis von (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) bestimmt werden.

Die drei *N*-methylsubstituierten Pyrrolidine *rac*-**31a**, (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) und *rac*-**31b** erhielt man durch Reduktion der Schutzgruppe mit Lithiumaluminiumhydrid oder Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid. Anhand dieser Pyrrolidine konnte ebenfalls das Enantiomerenverhältnis von (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) bestätigt werden und zusätzlich gelang es, den beiden Enantiomeren eine absolute Konfiguration zu zuordnen. Außerdem waren die *N*-methylsubstituierten Pyrrolidine *rac*-**31a** und *rac*-**31b** wichtige Edukte für weiterführende Studien zum Aufbau eines zweiten Stereozentrums.

4.2.2.1 Entfernen der Schutzgruppe und anschließende Substitution des Stickstoffzentrums

Als gängige Methode zur Abstraktion der Boc-Gruppe wird in der präparativen Synthesechemie das geschützte Amin mit starken Säuren (Salzsäure oder Trifluoressigsäure) oder starken Basen (Natronlauge) umgesetzt. Dabei entsteht intermediär in einem E1-Eliminierungsmechanismus neben dem „ungeschützten“ Amin **DDD**, ein *tert*-Butyl-Kation (**37**), welches zu Isobuten (**38**) deprotoniert wird (Schema 46).^[89]

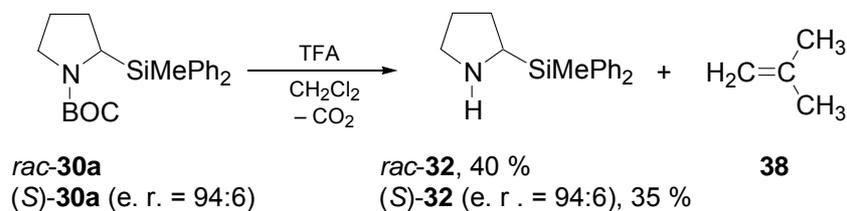


Schema 46

In der Literatur werden die Ausbeuten zur Umsetzung *N*-Boc-geschützter Pyrrolidine und Piperidine mit Trifluoressigsäure mit 80-98 % angegeben.^[33,90] Die Abspaltung der Schutzgruppe mit Natronlauge verläuft laut Literaturangaben in Ausbeuten zwischen 71-95 %.^[22,32,35]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion der geschützten, 2-(methyldiphenylsilyl)substituierten Amine *rac*-**30a** und (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) mit Trifluoressigsäure untersucht, in der man die entsprechenden 2-silylsubstituierten *N*-H-Pyrrolidine *rac*-**32** und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) erhielt.

Darstellung von *rac*-**32** und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6)



Schema 47

Zur Darstellung der „ungeschützten“, 2-(methyldiphenylsilyl)substituierten Amine *rac*-**32** und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) tropfte man zu einer Lösung der geschützten *N*-Boc-Pyrrolidine *rac*-**30a** bzw. (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) in Dichlormethan bei 0 °C fünf Stoffmengenäquivalente Trifluoressigsäure. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde nach 60 Minuten Rühren bei Raumtemperatur mittels einer Kontrolle durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt und die Reaktion durch Zugabe von Natronlauge beendet. Das Rohprodukt wurde isoliert und einer Kugelrohrdestillation unterzogen. Man erhielt *rac*-2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**32**) bzw. (*S*)-2-(Methyldiphenyl-

silyl)pyrrolidin [(*S*)-**32** (e. r. = 94:6)] als hellgelbes Öl in spektroskopisch reiner Form, mit Ausbeuten von 40 % (*rac*-**32**) bzw. 35 %. Es wurden keine weiteren Versuche unternommen, die Ausbeute zu steigern.

Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses

Durch Abspaltung der Boc-Schutzgruppe konnte zum ersten Mal das Enantiomerenverhältnis des „ungeschützten“, 2-(methyldiphenylsilyl)substituierten Pyrrolidins (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Eine NMR-Probe von *rac*-**32** in Chloroform-*d* wurde mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten (*S*)-(+)-Mandelsäure versetzt. Man konnte im ¹H-NMR-Spektrum eine Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe am Silicium in zwei Singulettensignale (0.56 und 0.59 ppm) beobachten, wobei sich, wie erwartet, für die racemische Verbindung *rac*-**32** ein Integralverhältnis von 1:1 einstellte (Abbildung 45, links).

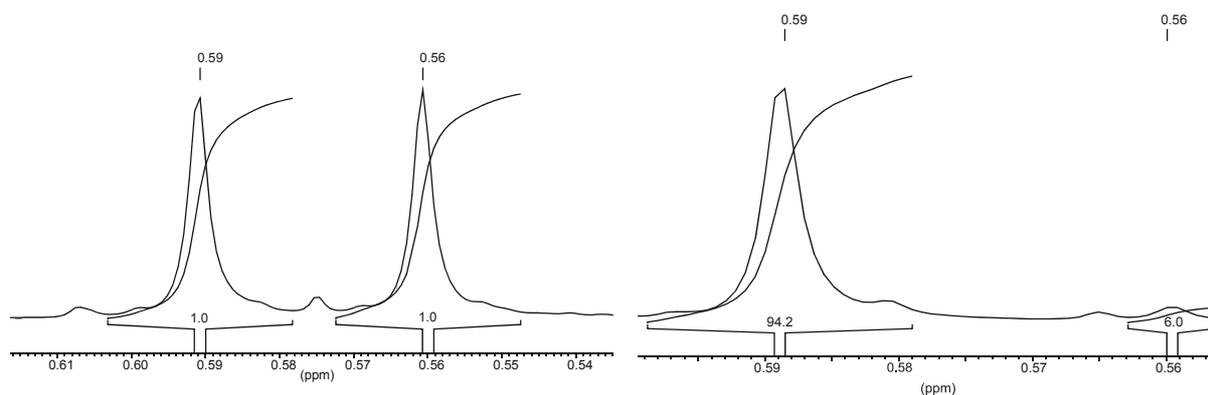


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von *rac*-**32** + (*S*)-(+)-Mandelsäure (links) und (*S*)-**32** + (*S*)-(+)-Mandelsäure.

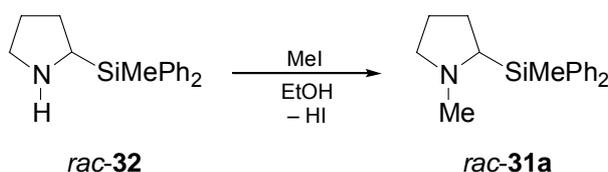
Eine NMR-Probe des enantiomerenangereicherten Silans (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) in Chloroform-*d* wurde ebenfalls mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten (*S*)-(+)-Mandelsäure versetzt. Man konnte auch hier eine Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe in zwei Singulettensignale (0.56 und 0.59 ppm) beobachten, allerdings mit einem Integralverhältnis von 94:6. Dadurch ergab sich ein Enantiomerenverhältnis von 94:6 für das enantiomerenangereicherte Silan (*S*)-**32** (e. r. = 94:6). Eine anschließende Zugabe der racemischen Verbindung *rac*-**32** zur NMR-Probe der enantiomerenangereicherten Verbindung (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) zeigte

eine Veränderung des Integralverhältnisses der beiden Singulettssignale zueinander und bestätigte damit die Signalzuordnung.

Eine Zuordnung der absoluten Konfiguration zu dem jeweiligen Resonanzsignal war durch diese NMR-Experimente nicht möglich. Erst durch die spätere Darstellung von *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [*rac*-**31a** und (*S*)-**31a**] und der Kristallisation von (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die absolute Konfiguration des Hauptenantomers auf (*S*) bestimmt werden und durch Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums des vermessenen Einkristalls dem entsprechenden Resonanzsignal zugeordnet werden (*Kapitel* 4.2.3.2).

Substitution des Stickstoffzentrums

Die „ungeschützten“, 2-(methyldiphenylsilyl)substituierten Pyrrolidine *rac*-**32** und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) waren aufgrund ihrer Substitutionsmöglichkeit am Stickstoffzentrum von hohem synthetischen Interesse, da man an der ungeschützten Aminfunktion weitere funktionelle Gruppen einführen kann. Studiert wurde diese Möglichkeit am Beispiel der Einführung einer Methylgruppe am Stickstoffzentrum der racemischen Verbindung *rac*-**32** mit Methyljodid. Entgegen früherer Berichte, bei denen die Methylierung am Stickstoffzentrum von 2,5-Bis(trimethylsilyl)pyrrolidin mit Methyljodid oder Dimethylsulfat scheiterte,^[91] gelang eine Methylierung der Aminfunktion von *rac*-**32** mit Methyljodid in Ethanol.



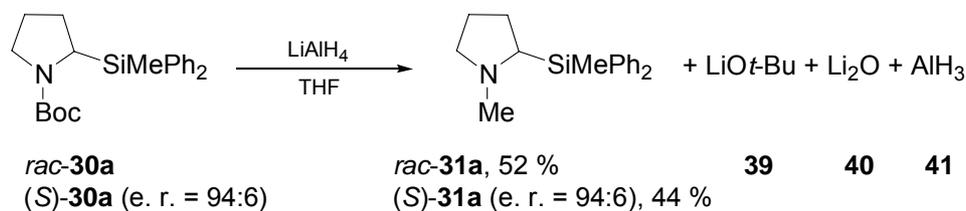
Schema 48

Eine Lösung des „ungeschützten“ Pyrrolidins *rac*-**32** in Ethanol wurde bei 0 °C mit einem Stoffmengenäquivalent Methyljodid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 60 Minuten wurde die Reaktion beendet und man erhielt nach Aufarbeitung des Rohproduktes *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) als leicht

gelbes Öl. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, die Auswertung des GC-EI/MS-Spektrums ergab allerdings ein Verhältnis von Produkt zu Edukt von nahezu 1:1. Das Produkt *rac-31a* wurde nicht isoliert. Es wurden keine weiteren Versuche unternommen, durch Variation der Reaktionszeit, der Temperatur bzw. der Konzentration, den Reaktionsumsatz zu steigern, da *rac-31a* auf dem in *Kapitel 4.2.2.2* beschriebenen Syntheseweg rein dargestellt wurde. Es konnte aber gezeigt werden, dass die Einführung einer Methylgruppe am Stickstoffzentrum durch Methyljodid entgegen früherer Berichte^[91] in mäßigen Ausbeuten abläuft.

4.2.2.2 Reduktion der Schutzgruppe mit Lithiumaluminiumhydrid

Um den präparativ aufwendigen Weg der Schutzgruppen-Abspaltung und anschließender Methylierung zu umgehen, wurde versucht die gewünschten Produkte *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [*rac-31a* bzw. (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] durch Reduktion der Boc-Gruppe auf direktem Wege zu synthetisieren. Als Reduktionsmittel wurde, in Analogie zu den literaturbekannten Reduktionen *N*-Boc-geschützter Pyrrolidinderivate,^[92,93] zunächst Lithiumaluminiumhydrid untersucht.



Schema 49

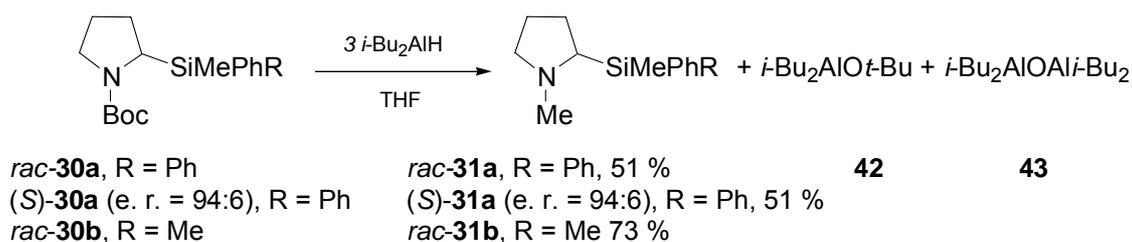
Die *N*-Boc-geschützten Pyrrolidine *rac-30a* bzw. (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) wurden in THF gelöst und zu einer Suspension von 5.8 Stoffmengenäquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in THF bei 0 °C getropft. Zur vollständigen Umsetzung erhitze man die Reaktionsmischung 18 Stunden unter Rückfluss zum Sieden. Im Anschluss an eine wässrige Aufarbeitung wurden die Rohprodukte *rac-31a* bzw. (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) einer Kugelrohrdestillation unterzogen.

Auf diese Weise konnten *rac-N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac-31a*) bzw. *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] in

Ausbeuten von 52 % bzw. 43 % als farblose Öle isoliert werden. Ausbeuten von 75 bis 91 % (Reaktionszeit 18 Stunden), wie sie in der Literatur zu finden sind,^[92,93] konnten auch durch eine Variation der Reaktionszeit nicht erreicht werden. Zwar konnte durch eine längere Reaktionszeit die Ausbeute gesteigert werden, jedoch wurden parallel dazu Zersetzungsreaktionen beobachtet. Weiterhin wurde versucht, durch Erhöhung der Stoffmengenäquivalente an Lithiumaluminiumhydrid, die Ausbeute zu steigern, wobei sich keine entscheidende Verbesserung der Ausbeute zeigte. Problematisch stellte sich die Aufarbeitung des Rohproduktes heraus. Gerade bei der abschließenden Kugelrohrdestillation musste auf niedrige Temperaturen geachtet werden, um eine parallel ablaufende Zersetzungsreaktion möglichst zu unterbinden.

4.2.2.3 Reduktion der Schutzgruppe mit Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid

Die Arbeitsgruppe um *R. Gawley* verwendete im Rahmen ihrer Arbeiten zu chiralen Organolithiumverbindungen und deren Reaktivität mit Elektrophilen als Reduktionsmittel bevorzugt Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid.^[39] Deshalb wurde auch dieses Reduktionsmittel an den drei Boc-geschützten Pyrrolidinen *rac*-**30a**, (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) und *rac*-**30b** untersucht.



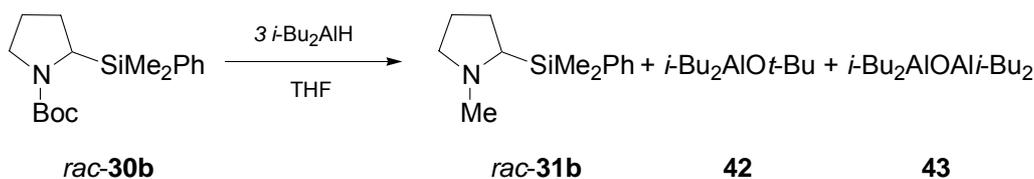
Schema 50

Zu einer Lösung der *N*-Boc-geschützten Pyrrolidine *rac*-**30a**, (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) bzw. *rac*-**30b** in THF wurde bei 0 °C eine Lösung von 3.5 Stoffmengenäquivalenten Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid in Cyclohexan getropft. Zur Vervollständigung der Reduktion erhitzte man die Lösung 28-32 Stunden zum Sieden. Anschließend hydrolisierte man das unverbrauchte Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid und isolierte die

organische Phase. Die Produkte *rac*-**31a**, (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) bzw. *rac*-**31b** konnten durch Kugelrohrdestillation in Ausbeuten zwischen 51-73 % erhalten werden. Zum Vergleich konnte *N*-Methyl-2-(tributylstanno)pyrrolidin von *R. Gawley* und Mitarbeitern in einer Ausbeute von 75 % (75 Stunden bei Raumtemperatur) dargestellt werden.^[39]

***rac*-N-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin** (*rac*-**31a**) und ***N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin** [(*S*)-**31a**] (e. r. = 94:6) erhielt man nach einer Reaktionszeit von 28 Stunden in der Siedehitze in einer Ausbeute von 51 %. Die geringeren Ausbeuten sind auf Zersetzungsreaktionen bei der abschließenden Kugelrohrdestillation zurückzuführen.

Die Darstellung von ***rac*-N-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin** (*rac*-**31b**) erfolgte ausschließlich durch Reduktion der Boc-geschützten Verbindung *rac*-**30b** mit Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid (auf die Darstellung durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurde verzichtet).



Schema 51

Man erhielt *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) nach einer Reaktionszeit in der Siedehitze von 32 Stunden in einer Ausbeute von 73 %. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu *rac*-**31a** und (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6). Vergleichbare Ausbeuten für 2-(tributylstanno)substituierte Pyrrolidine wurden in der Literatur mit 75 % angegeben.^[39]

4.2.3 Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Verbindung *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] und Isolierung der enantiomerenreinen Verbindungen (*S*)-**31a** (e. r. \geq 99:1)

Im Zuge dieser Arbeit gelang es die Verbindung *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (**31a**) in racemischer und enantiomerenangereicherter Form darzustellen. Daher war es wichtig, eine Analysemethode zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses zu erarbeiten. Die Stereoselektivität konnte zwar bereits anhand der „ungeschützten“ Verbindung 2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [*rac*-**32** und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6)] bestimmt werden, dabei war aber eine Zuordnung der absoluten Konfigurationen zu den entsprechenden Enantiomeren noch nicht möglich (*Kapitel 4.2.2.1*). Dies gelang erst mit Hilfe der Auswertung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der *N*-methylsubstituierten Verbindung (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6).

Im Folgenden wird zunächst eine Analysenmethode zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses von *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] (*Kapitel 4.2.3.1*), im Anschluss daran die enantiomerenreine Darstellung von (*S*)-**31a** mittels Enantiomerenanreicherung (*Kapitel 4.2.3.2*) und die Bestimmung der absoluten Konfiguration vorgestellt (*Kapitel 4.2.3.3*).

Eine Übertragung dieser Erkenntnisse auf die analoge 2-(dimethylphenylsilyl)-substituierte Verbindung *rac*-**31b** gelang nur teilweise. Es konnten lediglich wenige Kristalle von (*S*)-**31b**·(*S*)-(+)-Mandelsäure isoliert werden, so dass die Festkörperstruktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde (*Kapitel 4.2.3.4*).

4.2.3.1 Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (S)-31a (e. r. = 94:6)

Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-31a (e. r. = 94:6)] erfolgte analog zu dem „ungeschützten“, 2-(methyldiphenylsilyl)substituierten Pyrrolidin (*S*)-32 (e. r. = 94:6) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Zugabe von Mandelsäure.

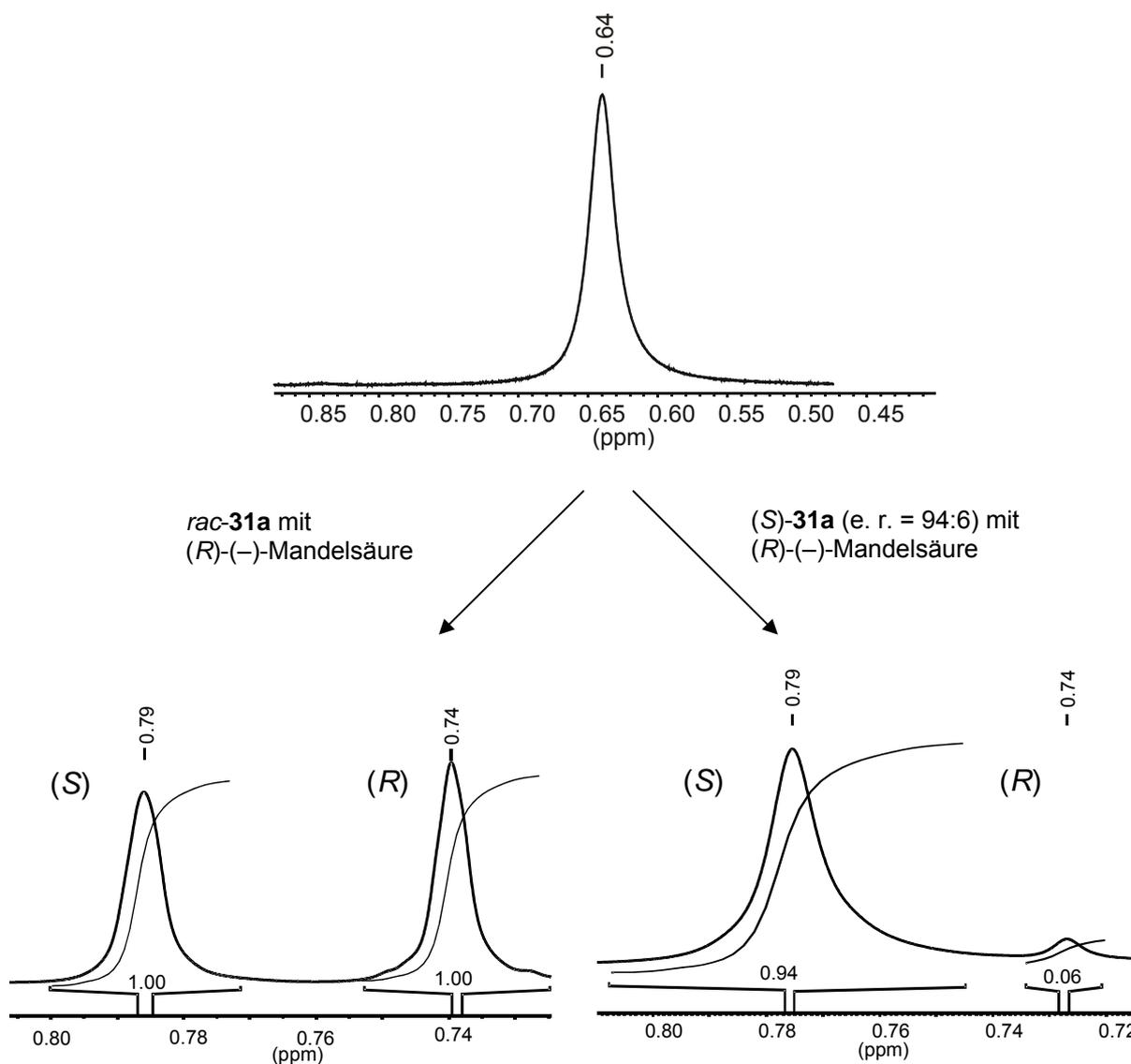


Abbildung 46: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses von (*S*)-31a (e. r. = 94:6); oben: *rac*-31a bzw. (*S*)-31a; links: *rac*-31a mit (*R*)-(-)-Mandelsäure; rechts: (*S*)-31a (e. r. = 94:6) mit (*R*)-(-)-Mandelsäure.

Man versetzte zunächst eine NMR-Probe der racemischen Verbindung *rac-31a*, gelöst in Chloroform-*d*, mit einem Stoffmengenäquivalent (*R*)-(-)-Mandelsäure.^[88] Dabei konnte im ¹H-NMR-Spektrum eine Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe am Siliciumzentrum (0.64 ppm) in zwei Singulettssignale (0.74 und 0.79 ppm) beobachtet werden (*Abbildung 46*). Es stellte sich, wie erwartet, ein Integralverhältnis von 1:1 für die racemische Verbindung *rac-31a* ein. Eine NMR-Probe des enantiomerenangereicherten Silans (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) in Chloroform-*d* wurde ebenfalls mit einem Stoffmengenäquivalent an (*R*)-(-)-Mandelsäure versetzt und man beobachtete eine analoge Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe (0.74 und 0.79 ppm), allerdings mit einem Integralverhältnis von 94:6 (*Abbildung 46*). Dadurch konnte das Enantiomerenverhältnis 94:6, welches man schon mit Hilfe der „ungeschützten“, 2-(methyldiphenylsilyl)substituierten Verbindungen *rac-32* und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) erhalten hatte, bestätigt werden. Eine anschließende Zugabe der racemischen Verbindung *rac-31a* zur NMR-Probe der enantiomerenangereicherten Verbindung (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) zeigte eine Veränderung des Integralverhältnisses der beiden Singulettssignale relativ zueinander und bestätigte somit die Zuordnung des Signals.

4.2.3.2 Isolierung der enantiomerenreinen Verbindung (*S*)-**31a** (e. r. ≥ 99:1)

Ein Ziel dieser Arbeit bestand darin, ein enantiomerenreines 2-silylsubstituiertes *N*-Methylpyrrolidin aufzubauen. Die asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin mit *sec*-Butyllithium/(-)-Spartein führte bei der Darstellung von *N*-Methyl-(*S*)-2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] bereits zu einem Enantiomerenverhältnis von 94:6. Eine weitere Enantiomerenanreicherung wurde durch Umsetzung von (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) mit einer optisch aktiven Säure versucht.

Daher wurde eine Lösung von (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) in Diethylether einmal mit einer Lösung von (*S*)-(+)-Mandelsäure in Diethylether und einmal mit einer Lösung von (*R*)-(-)-Mandelsäure in Diethylether vereinigt. Nach einer anfänglichen Trübung erhielt man sowohl in Gegenwart von (*S*)-(+)- als auch in Gegenwart von (*R*)-(-)-Mandelsäure eine klare Lösung. Die Enantiomerenanreicherung mit (*S*)-(+)-Mandelsäure verlief nicht erfolgreich, d. h. man erhielt nach wenigen Stunden nur ein Öl, welches auch im ¹H-NMR-Spektrum keine Enantiomerenanreicherung aufwies.

Dahingegen kristallisierten bei der Umsetzung des *N*-methylsubstituierten Pyrrolidins (*S*)-**31a** mit (*R*)-(-)-Mandelsäure aus der klaren Lösung nach wenigen Stunden farblose Kristalle von (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure. Nach viermaligem Umkristallisieren von (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure aus Isopropanol in der Siedehitze erhielt man die enantiomerenreine Verbindung (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure (e. r. > 99:1) in einer Ausbeute von 31 % [bezogen auf (*S*)-**31a**].

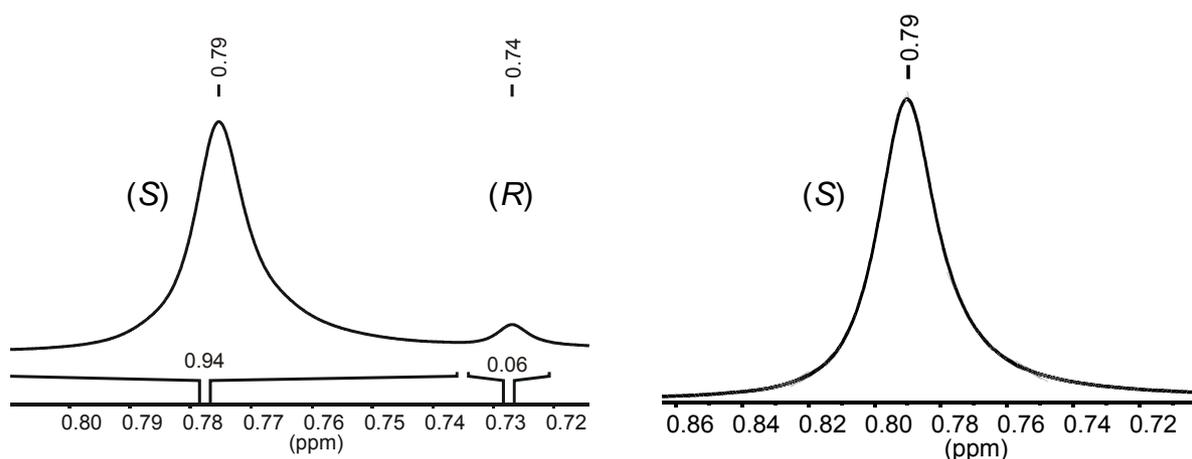


Abbildung 47: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von (*S*)-**31a** + (*R*)-(-)-Mandelsäure (e. r. = 94:6, links) und (*S*)-**31a** + (*R*)-(-)-Mandelsäure (e. r. \geq 99:1, rechts).

In der *Abbildung 47* ist auf der linken Seite das ^1H -NMR-Spektrum von (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure (e. r. = 94:6) dargestellt. Es ist eine Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe am Silicium in zwei Singulett-Signale (0.74 und 0.79 ppm) im Verhältnis 94:6 zu erkennen. Im rechten ^1H -NMR-Spektrum von (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure ist nur noch ein Singulett-Signal bei 0.79 ppm zu beobachten. Es konnte also die diastereomernangereicherte Verbindung (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure (e. r. = 94:6) durch viermaliges Umkristallisieren in die diastereomerenreine Form (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure überführt werden.

Die Freisetzung der **enantiomerenreinen Verbindung *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a**]** erfolgte durch Abtrennen der Mandelsäure aus (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure mit wässriger Natronlauge. Dazu wurde (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure in Diethylether gelöst und die organische Phase mehrmals gegen wässrige Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Aufarbeitung der organischen Phase erhielt man *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*S*)-**31a** in einer Ausbeute von 96 % [bezogen auf (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure] mit einem Enantiomerenverhältnis e. r. > 99:1.

4.2.3.3 Bestimmung der absoluten Konfiguration von (S)-31a

Wie in *Kapitel 4.2.3.2* beschrieben, erhielt man bei der Umsetzung von *N*-Methyl-2-(*S*)-(methyl-diphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-31a (e. r. = 94.6)] mit (*R*)-(-)-Mandelsäure in Diethylether Kristalle, welche für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. *Abbildung 48* gibt die Molekülstruktur der Verbindung (*S*)-31a·(*R*)-(-)-Mandelsäure im Kristall wieder, *Tabelle 19* enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

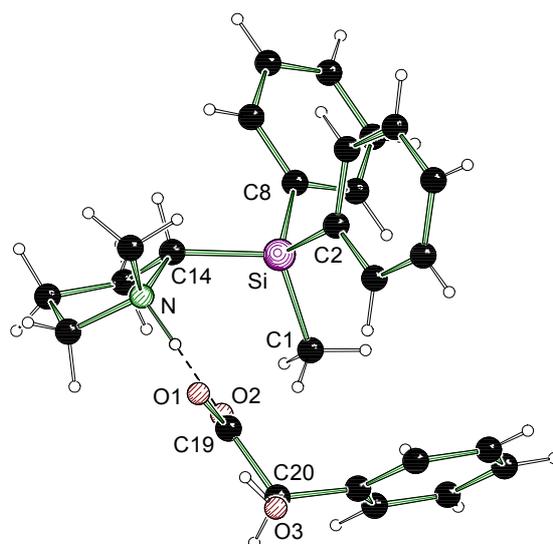


Abbildung 48: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*S*)-31a·(*R*)-(-)-Mandelsäure im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Si 1.863(2), C(2)-Si 1.883(2), C(8)-Si 1.876(2), C(14)-N 1.504(3), C(14)-Si 1.910(2), C(18)-N 1.473(4), N-C(14)-C(15) 102.9(2), N-C(14)-Si 117.68(15), C(15)-C(14)-Si 113.58(17), C(18)-N-C(14) 111.5(2), C(1)-Si-C(8) 111.56(10), C(1)-Si-C(2) 109.37(10), C(8)-Si-C(2) 108.10 (9), C(1)-Si-C(14) 110.97(10), C(8)-Si-C(14) 104.20(10), C(2)-Si-C(14) 112.54(10).

Die Verbindung (*S*)-31a·(*R*)-(-)-Mandelsäure kristallisierte aus Diethylether im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ als monomere Verbindung aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein Monomer (*S*)-31a·(*R*)-(-)-Mandelsäure.

Die Molekülstruktur besteht aus einem Molekül (*S*)-31a, dessen Stickstoffzentrum durch eine Wasserstoffbrücke von einem Molekül (*R*)-(-)-Mandelsäure koordiniert wird. Am stereogenen Kohlenstoffzentrum C(14) kann die absolute Konfiguration (*S*) bestimmt werden.

Tabelle 19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (S)-**31a**·(R)-(-)-Mandelsäure.

Strukturbezeichnung	(S)- 31a ·(R)-(-)-Mandelsäure
Summenformel	C ₂₆ H ₃₁ NO ₃ Si
Molmasse	433.61 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension	<i>a</i> = 9.1154(12) Å <i>b</i> = 11.089(2) Å <i>c</i> = 22.941(4) Å
Zellvolumen	2319.0(7) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
berechnete Dichte	1.242 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.129 mm ⁻¹
F(000)	928
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.20 mm ³
Messbereich 2θ	4.80 bis 51.98°
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Anzahl der gemessenen Reflexe	18452
unabhängige Reflexe	4560 [<i>R</i> _{int} = 0.0442]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	4560 / 0 / 287
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.046
endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0432, <i>wR</i> 2 = 0.1193
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0483, <i>wR</i> 2 = 0.1238
absoluter Strukturparameter	-0.09(12)
Restelektronendichte	0.467 und -0.329 e·Å ⁻³

Von diesem einzelnen Kristall wurde eine ¹H-NMR-spektroskopische-Analyse durchgeführt, welche ein Resonanzsignal bei 0.79 ppm aufwies. Dies war die gleiche Verschiebung, wie die des Resonanzsignals des Hauptdiastereomers der Verbindung (S)-**31a** (e. r. = 94:6) bzw. der enantiomerenreinen Verbindung (S)-**31a** (e. r. ≥ 99:1) nach Zusatz von (R)-(-)-Mandelsäure. Damit konnte gezeigt werden, dass sowohl das Hauptenantiomer der Verbindung (S)-**31a** (e. r. = 94:6) als auch das

enantiomerenreine Silan (**S**)-**31a** am stereogenen Zentrum die absolute Konfiguration (**S**) besitzen. Diese entspricht der Konfiguration von *N*-Methyl-(**S**)-2-(trimethylsilyl)pyrrolidin und weiterer, von *P. Beak et al.* dargestellten, 2-substituierten *N*-Methylpyrrolidinen.^[35]

4.2.3.4 Versuch der Racematspaltung von *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**)

Für die Verbindung *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) sollte ebenfalls eine Methode zur Analyse der Stereoselektivität entwickelt werden, so dass bei einer späteren enantioselektiven Darstellung eine Möglichkeit zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses vorhanden wäre.

Es wurde, analog zu der vorher beschriebenen *Analysemethode* von *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [*rac*-**31a** und (**S**)-**31a** (e. r. = 94:6)], zunächst eine NMR-Probe der racemischen, 2-(dimethylphenylsilyl)substituierten Verbindung *rac*-**31b**, gelöst in Chloroform-*d*, mit einem Stoffmengenäquivalent (*R*)-(-)-Mandelsäure bzw. (*S*)-(+)-Mandelsäure versetzt.^[88] Dabei konnte sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum keine Separierung der Resonanzsignale beobachtet werden. Es war daher durch Zugabe von Mandelsäure nicht möglich aus dem ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum Rückschlüsse auf das Enantiomerenverhältnis zu ziehen.

Dennoch wurde versucht, durch *Racematspaltung* von *rac*-**31b** mit Mandelsäure, die beiden Enantiomere zu trennen. Diese *Racematspaltung* von *rac*-**31b** führte aber sowohl mit (*R*)-(-)- als auch mit (*S*)-(+)-Mandelsäure in Diethylether nur zu einem mäßigen Erfolg. Nach Vereinigung der Lösungen des Pyrrolidins *rac*-**31b** und (*S*)-(+)-Mandelsäure bzw. (*R*)-(-)-Mandelsäure, jeweils gelöst in Diethylether, erhielt man zunächst Öle der entsprechenden Verbindungen. Nach drei Tagen kristallisierten aus der Lösung von *rac*-**31b** in Gegenwart von (*S*)-(+)-Mandelsäure in Diethylether wenige Kristalle, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnten.

Die Molekülstruktur von (*S*)-**31b**·(*S*)-(+)-Mandelsäure ist in *Abbildung 49* dargestellt, *Tabelle 20* enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

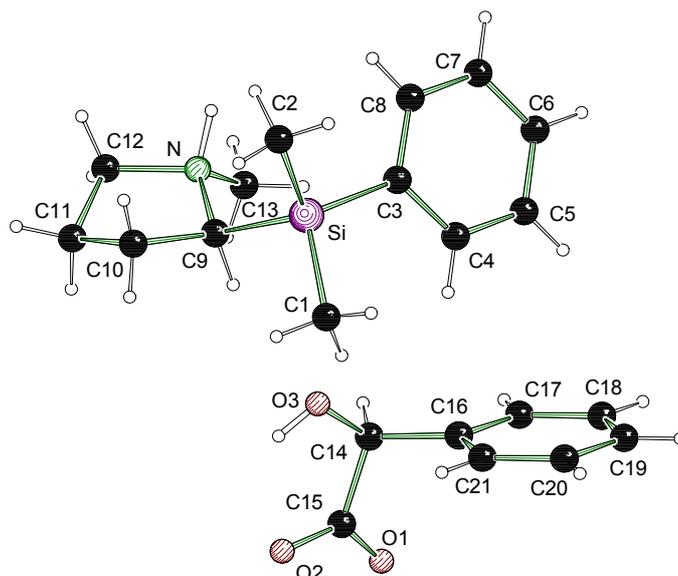


Abbildung 49: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (S)-**31b**·(S)-(+)-Mandelsäure im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Si 1.865(3), C(2)-Si 1.869(3), C(9)-Si 1.918(2), C(3)-Si 1.876(3), C(1)-Si-C(2) 111.32(13), C(1)-Si-C(3) 110.93(12), C(2)-Si-C(3) 110.82(12), C(1)-Si-C(9) 103.81(11), C(2)-Si-C(9) 110.13(12), C(3)-Si-C(9) 109.61(10).

Die Verbindung (S)-**31b**·(S)-(+)-Mandelsäure kristallisierte aus Diethylether in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ im orthorhombischen Kristallsystem als monomere Verbindung. Die asymmetrische Einheit enthält ein Monomer (S)-**31b**·(S)-(+)-Mandelsäure.

Die Molekülstruktur zeigt ein Molekül (S)-**31b**, dessen Stickstoffzentrum durch eine Wasserstoffbrücke von einem Molekül (S)-(+)-Mandelsäure koordiniert wird. Am stereogenen Kohlenstoffzentrum C(9) kann die absolute Konfiguration (S) bestimmt werden. Dies entspricht der absoluten Konfiguration, die man zuvor für das Stereozentrum der Verbindung (S)-**31b**·(R)-(-)-Mandelsäure erhalten hatte. Der vermessene Kristall war jedoch für eine anschließende NMR-spektroskopische Analyse zu klein.

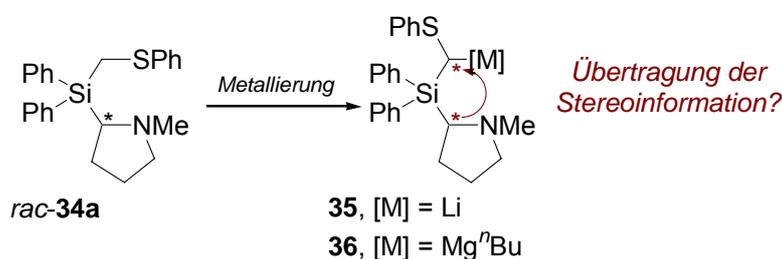
Auf eine *enantiomerenreine Darstellung* von (S)-**31b** wurde aufgrund der schlechten Ausbeute verzichtet.

Tabelle 20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (S)-**31b**·(S)-(+)-Mandelsäure.

Strukturbezeichnung	(S)- 31b ·(S)-(+)- Mandelsäure
Summenformel	C ₂₁ H ₃₀ NO ₃ Si
Molmasse	372.55 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 8.2406(16) Å <i>b</i> = 9.806(2) Å <i>c</i> = 25.844(5) Å
Zellvolumen	2088.4(7) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Berechnete Dichte	1.185 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.132 mm ⁻¹
F(000)	804
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.20 mm ³
Messbereich 2θ	4.44 bis 50.00°
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Anzahl der gemessenen Reflexe	10639
Unabhängige Reflexe	3681 [<i>R</i> _{int} = 0.0499]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3681 / 0 / 243
Goodness-of-fit an F ²	1.037
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0437, <i>wR</i> 2 = 0.1056
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0528, <i>wR</i> 2 = 0.1094
Absoluter Strukturparameter	0.06(14)
Restelektronendichte	0.169 und -0.563 e·Å ⁻³

4.2.4 Studien an *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (**31a**)

Die Studien zum Aufbau eines metallierten stereogenen Kohlenstoffzentrums wurden an der Verbindung *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) durchgeführt. Das Molekül war so konzipiert worden, dass es zu einer *intramolekularen Übertragung der stereochemischen Information*, ausgehend von dem bestehenden stereogenen Zentrum auf das neu generierte, metallierte Stereozentrum kommen sollte, da beide stereogene Kohlenstoffzentren Bestandteile eines Si-C*-M-N-C*-Fünfrings innerhalb eines starren Systems sind (*Schema 52*).



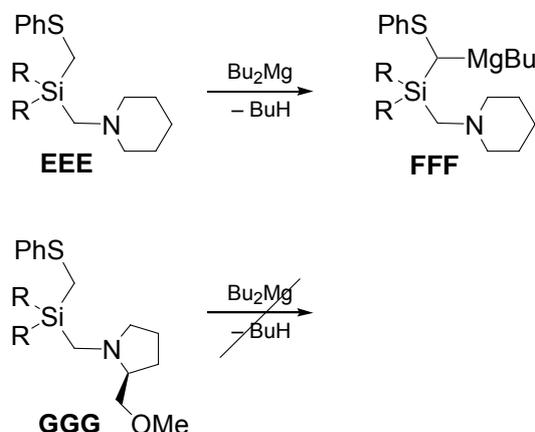
Schema 52

Das Diastereomerenverhältnis wird dabei entweder von einer kinetisch kontrollierten Deprotonierungsreaktion oder der Einstellung eines thermodynamisch kontrollierten Gleichgewichtes zwischen beiden diastereomeren metallierten Verbindungen bestimmt.

Eine zentrale Aufgabe dieser Studien bestand darin, die Einführung anderer Metallzentren neben Lithium durch eine Deprotonierungsreaktion zu ermöglichen. Auf diese Weise sollte z. B. versucht werden, eine diastereomerenangereicherte Magnesiumverbindung durch Metallierung des entsprechenden (Aminomethyl)silans zu erhalten (*Abbildung 56*). Die Synthese diastereomeren- bzw. enantiomerenangereicherter Magnesiumalkyle, dargestellt durch eine Deprotonierungsreaktion, war bis dato unbekannt.

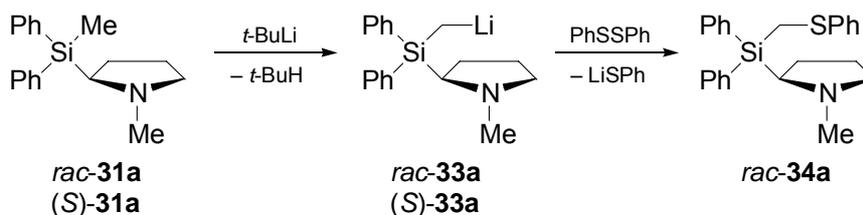
Um eine Metallierung mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium, einer kommerziell erhältlichen Magnesiumalkylbase, zu ermöglichen, durfte das zu deprotonierende Edukt außer dem Stickstoffzentrum keine weiteren koordinierenden Gruppen enthalten und sollte eine Phenylthiosubstituenten in α -Position zum zu bildenden metallierten Zentrum

besitzen. Vorarbeiten hatten gezeigt, dass in Anwesenheit einer zweiten koordinierenden Gruppe die Metallierung eines (Aminomethyl)silans mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium nicht erfolgt. Ein Ligand, wie SMP, wäre daher nicht geeignet (Schema 53).^[87]



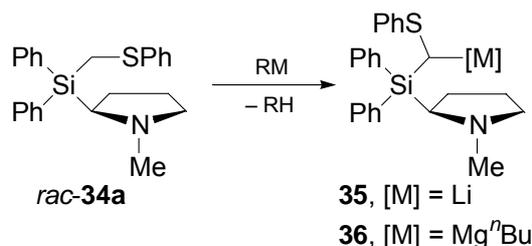
Schema 53

Im folgenden Kapitel wird zunächst die Synthese der Schwefelverbindung *rac*-**34a** durch Lithiierung von *rac*-*N*-Methyl-2-(methyl-diphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) und Umsetzung der Lithiumverbindung *rac*-**33a** mit Diphenyldisulfid beschrieben (Schema 54).



Schema 54

Anschließend wird die Synthese der Lithiumverbindung **35** und der analogen Magnesiumverbindung **36** vorgestellt. Diese konnten durch Deprotonierung der Schwefelverbindung *rac*-**34a** mit *tert*-Butyllithium bzw. *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium erhalten werden.



Schema 55

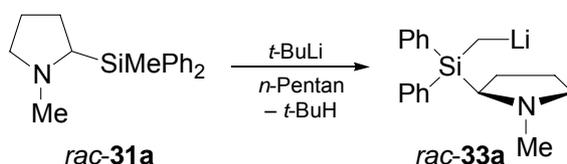
Die Synthesen wurden zunächst an racemischen Edukten erprobt, da gerade die Einführung der Phenylthiogruppe ein Problem darstellte. Lediglich die Deprotonierung von (*S*)-**31a** (e. r. $\geq 99:1$) mit *tert*-Butyllithium wurde auch an der enantiomerenreinen Verbindung studiert. Ein weiterer Einsatz der enantiomerenreinen Verbindung (*S*)-**31a** (e. r. $\geq 99:1$) erschien vor einer Optimierung der Reaktionsbedingungen nicht sinnvoll.

4.2.4.1 Studien zur Metallierung von *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)-pyrrolidin (*rac*-**31a**) und *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a** (e. r. $\geq 99:1$)]

Der Initialschritt zur Einführung weiterer funktioneller Gruppen in die Verbindung *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) stellte die Metallierung der Methylgruppe am Siliciumzentrum dar. Zur Entwicklung eines genaueren Verständnisses für diese Deprotonierungsreaktion wurde in ersten Studien versucht, Einkristalle der Lithiumverbindung *rac*-**31a** und (*S*)-**31a** (e. r. $\geq 99:1$) zu erhalten, um mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse Rückschlüsse auf die Reaktivität ziehen zu können.

4.2.4.1.1 Metallierung von *rac-31a* mit *tert*-Butyllithium

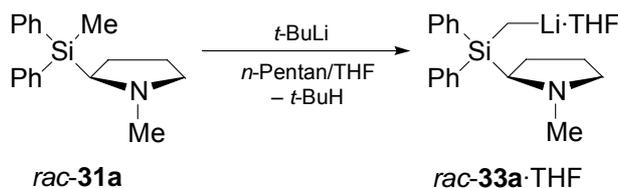
Zunächst wurde die Metallierung von *rac-31a* in *n*-Pentan mit *tert*-Butyllithium durchgeführt (Schema 56).



Das Silan *rac-31a* wurde in *n*-Pentan gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Die Reaktionsmischung ließ man anschließend auf Raumtemperatur erwärmen. Man erhielt jedoch weder nach mehreren Tagen an Raumtemperatur, noch nach Abkühlen der Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle, so dass versucht wurde, durch Zusatz koordinierender Verbindungen Einkristalle zu erhalten.

4.2.4.1.2 Metallierung von *rac-31a* mit *tert*-Butyllithium in Anwesenheit von THF

Erst durch Zusatz von THF zur Reaktionslösung vor der Metallierung von *rac-31a* mit *tert*-Butyllithium gelang es, Einkristalle der entsprechenden Lithiumverbindung zu züchten und die Molekülstruktur von *rac-33a*·THF im Kristall aufzuklären.



rac-31a wurde in einer Mischung aus *n*-Pentan und THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan metalliert. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur und weiteren 12 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhielt man von der Lithiumverbindung $[\textit{rac-33a}\cdot\text{THF}]_2$ Einkristalle, die man einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterziehen konnte.

Abbildung 50 gibt die Struktur der Verbindung $[\textit{rac-33a}\cdot\text{THF}]_2$ im Festkörper wieder, die Fehlordnung der THF-Moleküle wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Die Tabelle 21 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

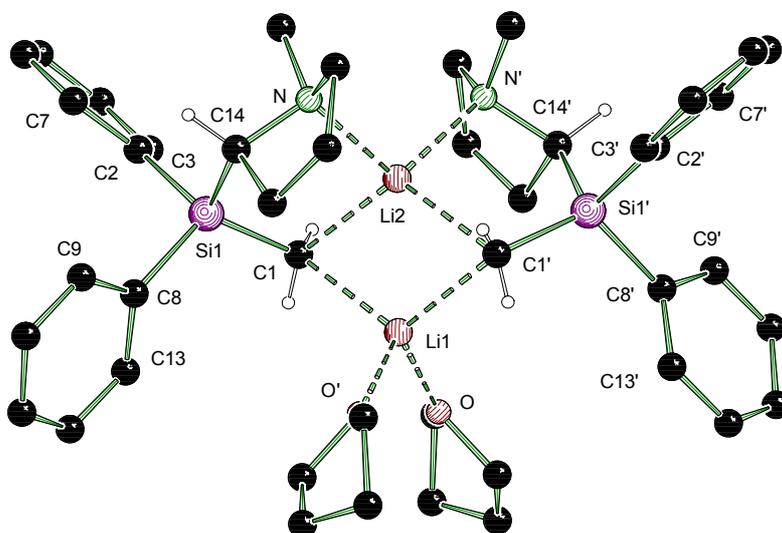


Abbildung 50: Ausschnitt aus der fehlgeordneten Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\textit{rac-33a}\cdot\text{THF}]_2$ im Kristall; Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si(1)-C(1) 1.805(3), Si(1)-C(2) 1.894(3), Si(1)-C(14) 1.898(4), Si(1)-C(8) 1.903(4), Li(1)-O 1.979(6), Li(1)-O' 1.979(6), Li(1)-C(1') 2.252(6), Li(1)-C(1) 2.252(6), Li(2)-N' 2.211(6), Li(2)-N 2.211(6), Li(2)-C(1) 2.244(6), Li(2)-C(1') 2.244(6), Li(2)-Si(1') 3.135(2), N'-Li(2)-N 107.9(4), N'-Li(2)-C(1) 124.57(15), N-Li(2)-C(1) 94.98(12), N'-Li(2)-C(1') 94.98(12), N-Li(2)-C(1') 124.57(15), C(1)-Li(2)-C(1') 112.5(4), N'-Li(2)-Si(1) 134.28(19), N-Li(2)-Si(1) 60.64(9), C(1)-Li(2)-Si(1) 34.42(9), C(1')-Li(2)-Si(1) 129.0(3).

Tabelle 21: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung [rac-33a·THF]₂.

Strukturbezeichnung	[rac-33a·THF] ₂
Summenformel	C ₄₄ H ₆₀ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ ·C ₆ H ₆
Molmasse	740.67 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	a = 16.287(3) Å b = 19.241(4) Å β = 118.54(3)° c = 16.945(3) Å
Zellvolumen	4664.5(16) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8
Berechnete Dichte	1.135 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.115 mm ⁻¹
F(000)	1720
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³
Meßbereich 2θ	5.04 bis 48.00°
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 18 -22 ≤ k ≤ 22 -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	10936
Unabhängige Reflexe	3658 [R _{int} = 0.0574]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3658 / 3 / 308
Goodness-of-fit an F ²	1.027
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0724, wR2 = 0.2055
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0996, wR2 = 0.2265
Restelektronendichte	0.551 und -0.226 e·Å ⁻³

rac-33a·THF kristallisierte aus *n*-Pentan/THF als symmetrisches Dimer im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül der dimeren Verbindung [rac-33a·THF]₂ und ein halbes Molekül Benzol (durch Hantieren an der Schlenkline, es wurde aus Übersichtsgründen in *Abbildung 50* weggelassen). Das gesamte Dimer wird durch eine C₂-Symmetrieoperation erzeugt. Die beiden THF Moleküle sind fehlgeordnet.

Das zentrale Strukturelement stellt ein Li-C-Li-C-Vierring dar. Die Lithiumzentren werden von den beiden α -Kohlenstoffzentren und im Falle von Li(1) von zwei Molekülen THF, im Falle von Li(2) von den beiden Stickstoffzentren koordiniert. Für die Lithiumzentren ergibt sich damit eine formale Koordinationszahl von jeweils vier.

Diese Form der Koordination konnte in vergleichbaren (Aminomethyl)(lithiomethyl)silanen innerhalb unseres Arbeitskreises bislang noch nicht beobachtet werden. In den bisher untersuchten dimeren Festkörperstrukturen analoger (Aminomethyl)(lithiomethyl)silane besitzen die beiden Lithiumzentren jeweils die gleiche Koordinationssphäre, wie es auch in der Festkörperstruktur für die 2-(dimethylphenylsilyl)substituierten Lithiumverbindung $[\mathbf{33b} \cdot \text{THF}]_2$ im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden konnte (Kapitel 4.2.5.1).

Das Dimer der Lithiumverbindung *rac*- $\mathbf{33a} \cdot \text{THF}$ besitzt eine C_2 -Drehachse, die durch Li(1) und Li(2) verläuft (Abbildung 51). Das Dimer wird gebildet aus zwei Silaneinheiten mit der gleichen absoluten Konfiguration am stereogenen Kohlenstoffzentrum C(14), das Spiegelbild ist ebenfalls im Kristall zu finden.

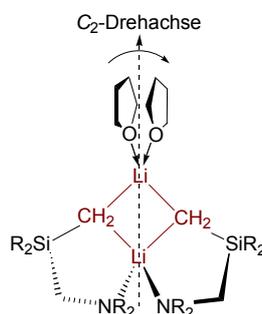


Abbildung 51

Die Länge der Li-C-Kontakte liegen zwischen 2.244(6) und 2.252(6) Å und befinden sich damit im Bereich vergleichbarer Li-C-Kontakte, die man bisher für dimere (Aminomethyl)(lithiomethyl)silane im eigenen Arbeitskreis [2.177(5)-2.307(5) Å]^[12,18] gefunden hat. Der Li-N-Kontakt befindet sich mit 2.211(6) Å im oberen Bereich der für (Aminomethyl)(lithiomethyl)silane bekannten Bindungslängen [2.049(4)-2.197(8) Å].^[12,18]

Auf eine weitere Diskussion der Bindungslängen und -winkel in Bezug auf die Stabilisierungseffekte des Heteroatoms Silicium in α -Position zum „carbanionischen“

Zentrum musste aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle und der Fehlordnung der beiden Moleküle THF verzichtet werden.

Abbildung 52 zeigt die Molekülstruktur der dimeren Verbindung $[\text{rac-33a}\cdot\text{THF}]_2$, in der die zwei konformerer Anordnungen der THF-Liganden zu sehen sind (Konformer 1: C19a-C22a, Konformer 2: C19b-C22b).

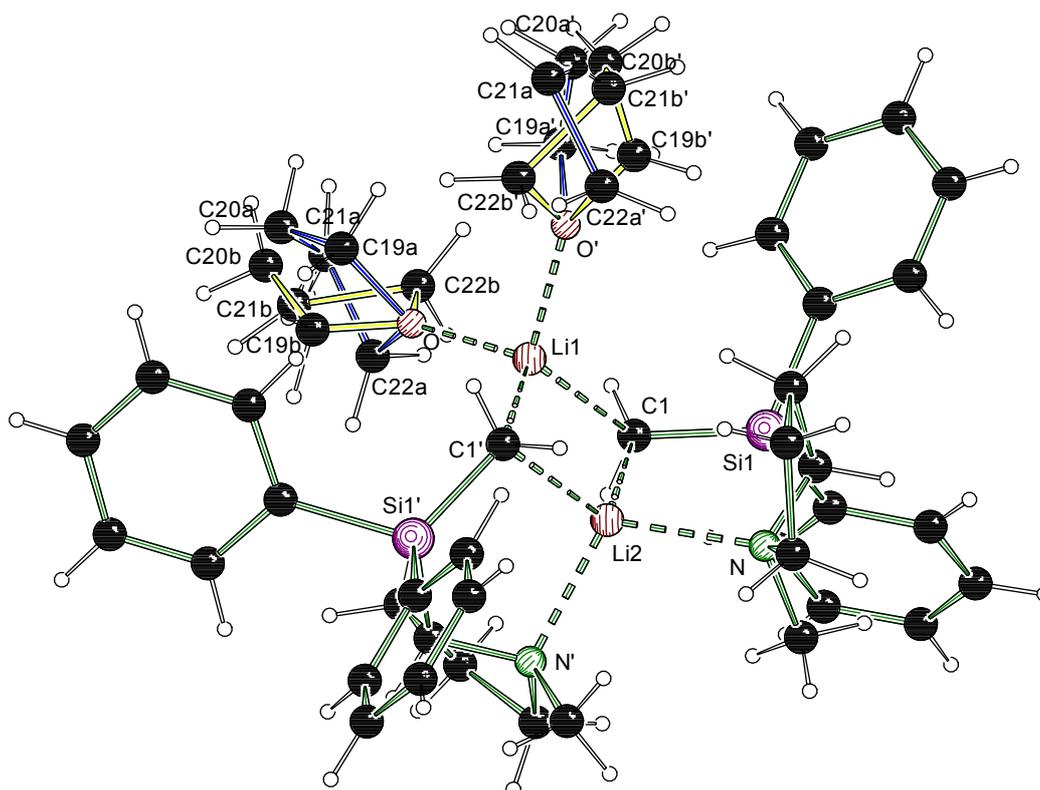
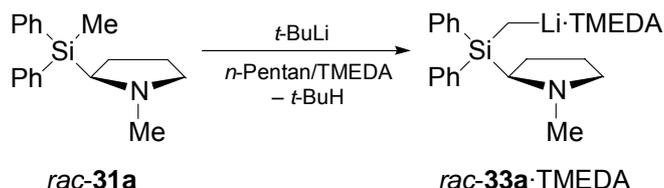


Abbildung 52: Molekülstruktur der dimeren Verbindung $[\text{rac-33a}\cdot\text{THF}]_2$ im Kristall; Fehlordnung der THF-Moleküle blau bzw. gelb dargestellt; *Schakal*-Darstellung.^[59]

4.2.4.1.3 Metallierung von *rac*-**33a** mit *tert*-Butyllithium in Anwesenheit von TMEDA

Durch Metallierung in Gegenwart von TMEDA gelang es Einkristalle der entsprechenden 2-(methyl-diphenylsilyl)substituierten Lithiumverbindung *rac*-**33a**·TMEDA zu züchten und die Molekülstruktur von *rac*-**33a**·TMEDA durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Kristall zu bestimmen.



Schema 58

Das 2-silylsubstituierte *N*-Methylpyrrolidin *rac*-**31a** wurde in *n*-Pentan gelöst, mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten TMEDA versetzt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan metalliert. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur und weiteren 12 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhielt man von der Verbindung *rac*-**33a**·TMEDA Einkristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. *Abbildung 53* gibt die Molekülstruktur der Verbindung *rac*-**33a**·TMEDA im Kristall wieder, *Tabelle 22* enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

rac-2-[(Lithiomethyl)diphenylsilyl]-*N*-methylpyrrolidin·TMEDA (*rac*-**33a**·TMEDA) kristallisierte aus einer Mischung aus *n*-Pentan und TMEDA als Monomer im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Monomer *rac*-**33a**·TMEDA.

Der Wechsel des koordinierenden Solvens von THF zu dem zweizähligen Liganden TMEDA resultierte in der Ausbildung einer monomeren Molekülstruktur. Das Lithiumzentrum wird intermolekular von den beiden Stickstoffzentren des TMEDA, intramolekular von dem Stickstoffzentrum des Pyrrolidinrings und von dem α -Kohlenstoffzentrum koordiniert. Damit besitzt das Lithiumzentrum formal eine Koordinationszahl von vier.

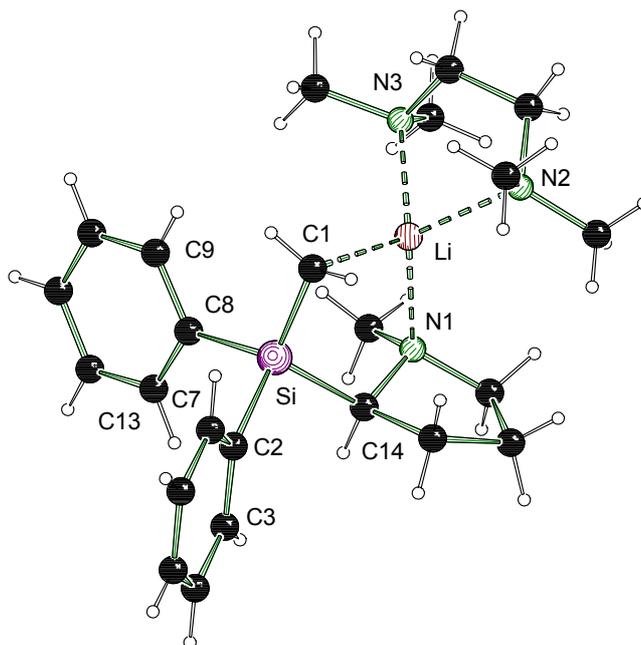


Abbildung 53: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung *rac*-**33a**·TMEDA im Kristall; *Schaka*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Si 1.790(4), C(1)-Li 2.165(7), C(2)-C(7) 1.391(5), C(2)-Si 1.911(4), C(8)-Si 1.895(4), C(14)-Si 1.913(4), Li-N(2) 2.157(7), Li-N(1) 2.189(7), Li-N(3) 2.208(7), Li-Si 2.993(6), Si-C(1)-Li 97.9(2), N(2)-Li-C(1) 115.4(3), N(2)-Li-N(1) 120.2(3), C(1)-Li-N(1) 100.1(3), N(2)-Li-N(3) 85.7(2), C(1)-Li-N(3) 119.4(3), N(1)-Li-N(3) 117.4(3), N(2)-Li-Si 140.8(3), C(1)-Li-Si 36.32(13), N(1)-Li-Si 64.70(17), N(3)-Li-Si 128.9(3).

Der Li-C-Abstand beträgt 2.165(7) Å, die Li-N-Kontakte besitzen eine Länge von 2.157(7) und 2.208(7) Å und befinden sich damit im Bereich der Bindungslängen, die man bisher für vergleichbare (Aminomethyl)(lithiomethyl)silane im eigenen Arbeitskreis beobachtet hat [Li-C-Kontakte: 2.177(5)-2.307(5) Å, Li-N-Kontakte: 2.049(4)-2.197(8) Å].^[12,19] Die Li-C- und Li-N-Kontakte sind, im Vergleich zu der dimeren, THF-kordinierten Lithiumverbindung *rac*-**33a**·THF [Li-C 2.244(6)-2.252(6) Å, Li-N 2.211(6) Å], alle leicht verkürzt. Dies kann durch den Wechsel des Aggregationsgrades vom Dimer zum Monomer begründet werden.

Tabelle 22: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung *rac*-**33a**·TMEDA.

Strukturbezeichnung	<i>rac</i> - 33a ·TMEDA	
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ LiN ₃ Si	
Molmasse	347.50 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 8.8555(18) Å	<i>β</i> = 95.51(3)°
	<i>b</i> = 15.437(3) Å	
	<i>c</i> = 18.027(4) Å	
Zellvolumen	2453.0(9) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	
Berechnete Dichte	0.941 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.101 mm ⁻¹	
F(000)	752	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.3 mm ³	
Meßbereich 2θ	5.16 bis 50.00°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10	
	-18 ≤ k ≤ 18	
	-20 ≤ l ≤ 20	
gemessene Reflexe	20066	
Unabhängige Reflexe	3655 [<i>R</i> _{int} = 0.1246]	
Daten / Restraints / Parameter	3655 / 0 / 267	
Goodness-of-fit an F ²	1.012	
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0669, w <i>R</i> 2 = 0.1613	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1126, w <i>R</i> 2 = 0.1864	
Restelektronendichte	0.409 und -0.226 e·Å ⁻³	

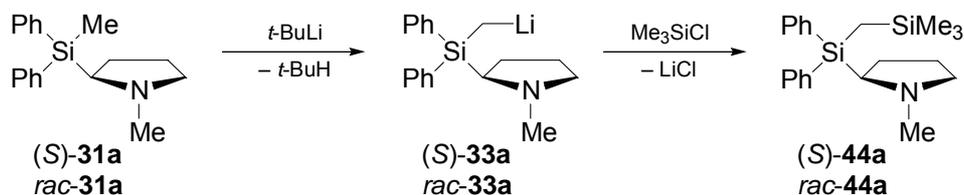
Die Bindung zwischen dem Siliciumzentrum und dem metallierten Kohlenstoffzentrum ist mit 1.790(4) Å, im Vergleich zu den durchschnittlichen Si-C-Bindungen zwischen 1.86 und 1.90 Å, deutlich verkürzt.^[11] Die Bindungen Si-C(2), Si-C(8), Si-C(14) sind im Gegenzug leicht verlängert.

Die Torsionswinkel C(14)-Si-C(1)-Li 29.7°, C(8)-Si-C(1)-Li 90.5° und C(2)-Si-C(1)-Li 146.5° zeigen, dass keine antiperiplanare Anordnung am metallierten Kohlenstoffzentrum zu finden ist, die auf eine Stabilisierung der negativen

Partiellladung am „carbanionischen“ Zentrum durch eine negative Hyperkonjugation schließen lässt. Die verkürzte Si-C(1)-Bindung und die leicht verlängerten Bindungen zwischen dem Siliciumzentrum und dem Kohlenstoffzentrum C(2), C(8) bzw. C(14) sprechen jedoch für eine Stabilisierung der negativen Partiellladung am metallierten Kohlenstoffzentrum durch Polarisation des Heteroelements Siliciums.

4.2.4.1.4 Metallierung von (S)-31a (e. r. \geq 99:1) und Abfangreaktionen der Lithiumverbindungen rac-33a und (S)-33a

Es wurden analoge Kristallisationsansätze mit der enantiomerenreinen Verbindung *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-31a (e. r. \geq 99:1)] durchgeführt. Dazu wurde (*S*)-31a (e. r. \geq 99:1) in *n*-Pentan gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt. Es konnten aber weder bei Raumtemperatur, noch bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einkristalle erhalten werden. Auch der Zusatz koordinierender Verbindungen wie THF oder TMEDA führte zu keinem kristallinen Produkt.



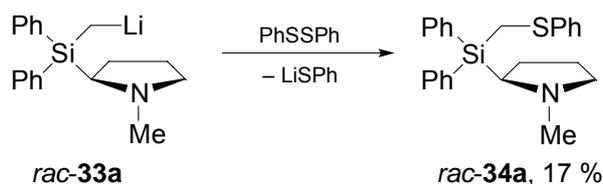
Schema 59

Um eine erfolgreiche Metallierung trotzdem überprüfen zu können, wurden die Lösungen der Lithiumverbindungen rac-33a und (*S*)-33a in *n*-Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten Chlortrimethylsilan umgesetzt. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösungen auf Raumtemperatur filtrierte man die entstandenen Salze ab und entfernte die leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der Rückstand wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht, wobei man einen Reaktionsumsatz von lediglich etwa 50 % beobachten konnte.

Die Ergebnisse dieser Abfangreaktionen zeigten, dass keine vollständige Lithiierung der Edukte erfolgt war, ein Problem, das sich nur schwer steuern ließ und einen großen Einfluss auf die erfolgreiche Darstellung der Schwefelverbindung *rac-34a* hatte, die im folgenden Kapitel beschrieben wird.

4.2.4.2 Darstellung von *rac-N-Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (rac-34a)*

Die Einführung einer Phenylthiogruppe in die Verbindung *rac-N-Methyl-2-(methyl-diphenylsilyl)pyrrolidin (rac-31a)* erfolgte durch Umsetzung der Lithiumverbindung *rac-33a* mit Diphenyldisulfid (Schema 60).

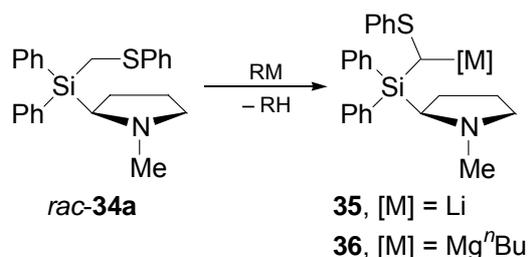


Schema 60

Eine Lösung von *rac-31a* in *n*-Pentan wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit zwei Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan metalliert. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde die Lösung der Lithiumverbindung *rac-33a* bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von zwei Stoffmengenäquivalenten Diphenyldisulfid in *n*-Pentan gegeben. Nach Erwärmen der Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur, wurde die Reaktionsmischung wässrig aufgearbeitet, die organische Phase isoliert und getrocknet. Nach einer Kugelrohrdestillation des Rohproduktes erhielt man *rac-N-Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (rac-34a)* in einer Ausbeute von 17 %.

4.2.4.3 Metallierung der Schwefelverbindung *rac*-*N*-Methyl-2-[diphenyl-(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (*rac*-**34a**)

Die Schwefelverbindung *rac*-**34a** wurde bezüglich ihres Deprotonierungsverhaltens mit *tert*-Butyllithium und mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium genauer untersucht. Dabei kommt es durch die Metallierung zum Aufbau eines zweiten stereogenen Kohlenstoffzentrums, wie in *Schema 61* dargestellt ist.



Schema 61

Eine Lösung der Schwefelverbindung *rac*-**34a** in *n*-Pentan wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum einen mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan und zum anderen mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.0 molaren Lösung von *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium in Heptan versetzt. Die Reaktionslösungen ließ man jeweils auf Raumtemperatur erwärmen und versuchte bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einkristalle zu züchten.

Man erhielt bei der Lithiierung der Schwefelverbindung *rac*-**34a** nach einem Tag einen amorphen Feststoff. Nach weiteren sieben Tagen konnten Kristalle isoliert werden, welche aber für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu klein waren. Bei der Umsetzung der Schwefelverbindung *rac*-**34a** mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium in *n*-Pentan erhielt man nach zwei Tagen bei Raumtemperatur einen amorphen Feststoff, der sich in späteren Abfangreaktionen als das Edukt *rac*-**34a** herausstellte.

Ein Wechsel des Lösungsmittels von *n*-Pentan zu dem Gemisch aus *n*-Pentan/Toluol (5:1) führte bei der Lithiierung der Schwefelverbindung *rac*-**34a** bereits nach zwei Stunden zur der Bildung von farblosen Einkristallen, die man einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterziehen konnten. Die Kristalle stellten sich bei der Präparation als erstaunlich unempfindlich heraus.

Abbildung 54 gibt die Molekülstruktur des Dimers $[35]_2$ im Kristall wieder, die Fehlordnung des Pyrrolidingerüsts wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Tabelle 23 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

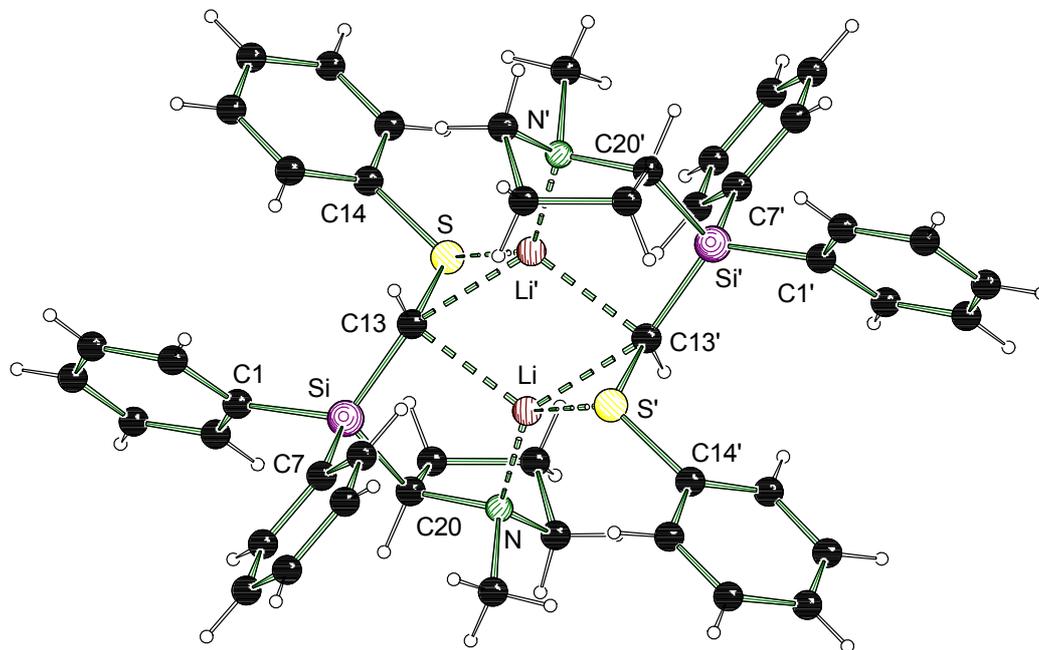


Abbildung 54: Ausschnitt aus der Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[35]_2$ im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(13)-S 1.794(3), C(13)-Si 1.834(4), C(13)-Li 2.251(7), C(13)-Li' 2.271(6), Li-N 1.952(7), Li-S' 2.403(6), C(14)-S 1.777(4), C(1)-Si 1.880(3), C(7)-Si 1.895(3), C(20)-Si 1.899(4) S-C(13)-Li 100.2(2), Si-C(13)-Li 88.8(2), S-C(13)-Li' 71.37(19), Si-C(13)-Li' 156.6(3), Li-C(13)-Li' 68.3(3).

Die Verbindung **35** kristallisierte aus einem *n*-Pentan/Toluol-Gemisch als Dimer im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Dimer von $[35]_2$. Das symmetrische Dimer wurde durch eine Symmetrieoperation erzeugt.

Tabelle 23: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung [35]₂.

Strukturbezeichnung	[35] ₂	
Summenformel	C ₄₈ H ₅₂ Li ₂ N ₂ S ₂ Si ₂	
Molmasse	791.10 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.5289(19)$ Å	$\alpha = 94.96(3)^\circ$
	$b = 10.309(2)$ Å	$\beta = 98.94(3)^\circ$
	$c = 11.399(2)$ Å	$\gamma = 94.45(3)^\circ$
Zellvolumen	1097.3(4) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1	
Berechnete Dichte	1.197 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.211 mm ⁻¹	
F(000)	420	
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.10 mm ³	
Meßbereich 2 θ	5.12 bis 50.00°	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13	
Gemessen Reflexe	7905	
Unabhängige Reflexe	3636 [$R_{\text{int}} = 0.0700$]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3636 / 1 / 278	
Goodness-of-fit an F ²	1.018	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1077	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1015, wR2 = 0.1185	
Restelektronendichte	0.218 und -0.190 e·Å ⁻³	

Das zentrale Strukturelement stellt ein Li-C-Li-C-Vierring dar. Die Lithiumzentren werden jeweils von zwei α -Kohlenstoffzentren, einem Schwefel- und einem Stickstoffzentrum koordiniert. Durch die Li-S-Wechselwirkung ergeben sich formal zwei Dreiringe. Die Lithiumzentren besitzen somit die Koordinationszahl vier (Abbildung 55).

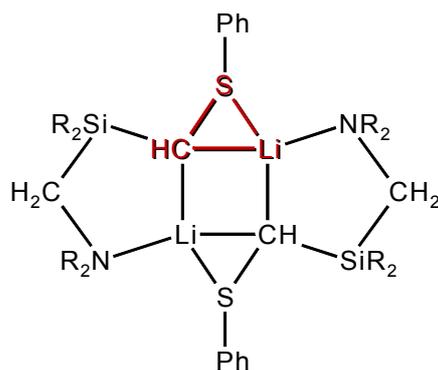


Abbildung 55: Zentrales Strukturelement von (Aminomethyl)[lithio(phenylthio)methyl]silanen.^[12]

Die Länge der Li-C-Kontakte betragen 2.251(7) und 2.271(6) Å und befinden sich damit in dem Bereich der Li-C-Kontakte, die man bisher in vergleichbaren lithiierten dimeren (Aminomethyl)silanen und (Aminomethyl)[(phenylthio)methyl]silanen im eigenen Arbeitskreis gefunden hat [2.157(7)-2.307(5) Å].^[12,18] Der Li-N-Kontakt besitzt eine Länge von 1.952(7) Å und ist leicht verkürzt im Vergleich zu den bisher bekannten Li-N-Bindungsabständen in vergleichbaren lithiierten dimeren (Aminomethyl)silanen und (Aminomethyl)[(phenylthio)-methyl]silanen [2.049(4)-2.197(8) Å],^[12,18] sollte jedoch aufgrund einer Fehlordnung des Pyrrolidinrings nicht überinterpretiert werden (*Abbildung 64*).

Das *ipso*-Kohlenstoffatom C(14) der Phenylthiogruppe, das Schwefelatom S, das metallierte Kohlenstoffzentrum C(13) und das Lithiumatom Li liegen nahezu in einer Ebene und ordnen sich antiperiplanar an, der entsprechende Torsionswinkel beträgt 178.2°. Dies weist auf eine Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch negative Hyperkonjugation über das Schwefelzentrum hin. Eine Verkürzung der C(13)-S-Bindung [C(13)-S 1.794(3) Å] und eine Verlängerung der S-C(14) [C(14)-S 1.777(4) Å] ist dagegen nicht zu erkennen.

Eine Betrachtung der Bindungslängen am Siliciumzentrum zeigt, dass die Bindung vom Silicium zum „carbanionischen“ Zentrum [Si-C(13) 1.834(4) Å] im Vergleich zu den übrigen Si-C-Kontakten [Si-C(1) 1.880(3), Si-C7 1.895(3), Si-C(20) 1.899(4) Å] leicht verkürzt ist. Dies spricht für eine zusätzliche Stabilisierung der negativen Partialladung am metallierten Kohlenstoffzentrum durch Polarisation des Siliciumzentrums. Eine antiperiplanare Anordnung zur Stabilisierung der negativen Partialladung am „carbanionischen“ Zentrum durch negative Hyperkonjugation über

das Siliciumzentrum verglichen mit dem Schwefelzentrum ist nicht zu finden [C(7)-Si-C(13)-Li 77.5°, C(27)-Si-C(13)-Li 41.1°, C(1)-Si-C(13)-Li 162.7°].

Bei den Kristallen der Verbindung [35]₂ lag eine Fehlordnung des Pyrrolidingerüsts vor. Die *Abbildung 56* zeigt die Molekülstruktur der Lithiumverbindung [35]₂ im Kristall, in der zwei Anordnungen des Pyrrolidinrings zu sehen sind (Konformer 1: C21A-24A, Konformer 2: C21B-24B).

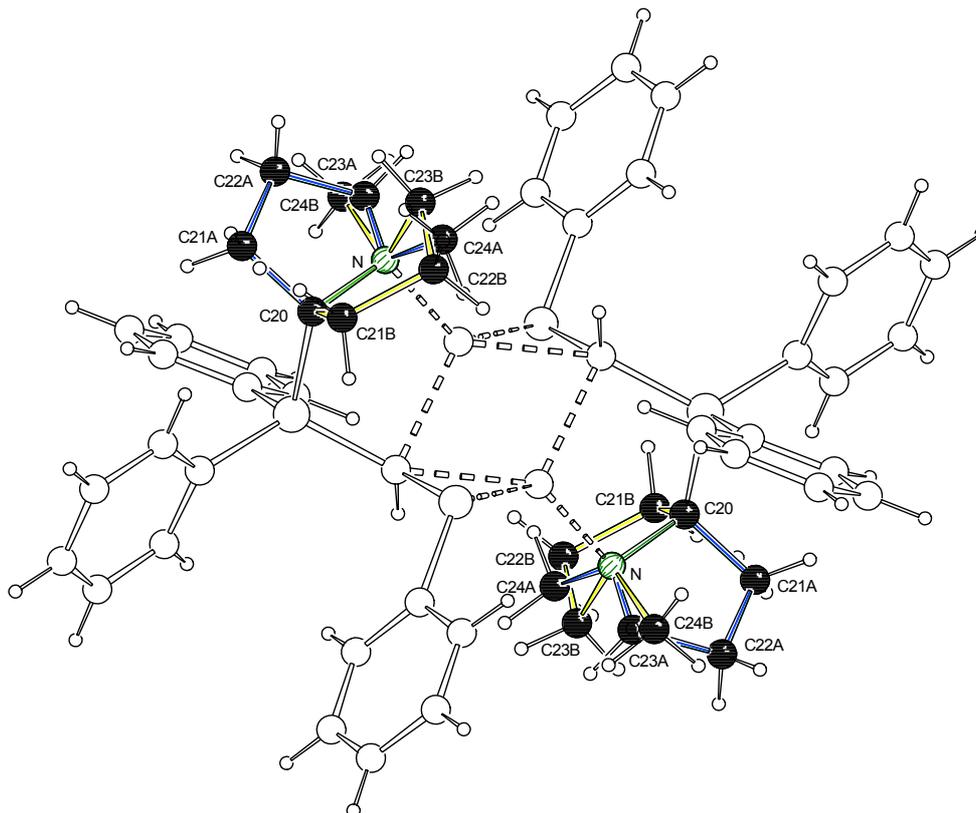
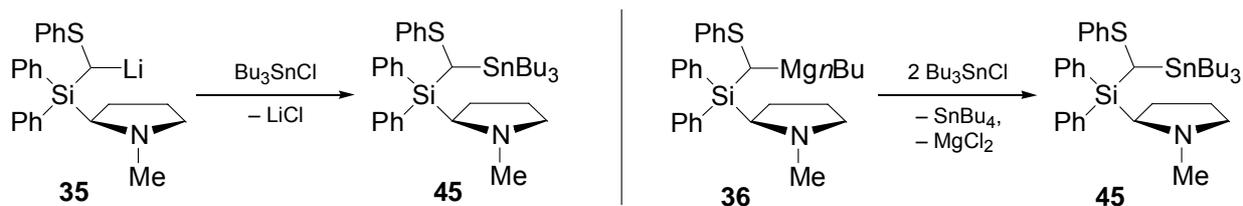


Abbildung 56: Ausschnitt der Molekülstruktur der dimeren Verbindung [35]₂ im Kristall; Fehlordnung des Pyrrolidingerüsts blau bzw. gelb markiert; *Schakal*-Darstellung.^[59]

Abfangreaktionen der Lithiumverbindung **35** und der Magnesiumverbindung **36** mit Tributylchlorstannan

Da von der Magnesiumverbindung **36** keine Einkristalle erhalten werden konnten, sollte eine erfolgreiche Metallierung mit Hilfe einer Abfangreaktion überprüft werden. Als Abfangreagenz wurde Tributylchlorstannan gewählt. Zum Vergleich wurde die entsprechende Lithiumverbindung **35** ebenfalls mit Tributylchlorstannan abgefangen (Schema 62).



Schema 62

Die Lösung der Lithiumverbindung **35** wurde mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten und die Lösung der Magnesiumverbindung wurde mit zwei Stoffmengenäquivalenten Tributylchlorstannan bei -78°C umgesetzt. Anschließend ließ man die Reaktionsmischungen auf Raumtemperatur aufwärmen und entfernte die leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Die Rückstände wurden NMR-spektroskopisch untersucht.

Als Ergebnis dieser Umsetzungen erhielt man in beiden Fällen das erwartete Abfangprodukt *N*-Methyl-2-[[{(tributylstanno)(phenylthio)methyl}diphenylsilyl]pyrrolidin (**45**). Damit konnte gezeigt werden, dass die Schwefelverbindung *rac*-**34a** sowohl mit *tert*-Butyllithium und als auch mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium erfolgreich metalliert werden kann. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte eine Separierung der Resonanzsignale durch Diastereomerie in mehrere Singulettsignale beobachtet werden, so dass man durch eine Integration der Singulettsignale die Diastereomerenverhältnisse bestimmt wurden. Für die Abfangreaktion der Lithiumverbindung **35** gelangte man zu einem Diastereomerenverhältnis von 41:59 und für die Magnesiumverbindung **36** zu dem entgegengesetzten Diastereomerenverhältnis von 56:44. Aufgrund der geringen Selektivität wurde dieses System im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

4.2.5 Studien an *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**)

Anhand der Verbindung *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) war es erstmals möglich, ein stereogenes Siliciumzentrum durch eine Deprotonierungsreaktion aufzubauen. Im Folgenden werden erste orientierende Studien zur Generierung eines zweiten Stereozentrums, diesmal am zentralen Siliciumatom, durch Metallierung einer der beiden diastereotopen Methylgruppen vorgestellt (Abbildung 57).

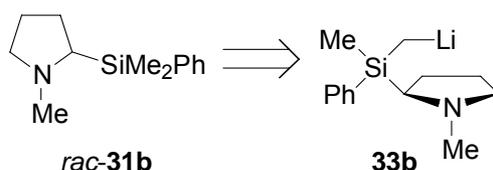
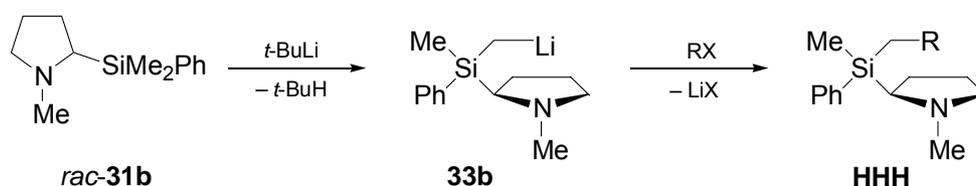


Abbildung 57

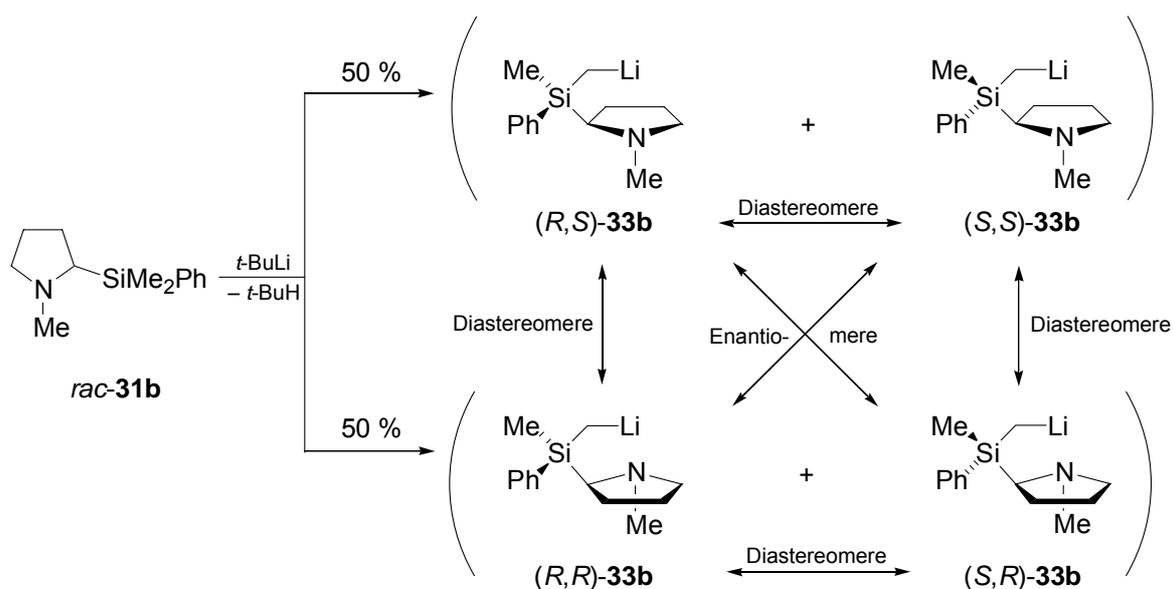
Die Studien sollten zeigen, inwieweit bei einer Metallierung des 2-(dimethylphenylsilyl)substituierten Pyrrolidins *rac*-**31b** zwischen den beiden diastereotopen Methylgruppen differenziert werden kann. Für eine diastereoselektive Synthese ist ein möglichst starres System essentiell, so dass die Stereoinformation von dem bestehenden auf das neu zu generierende stereogene Zentrum übertragen werden kann. Trotzdem muss das Edukt selbst bei tiefen Temperaturen reaktiv genug sein, denn diese Deprotonierungsreaktionen werden bevorzugt bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt, um die Selektivität der kinetisch kontrollierten Deprotonierung zu maximieren.



Schema 63

Entscheidend für die bevorzugte Ausbildung eines Diastereomers ist dabei die Deprotonierungsreaktion bzw. die Vorkoordination der Alkylolithiumbase durch das Stickstoffzentrum. Eine Aussage über den stereochemischen Verlauf kann mit Hilfe des experimentell zu bestimmenden Diastereomerenverhältnisses getroffen werden.

In dem untersuchten System **33b** liegt mit dem Kohlenstoffzentrum zwischen dem Stickstoff- und dem Siliciumzentrum bereits ein stereogenes Zentrum vor. Da die Studien von dem Racemat *rac-31b* ausgehen, sind vier stereoisomere Lithiumverbindungen möglich, von denen 50 % das α -Kohlenstoffzentrum in der (*R*)-Konfiguration und 50 % in der (*S*)-Konfiguration aufweisen, so dass im Verlauf der Lithierungsreaktion die entsprechenden Diastereomerenpaare (*R,S*)-**33b**/*(S,S)*-**33b** auf der einen Seite und (*R,R*)-**33b**/*(S,R)*-**33b** auf der anderen Seite jeweils in einem Verhältnis von 50:50 vorliegen müssen, da die absolute Konfiguration am stereogenen Kohlenstoffzentrum fixiert ist (Schema 64).^[94]



Schema 64

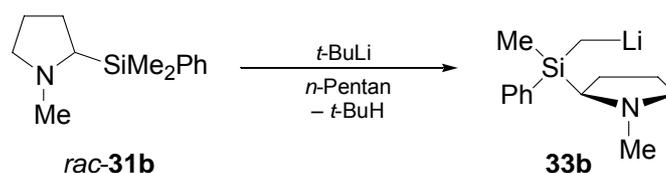
Die Verbindungen (*R,R*)-**33b** und (*S,S*)-**33b** sowie (*R,S*)-**33b** und (*S,R*)-**33b** sind zueinander enantiomer und können mit NMR-spektroskopischen Methoden nicht unterschieden werden. Die experimentell bestimmten Diastereomerenverhältnisse beziehen sich somit auf das Verhältnis der beiden Enantiomerenpaare (*R,R*)-**33b**/*(S,S)*-**33b** und zeigen damit einen Signalsatz im NMR-Spektrum. (*R,S*)-**33b**/*(S,R)*-**33b** bilden ein zweites Enantiomerenpaar und zeigen damit einen zweiten

Signalsatz, wobei die „Partner“ eines jeweiligen Enantiomerenpaares im gleichen Verhältnis gebildet werden (ausgehend von dem racemischen Edukt).

Im folgenden Kapitel werden zunächst Untersuchungen zur Deprotonierungsreaktion von *rac*-**31b**, der entscheidende Schritt zum Aufbau der diastereomerenangereicherten Verbindungen, beschrieben. Anschließend werden die Umsetzungen der gebildeten Lithiumverbindung **33b** mit verschiedenen Heteroelement-Systemen, wie Chlortrimethylsilan, Tributylchlorstannan und Diphenyldisulfid, und Experimente zur gezielten Diastereomerenanreicherung vorgestellt. Diese Studien wurden nur an dem racemischen Edukt *rac*-**31b** durchgeführt. Die Synthese des enantiomerenangereicherten Edukts (*S*)-**31b** erschien nicht sinnvoll, da erste orientierende Studien an dem Racemat *rac*-**31b** keine nennenswerten Diastereomerenanreicherungen aufwiesen (Kapitel 4.2.5.3).

4.2.5.1 Metallierung von *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**)

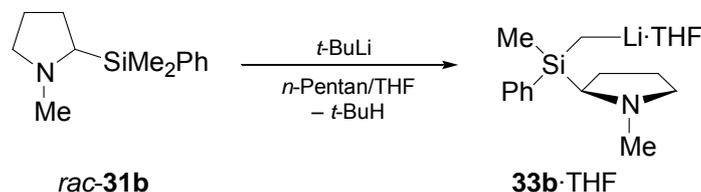
Die Metallierung von *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) an der Methylposition stellt den Initialschritt zum Aufbau eines stereogenen Siliciumzentrums dar. Daher wurde zunächst die Deprotonierung von *rac*-**31b** mit *tert*-Butyllithium genauer studiert und versucht röntgenstrukturfähige Einkristalle der Lithiumverbindung **33b** zu isolieren.



Schema 65

rac-**31b** wurde in *n*-Pentan gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan metalliert. Es konnten allerdings sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Einkristalle der Lithiumverbindung **33b** erhalten werden, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Erst durch Zusatz koordinierender Verbindungen, wie THF, konnte die entsprechende Lithiumverbindung $[\mathbf{33b}\cdot\text{THF}]_2$ in kristalliner Form erhalten werden.



Schema 66

Dazu wurde eine Lösung von *rac-31b* in einer Mischung aus *n*-Pentan und THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan metalliert. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach drei Tagen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhielt man farblose Einkristalle.

Abbildung 58 gibt die Struktur der Verbindung $[\mathbf{33b}\cdot\text{THF}]_2$ im Festkörper wieder, die Fehlordnung des Pyrrolidingerüsts wurde für eine bessere Übersicht weggelassen. Die *Tabelle 24* enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Verbindung $\mathbf{33b}\cdot\text{THF}$ kristallisierte aus einem *n*-Pentan/THF-Gemisch als symmetrisches Dimer im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält das halbe Molekül der dimeren Verbindung $[\mathbf{33b}\cdot\text{THF}]_2$, das gesamte Dimer wird durch eine Symmetrieoperation erzeugt. Die beiden Pyrrolidinringe sind fehlgeordnet.

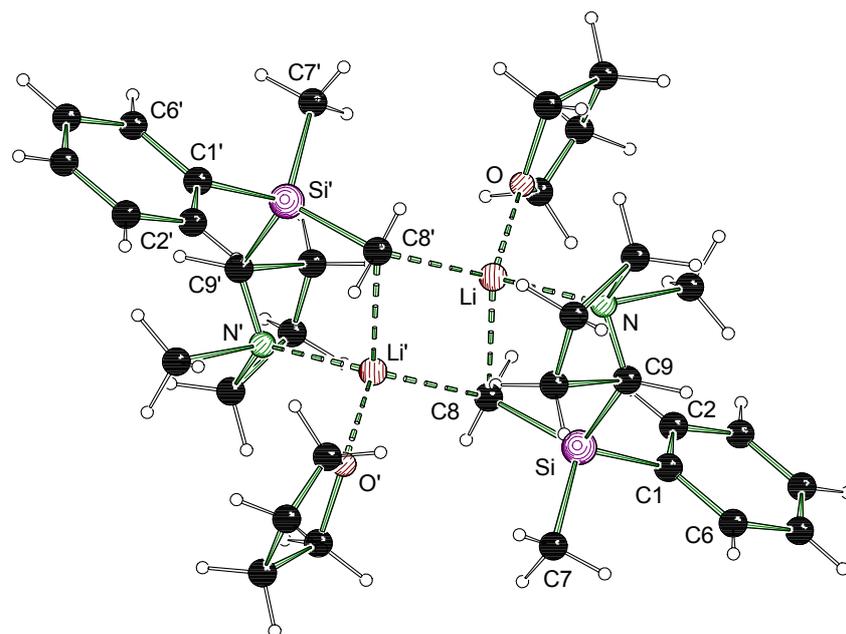


Abbildung 58: Ausschnitt aus der fehlgeordneten Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[33b \cdot THF]_2$ im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(8)-Li' 2.221(8), C(8)-Li 2.268(9), C(9)-Si 1.894(6), Li-N(1) 2.145(10), Li-N(2) 2.214(11), Si-C(8)-Li' 124.8(3), Si-C(8)-Li 99.9(3), Li'-C(8)-Li 66.9(3).

Das zentrale Strukturelement stellt ein Li-C-Li-C-Vierring dar, wie es typisch für dimere Lithiumalkyle ist. Die Lithiumzentren werden jeweils von einem Molekül THF und dem Stickstoffzentrum eines Pyrrolidinrings und den beiden α -Kohlenstoffzentren koordiniert. Somit ergibt sich eine Koordinationszahl von jeweils vier für die beiden Lithiumzentren. Im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Festkörperstruktur von $[rac-33a \cdot THF]_2$, die sich nur in einem Rest am Siliciumzentrum von $[33b \cdot THF]_2$ unterscheidet (eine Phenylgruppe wurde gegen einen Methylrest ausgetauscht) werden die beiden Lithiumzentren in der Festkörperstruktur von $[33b \cdot THF]_2$ jeweils von den gleichen Substituenten koordiniert (*Kapitel 4.2.4.1*).

Tabelle 24: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der dimeren Verbindung **[33b·THF]₂**.

Strukturbezeichnung	[33b·THF]₂	
Summenformel	C ₃₄ H ₅₆ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂	
Molmasse	594.87 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a = 8.8195(18) Å	
	b = 11.071(2) Å	β = 101.28(3)°
	c = 19.009(4) Å	
Zellvolumen	1820.2(6) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	
Berechnete Dichte	1.085 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.127 mm ⁻¹	
F(000)	648	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.10 mm ³	
Meßbereich 2θ	4.28 bis 49.98°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	13151	
Unabhängige Reflexe	3203 [<i>R</i> _{int} = 0.0668]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3203 / 0 / 231	
Goodness-of-fit an F ²	1.060	
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.1073, w <i>R</i> 2 = 0.2804	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1318, w <i>R</i> 2 = 0.2965	
Extinktionskoeffizient	0.029(8)	
Restelektronendichte	0.556 und -0.367 e·Å ⁻³	

Die Länge der Li-C-Kontakte von 2.221(8) und 2.268(9) Å entsprechen den für vergleichbare dimere (Aminomethyl)(lithiomethyl)silane bekannten Bindungslängen [2.177(5)-2.307(5) Å]. Die Li-N-Kontakte betragen 2.145(10) und 2.212(11) Å und befinden sich damit im oberen Bereich der Li-N-Kontakte, die man bisher für vergleichbare dimere (Aminomethyl)(lithiomethyl)silane im eigenen Arbeitskreis gefunden hat [2.049(4)-2.197(8) Å].^[12,18]

Für eine weitere Diskussion der übrigen Bindungslängen, besonders bezüglich der Stabilisierungseffekte des Heteroatoms Silicium in α -Position zum „carbanionischen“ Zentrum, mußte aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle und der Fehlordnung der beiden Pyrrolidinringe, verzichtet werden. Durch die Fehlordnung liegen jeweils beide möglichen Diastereomere, die sich in der Konfiguration am Kohlenstoffzentrum C(9) unterscheiden, gleichzeitig im Kristall vor, so dass eine relative Zuordnung der absoluten Konfiguration nicht möglich ist. *Abbildung 59* zeigt die Molekülstruktur der dimeren Verbindung $[33b \cdot THF]_2$, in der die zwei Konformationen des Pyrrolidingerüsts zu sehen sind (Konformer 1: N1, C9, C10, C11, C12, Konformer 2: N2, C9, C13, C18, C12).

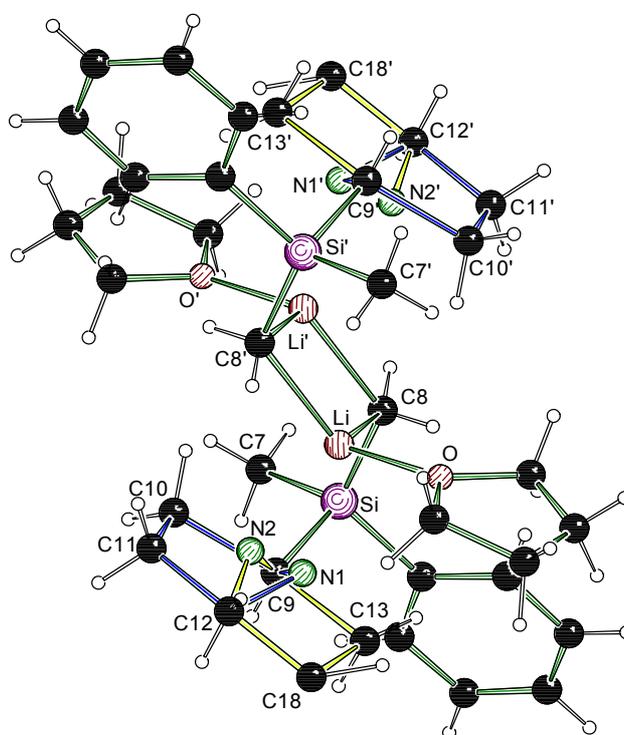


Abbildung 59: Fehlordnung des Pyrrolidingerüsts blau bzw. gelb markiert; die Li-N-Kontakte wurden für eine bessere Übersicht weggelassen; *Schakal*-Darstellung.^[59]

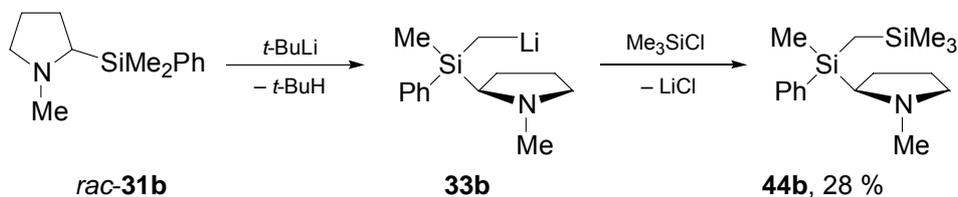
4.2.5.2 Abfangreaktionen von *N*-Methyl-2-[(lithiomethyl)methylphenylsilyl]pyrrolidin

Nachdem von *N*-Methyl-2-[(lithiomethyl)methylphenylsilyl]pyrrolidin (**33b**) ohne koordinierende Zusätze keine Einkristalle erhalten werden konnten, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten, wurde eine erfolgreiche Metallierung durch Umsetzung mit verschiedenen Heteroelement-Systemen überprüft. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf das Diastereomerenverhältnis gerichtet.

Zur Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses wurde eine Probe im NMR-Maßstab in Chloroform-*d* gelöst. Dabei konnte im ¹H-NMR-Spektrum eine Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe am Stickstoffzentrum in zwei Singulettensignale [2.10 (Umsetzung mit Chlortrimethylsilan) bzw. 2.11 (Umsetzung mit Tributylchlorstannan) und 2.23 ppm] beobachtet werden. Durch einen Vergleich der Integralverhältnisse konnte man Rückschlüsse auf das Diastereomerenverhältnis ziehen. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte ebenfalls aus dem ¹H-NMR-Spektrum.

4.2.5.2.1 Abfangreaktion der Lithiumverbindung **33b** mit Chlortrimethylsilan

Durch Umsetzung der Lithiumverbindung **33b** mit Chlortrimethylsilan erhielt man erstmals die Verbindung *N*-Methyl-2-[methyl(trimethylsilylmethyl)phenylsilyl]pyrrolidin (**44b**)

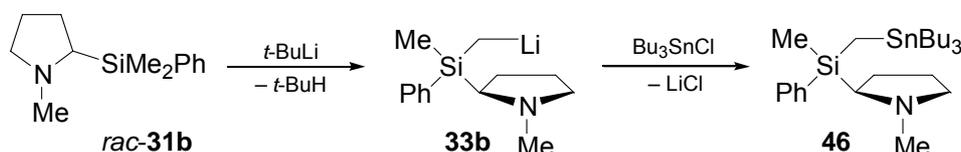


Schema 67

Eine Lösung des Pyrrolidins *rac*-**31b** in *n*-Pentan wurde dazu bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan metalliert. Nach drei Stunden bei Raumtemperatur wurde die gebildete Lithiumverbindung **33b** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten Chlortrimethylsilan umgesetzt. Nach einer wässrigen Aufarbeitung der Reaktionslösung und anschließender Kugelrohrdestillation des Rohproduktes erhielt man *N*-Methyl-2-[methyl(trimethylsilylmethyl)phenylsilyl]pyrrolidin (**44b**) in einer Ausbeute von 28 %. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein Diastereomerenverhältnis D1:D2 von 53:47 bestimmt werden.

4.2.5.2.2 Darstellung von *N*-Methyl-2-[(tributylstanno)methylphenylsilyl]pyrrolidin

Die Lithiumverbindung **33b** wurde auch mit Tributylchlorstannan umgesetzt, so dass man die Verbindung *N*-Methyl-2-[(tributylstanno)methylphenylsilyl]pyrrolidin (**46**) erhielt.



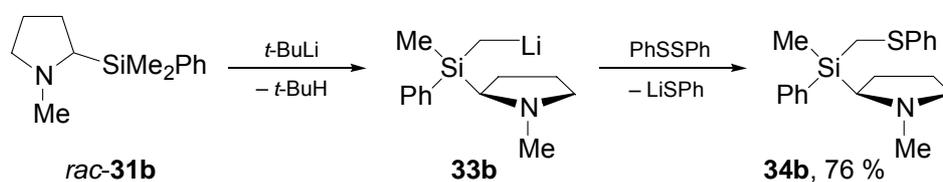
Schema 68

Dazu wurde eine Lösung des Pyrrolidins *rac*-**31b** in *n*-Pentan bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan metalliert. Nach drei Stunden bei Raumtemperatur wurde die Lithiumverbindung **33b** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten Tributylchlorstannan abgefangen. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und Abfiltrieren der Salze erhielt man *N*-Methyl-2-[(tributylstanno)methylphenylsilyl]pyrrolidin (**46**). Mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte ein Diastereomerenverhältnis D1:D2 von 59:41 bestimmt werden. Das Edukt wurde, nach Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, komplett umgesetzt. Im Gegensatz zu dem Abfangreagenz Chlortrimethylsilan (Kapitel 4.2.5.2.2) reagiert Tributylchlorstannan bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen mit der Lithiumverbindung **33b**, so dass mögliche Nebenreaktionen vermieden

werden und sich dadurch die Ausbeute entscheidend erhöht (vergleiche Darstellung der (trimethylsilyl)substituierten Verbindung **44b**, 28 % Ausbeute).

4.2.5.2.3 Darstellung von *N*-Methyl-2-[methylphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin

Die Darstellung der 2-(dimethylphenylsilyl)substituierten Schwefelverbindung **34b** erfolgte durch Umsetzung der Lithiumverbindung **33b** mit Diphenyldisulfid.^[113]



Schema 69

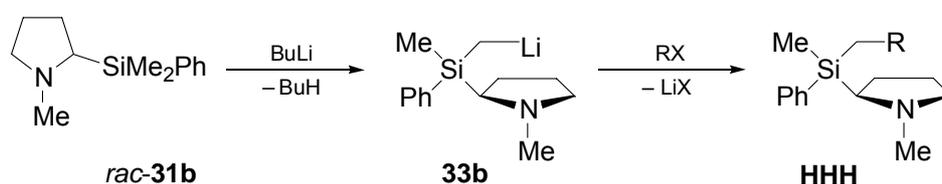
Eine Lösung des Pyrrolidins *rac*-**31b** in *n*-Pentan wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.2 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan metalliert und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. 1.2 Stoffmengenäquivalente Diphenyldisulfid wurden in *n*-Pentan gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gab man die Lithiumverbindung **33b** zu der Lösung des Diphenyldisulfids in *n*-Pentan. Anschließend ließ man die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur rühren, bevor diese wässrig aufgearbeitet wurde. Man erhielt *N*-Methyl-2-[methylphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (**34b**) in einem Verhältnis von Produkt zu Edukt von 72:28 und einem Diastereomerenverhältnis von 55:45 (bestimmt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Um die Ausbeute zu steigern wurde die analoge Synthese der Schwefelverbindung **34b** mit 2.4 Stoffmengenäquivalenten *tert*-Butyllithium und 2.4 Stoffmengenäquivalenten Diphenyldisulfid durchgeführt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte die komplette Umsetzung des Edukts und ein Diastereomerenverhältnis von 58:42. Nach der wässrigen Aufarbeitung des Rohproduktes und anschließender Kugelrohrdestillation erhielt man *N*-Methyl-2-[methylphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (**34b**) in reiner Form in einer Ausbeute von 76 %.

Die vollständige Metallierung des 2-(dimethylphenylsilyl)substituierten Pyrrolidins *rac*-**31b** und die anschließende Umsetzung mit einem Heteroelement-System stellte ein Problem dar, welches zuvor bereits bei der Darstellung der analogen Schwefelverbindung *N*-Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin *rac*-**34a** beobachtet werden konnte (Kapitel 4.2.4.2). Eine Verbesserung des Reaktionsumsatzes durch Umsetzung von einem Stoffmengenäquivalent des 2-(dimethylphenylsilyl)substituierten Pyrrolidin *rac*-**31b** mit zwei Stoffmengenäquivalenten *tert*-Butyllithium konnte allerdings nur am Beispiel der Darstellung der Schwefelverbindung **34b** erreicht werden.

4.2.5.3 Versuche zur Diastereomerenanreicherung von *N*-Methyl-2-[methyl(trimethylsilylmethyl)phenylsilyl]pyrrolidin (**44b**), *N*-Methyl-2-[(tributylstanno)methylphenylsilyl]pyrrolidin (**46**) und *N*-Methyl-2-[methylphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (**34b**)

Durch eine Variation der Reaktionsbedingungen der Metallierung des 2-(dimethylphenylsilyl)substituierten Pyrrolidins *rac*-**31b** und der anschließenden Abfangreaktion der Lithiumverbindung **33b** sollte die Anreicherung eines Diastereomers erreicht werden. Dazu wurden die Parameter Metallierungstemperatur und Metallierungsreagenz, Abfangtemperatur und Abfangreagenz und Lösungsmittel variiert. Bei einem kinetisch kontrollierten Reaktionsweg sollte die Abfangreaktion keinen Einfluss auf das Diastereomerenverhältnis haben. Die Stereoselektivität sollte lediglich von den Bedingungen der Metallierung abhängig sein.



Schema 70

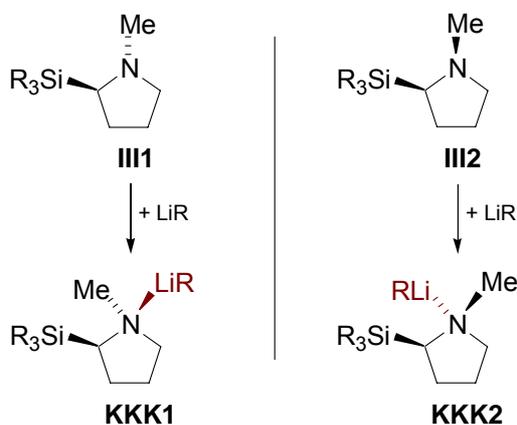
Das Pyrrolidin *rac*-**31b** wurde in dem jeweiligen Lösungsmittel (*n*-Pentan, *n*-Pentan/TMEDA, *n*-Pentan/Et₂O, *n*-Pentan/THF, Toluol) gelöst und bei verschiedenen Temperaturen (–110 °C, –78 °C, –10 °C) mit verschiedenen Alkyllithiumbasen (*tert*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium) metalliert. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wurden die Reaktionslösungen wieder auf –78 bzw. –110 °C gekühlt und mit dem entsprechenden Heteroelement-System (Me₃SiCl, Bu₃SnCl, PhSSPh) umgesetzt (Tabelle 25). Anschließend ließ man die Reaktionslösungen über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und entfernte die leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 25: Abfangreaktionen der Lithiumverbindung *rac*-**33** mit Chlortrimethylsilan, Tributylchlorstannan und Diphenyldisulfid.

Lösungsmittel	Metallierungs-Temperatur [°C]	Abfang-reagenz	Abfangtem-peratur [°C]	Produkt : Edukt	d. r.
<i>n</i> -Pentan	–100	Me ₃ SiCl	–78	50:50	53:47
	–78		–110	68:32	58:42
	–78 (6 d)		–78	68:32	50:50
	–110		–110	85:15	52:48
	–10		–110	80:20	52:48
	–78		–110	83:17	43:57 (<i>s</i> -BuLi)
<i>n</i> -Pentan/THF	–100	Me ₃ SiCl	–78	75:15	50:50
<i>n</i> -Pentan/1.2 Äquiv. TMEDA	–100	Me ₃ SiCl	–78	60:40	50:50
<i>n</i> -Pentan/Et ₂ O	–78	Me ₃ SiCl	–110	92:8	57:43
				92:8	45:55 (<i>s</i> -BuLi)
<i>n</i> -Pentan/Et ₂ O/(–)-Sparteïn	–78	Me ₃ SiCl	–110	63:37	41:59 (<i>s</i> -BuLi)
Toluol	–100	Me ₃ SiCl	–78	93:7	56:44
<i>n</i> -Pentan	–78	Bu ₃ SnCl	–110	100:0	57:43
	–110		–110	91:9	55:45
	–10		–110	83:17	57:43
Toluol	–110	Bu ₃ SnCl	–110	96:4	55:45
	–10		–110	96:4	55:45
<i>n</i> -Pentan	–78	PhSSPh (1.2 Äqu.)	–78	50:50	45 :55
<i>n</i> -Pentan	–78	PhSSPh (2.4 Äqu.)	–78	100:0	42:58

Durch keine der gewählten Reaktionsbedingungen konnte ein Diastereomer deutlich angereichert werden. Man kann erkennen, dass das Diastereomerenverhältnis von dem Abfangreagenz oder der Abfangtemperatur unabhängig ist. Somit ist, wie erwartet, lediglich der Schritt der Deprotonierung, entscheidend für den Reaktionsverlauf (*Schema 71*). Dieser wiederum ist im speziellen von der Vorkoordination der Alkylolithiumbase am Stickstoffzentrum abhängig.

Betrachtet man das Pyrrolidingerüst, so können die Silicium- und die *N*-Methylgruppe beide in dieselbe (Modellverbindung **III2**) oder in entgegengesetzte Richtungen (Modellverbindung **III1**) weisen. Dementsprechend erfolgen verschiedene räumliche Anordnungen der Alkylolithiumbase nach einer Vorkoordination am Stickstoffzentrum (*Schema 71*). In der Festkörperstruktur von **[33b·THF]₂** sind die Methylgruppe und das Siliciumzentrum entgegengesetzt orientiert, dies entspricht der Modellverbindung **KKK1**. Erste quantenchemische Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis zeigten aber, dass der Energieunterschied zwischen den beiden Verbindungen **KKK1** und **KKK2** sehr gering ist. Dies könnte ein erstes Indiz für die schlechten Diastereomerenverhältnisse sein. Die häufig beobachteten Fehlordnungen in den Festkörperstrukturen von **[rac-33a·THF]₂**, **[33b·THF]₂** und **[35]₂** unterstützen diese Erkenntnisse.



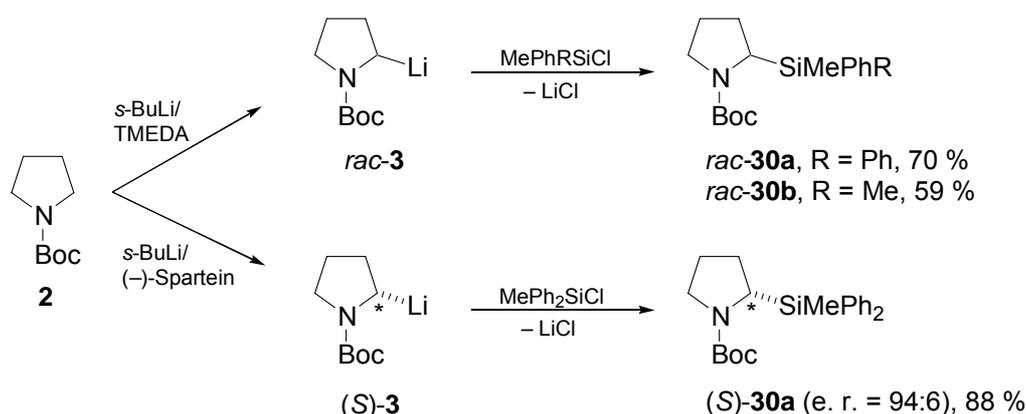
Schema 71: Vorkoordination der Alkylolithiumbase am Stickstoffzentrum.

Eine Möglichkeit, den Energieunterschied zu erhöhen und damit das Diastereomerenverhältnis zu verbessern, besteht in der Erhöhung des sterischen Anspruchs des organischen Restes am Stickstoffzentrum oder der Alkylolithiumbase. Durch einen Wechsel des Metallierungsreagenzes von *tert*-Butyllithium zu

sec-Butyllithium konnte zwar keine Verbesserung, aber interessanterweise eine Umkehr der Stereoselektivität erreicht werden (*Tabelle 25*).

4.2.6 Zusammenfassung der Studien an 2-silylsubstituierten Pyrrolidinen

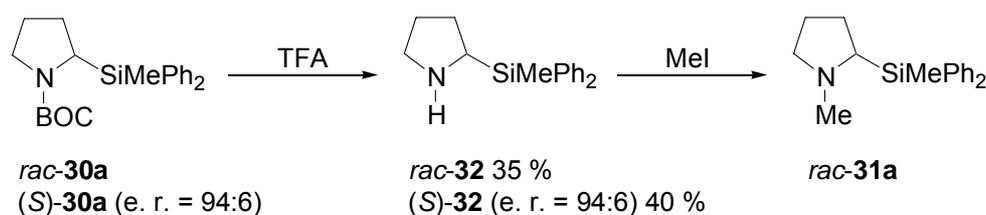
Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine, für (Aminomethyl)silane neue, **Synthesestrategie** – aufbauend auf Arbeiten von *P. Beak* zur Darstellung α -substituierter Pyrrolidine – untersucht. Auf diese Weise erhielt man einen wichtigen Zugang zu den racemischen (Aminomethyl)silanen *rac*-**30a** und *rac*-**30b**, wobei es ebenfalls möglich war, das enantiomerenangereicherte Analogon (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) darzustellen.



Schema 72

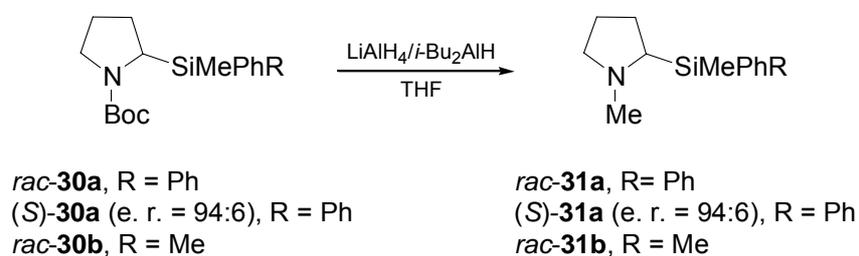
Die 2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidine *rac*-**30a**, (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) und *rac*-**30b** konnten durch Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**2**) mit *sec*-Butyllithium/TMEDA bzw. *sec*-Butyllithium/(–)-Sparteine und anschließender Abfangreaktion der Lithiumverbindungen mit den entsprechenden Chlorsilanen synthetisiert werden (*Schema 72*).

Durch Umsetzung der geschützten, 2-(methyl(diphenyl)silyl)substituierten Pyrrolidine *rac*-**30a** und (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) mit Trifluoressigsäure erhielt man die entsprechenden „freien“ Pyrrolidine *rac*-**32** und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) in Ausbeuten von 35 und 40 % (*Schema 73*), die sich am Stickstoffzentrum methylieren lassen.



Schema 73: Entfernen der Schutzgruppe und anschließende Substitution am Stickstoffzentrum.

Die *N*-methylsubstituierten Pyrrolidine *rac-31a*, (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) und *rac-31b* konnten durch Reduktion der Schutzgruppe mit Lithiumaluminiumhydrid oder Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid in Ausbeuten zwischen 44 und 73 % dargestellt werden.



Schema 74

In *Tabelle 26* sind die Ausbeuten der jeweiligen Reduktionsreaktionen aufgeführt. Ein Unterschied in der Effektivität zwischen den beiden Reduktionsmitteln ist dabei nicht zu erkennen. Die in der Literatur angegebene Ausbeute von 75 % für die Reduktion von 2-substituierten *N*-Boc-Pyrrolidinen,^[39] konnte nur bei der Darstellung von *rac-31b* mit Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid erreicht werden.

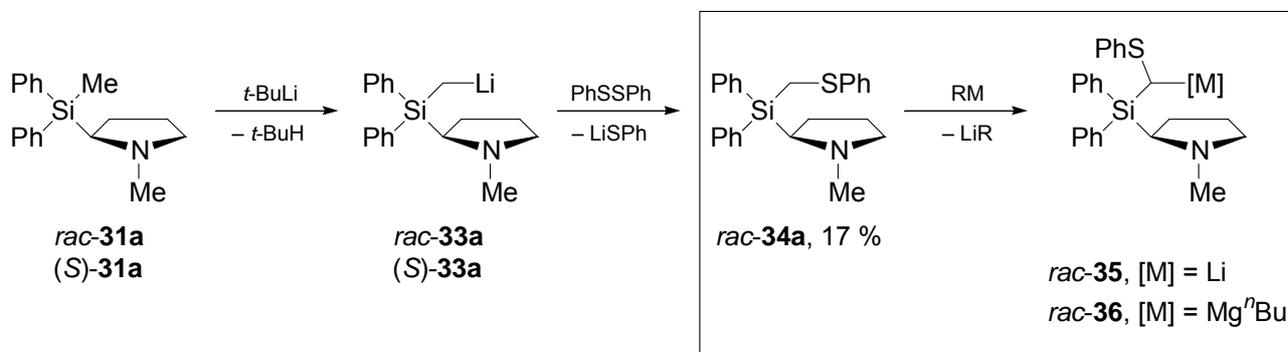
Tabelle 26: Modifikation der Schutzgruppe von *rac-30a*, (*S*)-**30a** (e. r. = 94:6) und *rac-30b*.

Edukt	R	LiAlH ₄	<i>i</i> -Bu ₂ AlH
<i>rac-30a</i>	MePh ₂	52 %	51 %
(<i>S</i>)- 30a (e. r. = 94:6)	MePh ₂	44 %	51 %
<i>rac-30b</i>	Me ₂ Ph	----	74 %

Diese Synthesemethode von (Aminomethyl)silanen bot auch einen Zugang zu den entsprechenden enantiomerenangereicherten Silanen, so dass es wichtig war, eine **Analysemethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit** zu entwickeln. Das

Enantiomerenverhältnis konnte erstmals durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen an den „ungeschützten“, 2-(methyldiphenylsilyl)substituierten Pyrrolidinen *rac*-**32** und (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) unter Zusatz von Mandelsäure bestimmt werden (e. r. = 94:6). Mit Hilfe von *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [*rac*-**31a** und (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] konnte, ebenfalls unter Zusatz von Mandelsäure, das Enantiomerenverhältnis bestätigt werden und zusätzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure eine Zuordnung der absoluten Konfigurationen getroffen werden. Die **enantiomerenreine Darstellung** des (Aminomethyl)silans (*S*)-**31a** (e. r. \geq 99:1) wurde durch Enantiomerenanreicherung von (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) mit (*R*)-(-)-Mandelsäure erreicht.

Anhand des Silans *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) wurden Studien zur *intramolekularen* Einführung einer definierten stereochemischen Information an einer metallierten schwefelsubstituierten Methyleneinheit durchgeführt. Diese Untersuchungen bildeten die Grundlage für den Aufbau einer diastereomerenangereicherten Magnesiumalkylverbindung, erhalten durch eine Deprotonierungsreaktion, der bis dato nicht bekannt war.



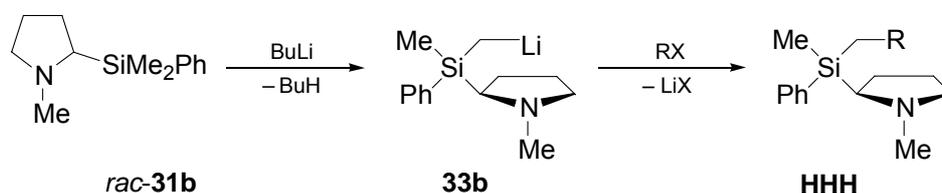
Schema 75

Für den Aufbau der Schwefelverbindung *rac*-**34a** musste zunächst die Methylsilyl-Gruppe in eine (Phenylthiomethyl)silyl-Gruppe umgewandelt werden. Dies geschah, indem die Ausgangssubstanz *rac*-**31a** lithiiert wurde und man die erhaltene Lithiumverbindung *rac*-**33a** mit Diphenyldisulfid umsetzte (*Schema 75*).

Die lithiierte Schwefelverbindung **35** konnte durch Deprotonierung von *rac*-**34a** mit *tert*-Butyllithium in kristalliner Form erhalten werden, so dass die Festkörperstruktur von [**35**]₂ mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Die

Magnesiumverbindung **36** war auf analoge Weise durch Deprotonierung von *rac*-**34a** mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium zugänglich, allerdings nicht in kristalliner Form. Daher wurden beide metallierten Verbindungen **35** und **36** mit Tributylchlorstannan abgefangen, um eine erfolgreiche Metallierung zu überprüfen. Die Abfangreaktionen bestätigte die Darstellung der gewünschten Magnesiumverbindung **36** (d. r. = 56:44). Das Diastereomerenverhältnis der Abfangreaktion der Lithiumverbindung mit Tributylchlorstannan betrug 41:59. Aufgrund der geringen Stereoselektivität wurde dieses Resultat nicht weiter verfolgt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Studien zum **Aufbau eines stereogenen Siliciumzentrums** durch eine Deprotonierungsreaktion durchgeführt. Durch die Metallierung einer der beiden diastereotopen Methylgruppen der Verbindung *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) wird das zentrale Siliciumatom zum stereogenen Zentrum, wodurch eventuell die Möglichkeit besteht, durch Variation der Metallierungsbedingungen Einfluss auf die Stereoselektivität zu nehmen.

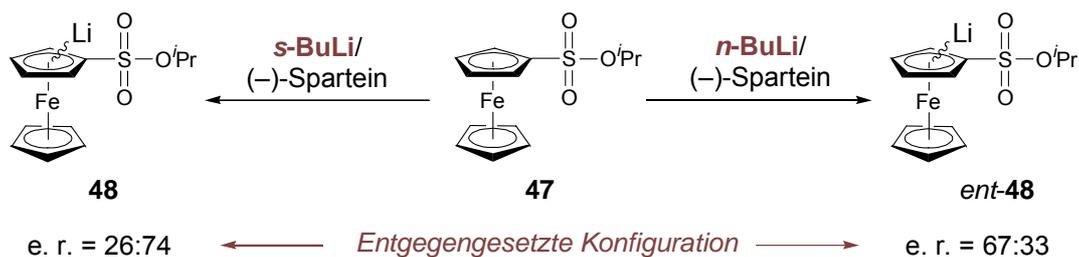


Erste orientierende Studien wurden an dem racemischen Pyrrolidin *rac*-**31b** durchgeführt. Aufgrund der schlechten Stereoselektivitäten, die man bereits durch die Untersuchungen an der racemischen Verbindung *rac*-**31b** erkennen konnte, wurde auf die enantiomerenreine Darstellung von (*S*)-**31b** verzichtet. Es war zwar gelungen, verschiedene Verbindungen mit einem stereogenen Siliciumzentrum aufzubauen, allerdings konnte bisher keine nennenswerte Diastereomerenanreicherungen erreicht werden.

4.3 Festkörperstrukturen der bekanntesten Alkyllithiumbasen koordiniert von (–)-Sparteïn

Die entscheidenden Reagenzien zum Aufbau „optisch aktiver Carbanionen“ sind Kombinationen aus (–)-Sparteïn und verschiedenen Alkyllithiumbasen. 1990 berichteten *D. Hoppe et al.* erstmals von einer hohen Enantioselektivität bei einer asymmetrischen Deprotonierung und anschließender Substitution von O-Alkylcarbamaten mit *sec*-Butyllithium/(–)-Sparteïn.^[26,95] *P. Beak et al.* wendeten dieses Prinzip auf die Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin an und erhielten auf diese Weise α -substituierte Pyrrolidine mit hohen Enantioselektivitäten.^[22] Dabei ist *sec*-Butyllithium die am häufigsten zur kinetisch kontrollierten, enantiotop-differenzierenden Deprotonierung eingesetzten Alkyllithiumbase,^[35] allerdings konnten *P. Beak* und Mitarbeiter zeigen, dass ein Wechsel zu *iso*-Propyllithium ohne Verlust an Enantioselektivität möglich ist.^[22] Die asymmetrische Deprotonierung erfolgt unter kinetisch kontrollierter Abstraktion des α -ständigen pro-S-Wasserstoffatoms (H_s), wie auch in Rechnungen von *K. B. Wiberg et al.* bestätigt werden konnte.^[104] Die Alkyllithiumbasen *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium in Kombination mit (–)-Sparteïn konnten für eine asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin nicht erfolgreich eingesetzt werden. Bei einer Metallierung mit *tert*-Butyllithium/(–)-Sparteïn erhielt man nur sehr schlechte Enantiomerenverhältnisse, während man mit *n*-Butyllithium/(–)-Sparteïn keinen Reaktionsumsatz beobachten konnte.

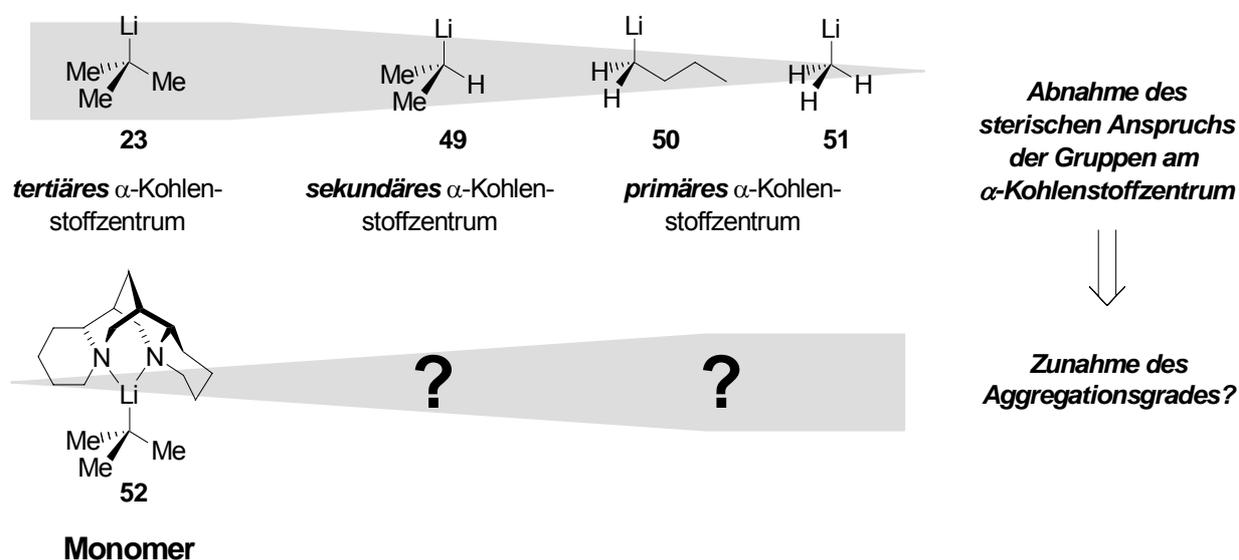
Sehr interessant ist ein Beispiel von *C. Metallinos* und *V. Snieckus*, die durch einen Wechsel des Lithiumalkyls von *sec*-Butyllithium zu *n*-Butyllithium bei der Deprotonierung des Ferrocen-Derivats **47** eine Umkehr der Konfiguration erreichen konnten.^[96]



Schema 77

Um die Reaktivitätsunterschiede zwischen den Alkylolithiumbasen genauer verstehen zu können, ist es wichtig, die Strukturen, die (-)-Sparteïn-koordinierte Deprotonierungsreagenzien ausbilden, zu kennen. Bislang sind allerdings nur NMR-spektroskopische Untersuchungen zu den Strukturen von *n*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium in Lösung bekannt. Für *n*-Butyllithium/(-)-Sparteïn wird die Ausbildung eines symmetrischen Dimers und für *iso*-Propyllithium/(-)-Sparteïn/Diethylether eines unsymmetrischen Dimers postuliert.^[97,98]

Im Rahmen von Arbeiten zu Zinn-Lithium-Austauschreaktionen von 2-(Tributylstanno)-*N*-Boc-pyrrolidin mit *tert*-Butyllithium in Anwesenheit von (-)-Sparteïn konnte die erste Festkörperstruktur einer einfachen Alkylolithiumbasen koordiniert mit (-)-Sparteïn charakterisiert werden. Es handelte sich dabei um die monomere Molekülstruktur [*t*-BuLi·(-)-Sparteïn]. Daraufhin wurden die Festkörperstrukturen weiterer (-)-Sparteïn-koordinierter Alkylolithiumbasen gezielt untersucht, um zu Erkenntnissen über den sterischen Einfluss der Organolithiumbasen und einen möglichen Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität zu gelangen.



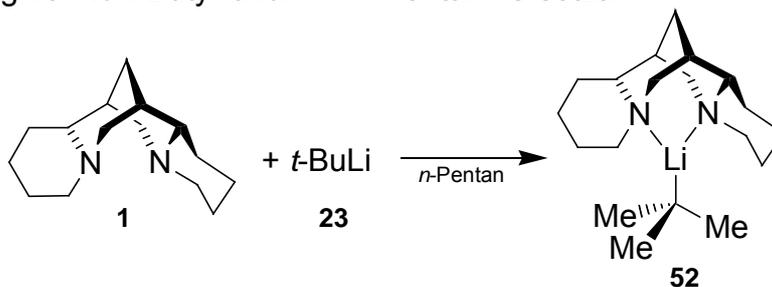
Schema 78

4.3.1 [*t*-BuLi·(-)-Sparteïn]: Die erste monomere Butyllithiumverbindung im Festkörper

Im Kristall lagen einfache Alkylolithiumverbindungen nach röntgenstrukturanalytischen Befunden bisher ausschließlich als oligomere Aggregate vor. Der Aggregationsgrad konnte, selbst in Gegenwart koordinierender Zusätze, nie zum Monomer erniedrigt werden. Dies gelang auch nicht durch Verwendung von Alkylolithiumbasen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen, wie z. B. der *tert*-Butyl-Gruppe in *tert*-Butyllithium. *tert*-Butyllithium kristallisiert als tetramere Molekülstruktur im Kristall aus, während ein Zusatz von Diethylether das Aggregat zu einem Dimer aufbricht.^[7] Bis zu diesem Zeitpunkt waren nur dimere, tetramere, hexamere^[7] und polymere^[45] Molekülstrukturen einfacher Alkylolithiumbasen im Kristall bekannt.^[99] Während monomere BuLi-Derivate in Lösung durchaus diskutiert werden, ist bisher keines im Festkörper charakterisiert worden.^[100]

Daher war es interessant das Aggregationsverhalten zwischen der sterisch anspruchsvollen Alkylolithiumbase *tert*-Butyllithium und dem raumfüllenden, zweifach-koordinierenden Amin (-)-Sparteïn näher zu untersuchen.

Zur gezielten Darstellung von *tert*-Butyllithium·(-)-Sparteïn wurde eine Lösung von (-)-Sparteïn in *n*-Pentan bei -78 °C mit 1.5 Stoffmengenäquivalenten einer 1.7 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan versetzt.



Schema 79

Während des Aufwärmens der Reaktionslösung von -78 °C auf -50 °C entstanden farblose nadelförmige Kristalle. Diese wandelten sich bei weiterem Erwärmen in ein farbloses amorphes Pulver um, was auf eine temperaturabhängige Phasenumwandlung schließen lässt. Der Feststoff löste sich bei Raumtemperatur auf und man erhielt eine gelbliche Lösung, aus der man bei -30 °C braune tafelförmige Kristalle züchten konnte. Die Zellkonstanten beider Kristallformen stellten sich als

identisch heraus, allerdings zerfielen die farblosen nadelförmigen Kristalle bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlgasstrom des Diffraktometers. Die braunen Plättchen waren zwischen -30 und $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil und stellten sich bei der experimentellen Manipulation als deutlich unempfindlicher als $[\textit{t}\text{-BuLi}]_4$ oder $[\textit{t}\text{-BuLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ heraus. *Abbildung 60* gibt die Molekülstruktur der Verbindung **52** im Kristall wieder, *Tabelle 27* enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

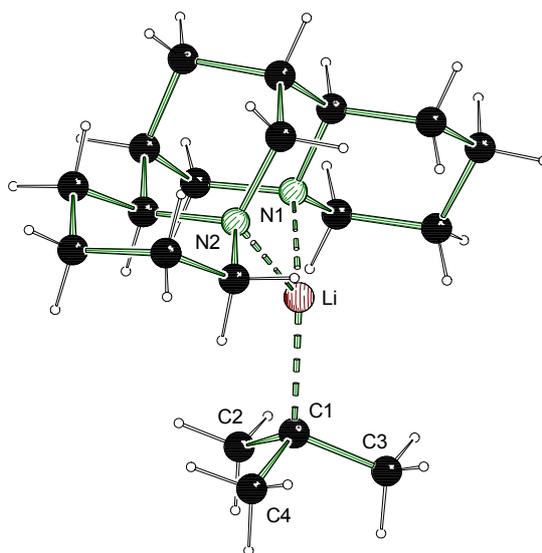


Abbildung 60: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **52** im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Li 2.114(4), Li-N(1) 2.062(3), Li-N(2) 2.062(3), N(1)-Li-N(2) 89.50(13), N(1)-Li-C(1) 126.87(16), N(2)-Li-C(1) 133.36(14), C(4)-C(1)-Li 112.30(15), C(3)-C(1)-Li 112.26(15), C(2)-C(1)-Li 110.35(15).

Die Verbindung **52** kristallisierte aus *n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe *C*₂ aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül *t*-BuLi(-)-Sparte in (**52**) und stellt die erste monomere *tert*-Butyllithium-Struktur dar.

Vergleicht man den Li-C(1)-Abstand von 2.114(4) Å mit den beobachteten Li-C-Abständen von 2.174-2.194(6) Å für $(\textit{t}\text{-BuLi}\cdot\text{OEt}_2)_2$ ^[7], 2.215(11)-2.227(9) Å für $[\textit{n}\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ ^[47a] und 2.145(11)-2.326(8) Å für $[(\textit{n}\text{-BuLi})_4\cdot\text{TMEDA}]_\infty$ ^[47b], so erkennt man eine deutliche Verkürzung. Ähnlich kurze Li-C-Abstände in Lithium-Alkylen wurden bisher nur bei dilithiierten Systemen wie $\text{Li}_2(\text{THF})_2[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ [2.096(29)-2.113(30) Å]^[101] und monomeren, sterisch überfrachteten Molekülen wie $\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3](\text{THF})$ [2.12(2) Å]^[102] beobachtet.

Die beiden Abstände Li-N(1) und Li-N(2) von 2.062(3) und 2.062(3) Å sind ebenfalls leicht verkürzt im Vergleich zu den Li-N-Abständen von 2.131(8) Å in

$[(n\text{-BuLi})_4\cdot\text{TMEDA}]_\infty$ und 2.209 (12)-2.223 (10) Å in $[(n\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA})_2]_2$.^[47] Für (–)-Sparteine koordinierte Lithiumorganyle wurden Li-N-Abstände zwischen 2.017 und 2.167 Å beobachtet, wobei das Spartein-Gerüst im Festkörper jeweils die für die Verbindung **52** gefundene Konformation einnahm.^[103] Eine Koordinationszahl von drei für das Lithiumzentrum führt somit zu kurzen Li-C- und Li-N-Abständen.

Tabelle 27: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **52**.

Strukturbezeichnung	52	
Summenformel	C ₁₉ H ₃₅ LiN ₂	
Molmasse	298.43 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2	
Zelldimension	a = 18.169(9) Å	
	b = 9.418(4) Å	β = 119.37(7)°
	c = 12.328(7) Å	
Zellvolumen	1838.4(15) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	
Berechnete Dichte	1.078 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.061 mm ⁻¹	
F(000)	664	
Kristallgröße	0.40 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Messbereich 2θ	5.04 bis 52.00°	
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21	
	-11 ≤ k ≤ 11	
	-15 ≤ l ≤ 15	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13347	
Unabhängige Reflexe	3467 [R _{int} = 0.0593]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3467 / 1 / 202	
Goodness-of-fit an F ²	1.022	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0776	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0511, wR2 = 0.0817	
Absoluter Strukturparameter	0(2)	
Restelektronendichte	0.130 und -0.112 e·Å ⁻³	

Ungewöhnlich ist die leicht pyramidale Umgebung des Lithiumzentrums in **52** (Winkelsumme am Li: 349.7°), welche die Folge des Abwinkeln der *tert*-Butyl-Einheit ist. Die sterischen Wechselwirkungen zwischen der *tert*-Butyl-Gruppe und dem Spartein-Gerüst [speziell mit den Methylen-Gruppen an C(5), C(6) und C(19), verdeutlicht durch folgende Abstände: $H(4a)\cdots H(19b) = 2.570 \text{ \AA}$, $H(4c)\cdots H(19b) = 2.524 \text{ \AA}$, $H(3c)\cdots H(6b) = 2.444 \text{ \AA}$, $H(2c)\cdots H(5b) = 2.350 \text{ \AA}$] führen zu dieser Abwinkelung des Liganden am Lithiumzentrum. Diese Abwinkelung wurde in quantenchemischen Berechnungen in der Gasphase, die im Arbeitskreis durchgeführt wurden, bestätigt, so dass Packungseffekte ausgeschlossen werden können. Der kürzeste intermolekulare Li-Abstand von 2.790 \AA ($Li\cdots H3b'$) zeigt, dass keine bedeutenden intermolekularen Wechselwirkungen vorliegen.

Da die Kombination aus *tert*-Butyllithium und (–)-Spartein in verschiedensten Deprotonierungsreaktionen eingesetzt wurde, war es interessant, Rückschlüsse von der Struktur auf die Reaktivität zu ziehen. *Wiberg* und *Bailey* gingen in ihren Berechnungen zur Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin mit *tert*-Butyllithium in der Anwesenheit von (–)-Spartein ebenfalls von einem monomeren Addukt aus.^[104] Man konnte anhand der Molekülstruktur von **52** beobachten, dass der chirale (–)-Spartein-Ligand in der Molekülstruktur im Festkörper das Lithiumzentrum so weit abschirmt, dass nur eine Seite des Moleküls zur Vorkoordination an diesem Lithiumzentrum zur Verfügung steht. Besonders die sterischen Wechselwirkungen zwischen der *tert*-Butyl-Gruppe und dem Spartein-Gerüst führten zu einer Abwinkelung der Liganden am Lithiumzentrum und der Ausbildung dieser potentiellen freien Koordinationsstelle am Metall-Zentrum. Eine Darstellung der Molekülstruktur im Kristall in Form eines Kalottenmodells zeigt deutlich die freie Koordinationsstelle am Metall:

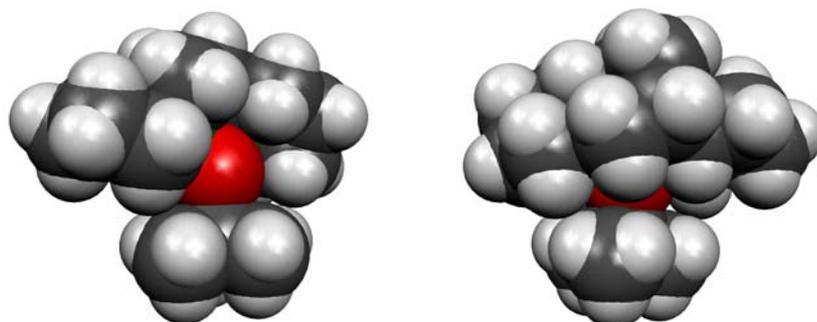


Abbildung 61: Molekülstruktur von **52** im Kristall (zwei Ansichten); Kalottenmodell.^[67]

Die Verbindung **52** konnte ebenfalls in Lösung charakterisiert werden. Eine Aussage über den Aggregationsgrad konnte aber nicht getroffen werden.

In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis um *D. Stalke* (Universität Würzburg) wurden Einkristalle der Verbindung **52** einer experimentellen Elektronendichtebestimmung unterzogen. In *Abbildung 62* ist das elektrostatische Potential von **52** dargestellt. Man kann erkennen, dass das Lithiumzentrum an der potentiell freien Koordinationsstelle, die im Festkörper gefunden wurde, tatsächlich attraktiv für einen Angriff durch Nucleophile ist.^[105]

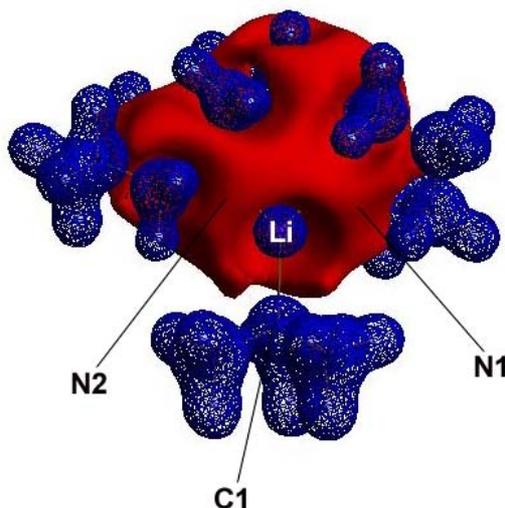


Abbildung 62: Elektrostatische Potential der Verbindung **52**; Gebiete mit einem negativen Potential sind rot, mit einem positiven elektrostatischen Potential blau dargestellt (Isoflächen dargestellt mit einem Level $\pm 0.35e\text{\AA}^{-3}$).^[105]

Eine topologische Analyse im Anschluss an eine Multipol Verfeinerung erlaubte eine Klassifizierung der Li-C- und Li-N-Kontakte als eindeutig ionische Bindungen mit einem geringfügigen kovalenten Anteil.^[105]

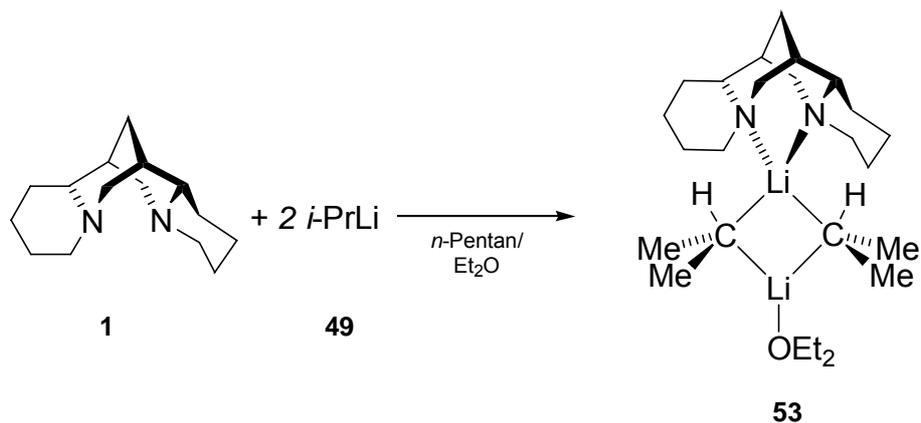
4.3.2 [Et₂O·(*i*-PrLi)₂·(-)-Sparteïn]: Die erste Festkörperstruktur einer unsymmetrischen Alkylolithiumverbindung

In Studien zur Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin wurden von *Beak et al.* verschiedenste Alkylolithiumbasen in Kombination mit (-)-Sparteïn auf ihre Reaktivität und Enantioselektivität überprüft. Dabei konnte *iso*-Propyllithium, neben der Standardalkylolithiumbase *sec*-Butyllithium, mit großem Erfolg für eine asymmetrische Deprotonierung eingesetzt werden.^[35]

Als Ergebnis einer Recherche zu Festkörperstrukturen von *iso*-Propyllithium mit und ohne koordinierende Donorbasen in der Cambridge Crystallographic Database^[106] erhielt man nur die Festkörperstruktur von [*i*-PrLi]₆. In dieser hexameren Molekülstruktur werden sechs der acht Dreiecksflächen des Li₆-Oktaeders jeweils von einer *iso*-Propyl-Einheit überkappt.^[49]

NMR-spektroskopische Studien von *Beak et al.* zum Aggregationsgrad von (-)-Sparteïn mit *iso*-Propyllithium in Diethylether wiesen auf die Ausbildung eines unsymmetrischen Dimers mit einem zentralen Li-C-Li-C-Vierring hin, wobei ein Lithiumzentrum von einem Molekül (-)-Sparteïn überkappt wird und das zweite Lithiumzentrum von einer unbekanntem Zahl von Diethylethermolekülen abgesättigt wird.^[97] Über Konformationen und relative Ausrichtungen der Reste am α -Kohlenstoffzentrum konnten keine Aussagen getroffen werden.

Für Studien zum Aggregationsgrad von (-)-Sparteïn koordiniertem *iso*-Propyllithium im Festkörper wurde versucht, gezielt Einkristalle dieses Aggregates zu erhalten und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Dazu wurde ein Stoffmengenäquivalent (-)-Sparteïn in *n*-Pentan und Diethylether gelöst und bei -78 °C mit 1.5 Stoffmengenäquivalenten einer 0.7 molaren Lösung von *iso*-Propyllithium in *n*-Pentan versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung langsam über 5 Stunden auf -30 °C aufwärmen und erhielt farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung [Et₂O·(*i*-PrLi)₂·(-)-Sparteïn] (**53**).



Schema 80

Abbildung 63 gibt die Struktur der Verbindung **53** wieder, Tabelle 28 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

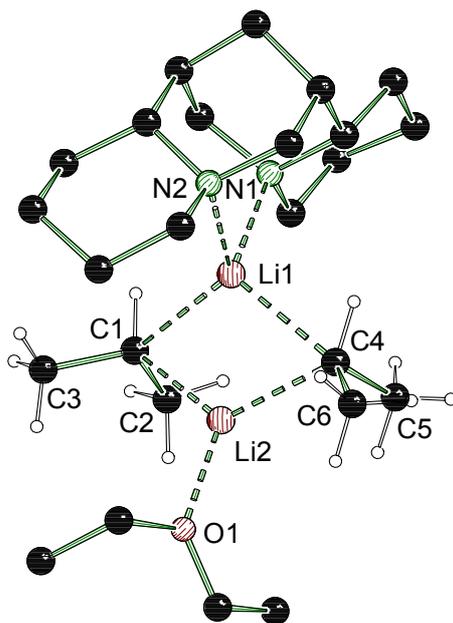


Abbildung 63: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **53** im Kristall; Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Molekül A: C(1)-Li(1) 2.302(5), C(1)-Li(2) 2.135(6), C(4)-Li(1) 2.300(5), C(4)-Li(2) 2.140(6), Li(1)-N(1) 2.145(5), Li(1)-N(2) 2.136(4), Li(2)-O(1) 1.994(5), Li(2)-C(1)-Li(1) 64.69(17), Li(2)-C(4)-Li(1) 64.64(18), C(4)-Li(1)-C(1) 106.47(19), C(1)-Li(2)-C(4) 119.2(2), C(1)-Li(2)-O(1)-C(4) 172.63(44).

Tabelle 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für die Verbindung **53**.

Strukturbezeichnung	53
Summenformel	C ₂₅ H ₅₀ Li ₂ N ₂ O
Molmasse	408.55 g·mol ⁻¹
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.7609(7) Å <i>b</i> = 11.7641(7) Å <i>β</i> = 105.7028(10)° <i>c</i> = 18.4451(11) Å
Zellvolumen	2665.6(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
Berechnete Dichte	1.018 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.059 mm ⁻¹
F(000)	912
Kristallgröße	0.30 x 0.10 x 0.10 mm ³
Meßbereich 2θ	2.30 bis 49.98°
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	34330
Unabhängige Reflexe	9328 [<i>R</i> _{int} = 0.0596]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	9328 / 1 / 569
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.011
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0510, <i>wR</i> ₂ = 0.0747
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0912, <i>wR</i> ₂ = 0.0801
Absoluter Strukturparameter	-3.8(13)
Restelektronendichte	0.221 und -0.176 e·Å ⁻³

Das unsymmetrische Dimer **53** kristallisierte aus *n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2*₁ aus. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Dimere [Et₂O·(*i*-PrLi)₂·(-)-Sparteinein]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Dimere wird bei der weiteren Diskussion nur auf die Bindungslängen und -winkel einer der beiden Dimere eingegangen.

Ein Li-C-Li-C-Vierring stellt das zentrale Strukturelement dar, wobei das Lithiumzentrum Li(1) vier Kontakte, Li(2) nur drei Kontakte eingeht. Li(1) bildet jeweils einen Kontakt zu den Kohlenstoffatomen C(1) und C(4) und je einen Kontakt zu den Stickstoffzentren N(1) und N(2) aus und besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Li(2) hat lediglich Kontakte zu C(1), C(4) und dem Sauerstoffatom des Diethylethermoleküls und damit eine beinahe trigonal planare Koordinationssphäre. Die Li-C-Abstände betragen 2.302(5), 2.300(5) Å für Li(1)-C bzw. 2.135(6), 2.140(6) Å für Li(2)-C. Gerade die kurzen Li(2)-C-Abstände ähneln den Li-C-Kontakten, wie man sie im symmetrischen Dimer von [*t*-BuLi·OEt₂]₂ [2.174-2.194(6) Å]^[7] findet und typisch für Lithiumzentren mit nur drei Kontakten sind^[99]. Die Anlagerung eines zweiten Moleküls Diethylether an das Lithiumzentrum Li(2) scheint aus sterischen Gründen als ungünstig, da es zu Wechselwirkungen zwischen dem zweiten Molekül Diethylether und den Methylgruppen des *iso*-Propyllithium kommen würde.

Die Li-N-Abstände betragen 2.136(4) und 2.145(5) Å und befinden sich damit im Bereich der Werte, die man für (–)-Sparte in koordinierte Lithiumorganyle bisher beobachtet hat (2.017 und 2.167 Å), wobei das Spartein-Gerüst im Festkörper jeweils die für die Verbindung **53** gefundene Konformation einnahm.^[99,103]

Im Festkörper konnte für **53** nur ein Stereoisomer gefunden werden, was wohl ein Resultat der sterischen Hinderung zwischen dem (–)-Sparte in und den Methylgruppen des *iso*-Propyllithium ist. Die *iso*-Propyl-Gruppen weisen beide in die gleiche Richtung und die Wasserstoffatome am zentralen Kohlenstoffatom der *iso*-Propyl-Gruppe zeigen beide in Richtung des (–)-Sparte in-Liganden. Eine Recherche in der Cambridge Crystallographic Database ergab, dass [Et₂O·(*i*-PrLi)₂·(–)-Sparte in] das erste unsymmetrische Dimer einer Standardalkyllithiumbase ist.^[106]

P. Beak und Mitarbeiter ermittelten für [(Et₂O)_n·(*i*-PrLi)₂·(–)-Sparte in] in Lösung ebenfalls die Ausbildung eines unsymmetrischen Dimers, das nun im Festkörper bestätigt werden konnte.^[97] Weiterhin konnte die Anzahl der Diethylethermoleküle ermittelt werden. Aus sterischen Gründen wird im Festkörper nur ein Molekül Diethylether koordiniert.

Die Molekülstruktur von **53** im Kristall konnte durch quantenchemische Studien, die im Arbeitskreis durchgeführt wurden, an der leicht vereinfachten Modellverbindung **54** (Diethylether wurde durch Dimethylether ersetzt) reproduziert werden [B3LYP/6-31+G(d)].^[113]

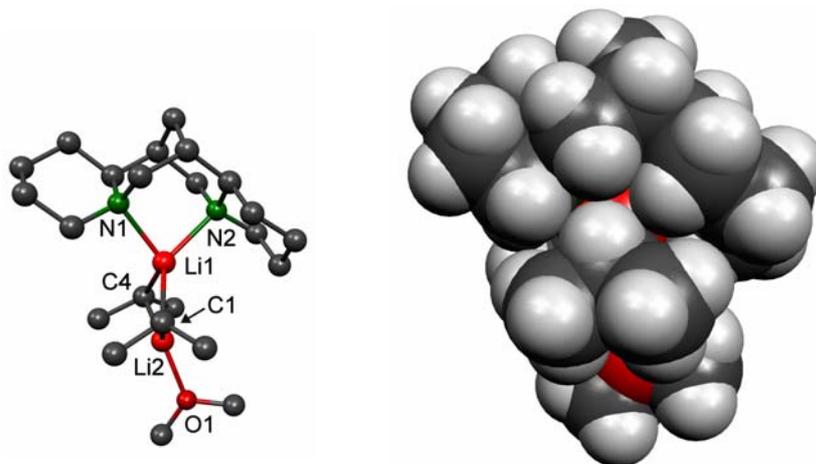


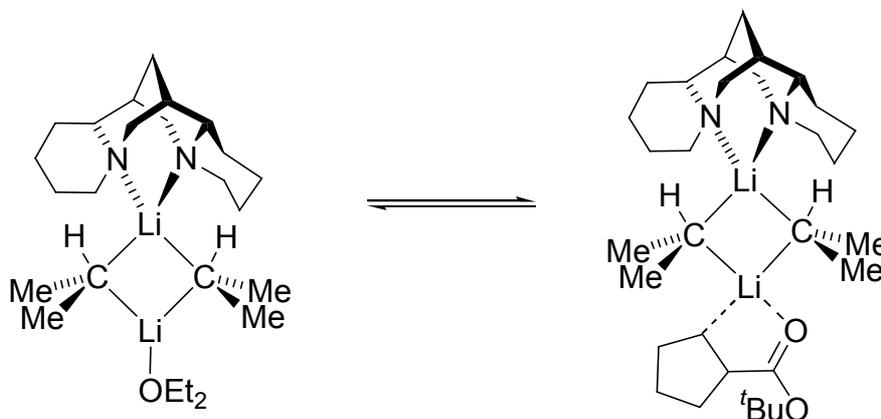
Abbildung 64: Berechnete Struktur von $[\text{Me}_2\text{O} \cdot (i\text{-PrLi})_2 \cdot (-)\text{-Sparteine}]$; [B3LYP/6-31+G(d)]; Molekel-Darstellung.^[67]

In diesen Berechnungen konnte für ein potentielles symmetrisches Dimer $[i\text{-PrLi} \cdot (-)\text{-Sparteine}]_2$ aufgrund sterischer Abstoßungen der *iso*-Propyl-Einheiten mit den beiden $(-)$ -Sparteine-Liganden kein Minimum gefunden werden, so dass die Ausbildung eines unsymmetrischen Dimers energetisch bevorzugt ist.^[113]

Reaktivitätsuntersuchungen von *P. Beak et al.* hatten gezeigt, dass die Kombination aus *iso*-Propyllithium/ $(-)$ -Sparteine effektiv zur enantioselektiven Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin eingesetzt werden kann.^[35] Daher ist es nun interessant zu diskutieren, inwieweit von der Festkörperstruktur ein Zusammenhang mit der Reaktivität bzw. Stereoselektivität abgeleitet werden kann:

Die Li-C-Bindungen besitzen, abhängig von der Koordinationszahl, eine unterschiedliche Länge. Die Li-C-Kontakte zu dem dreifach-kordinierten Lithiumzentrum sind wesentlich kürzer, als die zu dem vierfach-kordinierten Lithiumatom. Dies deutet darauf hin, dass das unsymmetrische Dimer relativ leicht zu kleineren Einheiten aufgebrochen werden kann. Dies ist wichtig für Überlegungen bezüglich eines möglichen Reaktionsverlaufes bei Deprotonierungsreaktionen, denn Studien von *P. Beak* und Mitarbeiter hatten gezeigt, dass die Alkylolithiumbase und

(-)-Sparteine mindestens im Verhältnis 1:1 vorliegen müssen, um eine erfolgreiche enantioselektive Deprotonierung zu erreichen.^[35] Dies bedeutet aber, dass die Verbindung $[\text{Et}_2\text{O}\cdot(i\text{-PrLi})_2\cdot(-)\text{-Sparteine}]$ nicht die reaktive Spezies sein kann, da hier die entsprechenden Reagenzien nur in einem Molverhältnis von 1:2 vorliegen.



Schema 81

Nimmt man trotzdem das unsymmetrische Dimer als reaktive Spezies an, so müsste es zu einer Vorkoordination des *N*-Boc-Pyrrolidins anstelle des Diethylethers kommen (Schema 81). Dabei zeigt sich aber, dass das (-)-Sparteine soweit entfernt vom reaktiven Zentrum entfernt ist, dass es nur einen geringen Einfluss auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion haben kann.

Dies bestätigt zusätzlich, dass eine monomere Verbindung, analog zu $[t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}]$ die reaktive Spezies sein müsste, wie es bereits in quantenchemischen Berechnungen von *K. B. Wiberg et al.* postuliert wurde.^[104]

Dabei stellt sich allerdings die Frage, warum *iso*-Propyllithium im Gegensatz zu *tert*-Butyllithium erfolgreich zur asymmetrischen Deprotonierung eingesetzt werden kann. *K. B. Wiberg* und *W. F. Bailey* unternahmen quantenchemische Studien zur Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**2**) mit *tert*-Butyllithium/(-)-Sparteine. Die mangelnde Stereoselektivität führten sie auf energetische Unterschiede des Übergangszustandes der Deprotonierungsreaktion mit *tert*-Butyllithium im Vergleich zu *iso*-Propyllithium, begründet durch den zunehmenden sterischen Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe, zurück.^[104b]

Ein Beispiel, in dem Butyllithium und (–)-Spartein in dem „korrekten“ stöchiometrischen Verhältnis (1:1) vorliegt, wird im folgenden Kapitel vorgestellt. *n*-BuLi·(–)-Spartein kristallisiert aus *n*-Pentan als symmetrisches Dimer aus. Dabei ist es nun interessant strukturelle Eigenschaften zu vergleichen und mögliche Zusammenhänge zwischen der Struktur und Reaktivität zu untersuchen.

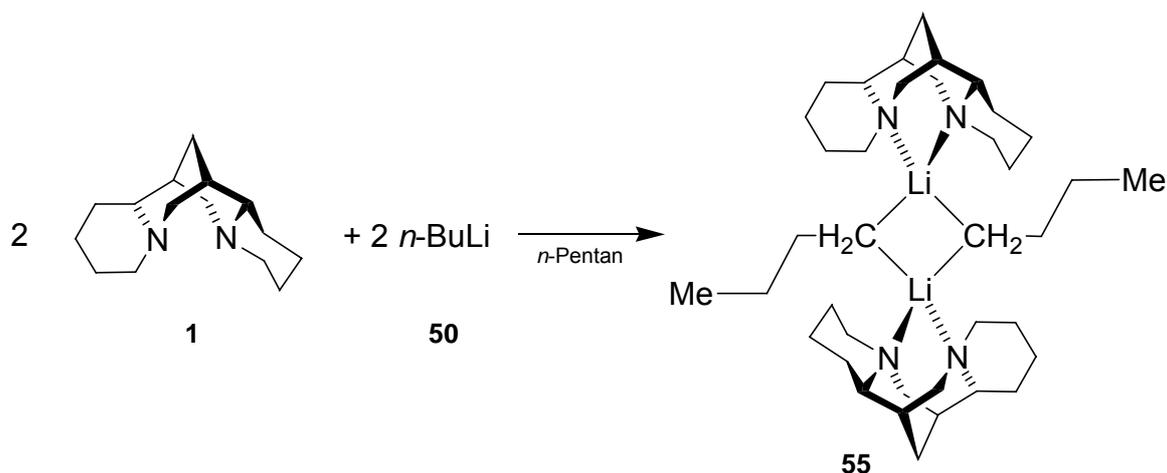
4.3.3 [*n*-BuLi·(–)-Spartein]₂: Ausbildung eines symmetrischen Dimers im Festkörper

n-Butyllithium ist eines der am häufigsten verwendeten Deprotonierungreagenzien und es sind bereits eine Reihe von Molekülstrukturen von *n*-Butyllithium mit verschiedenen koordinierenden Zusätzen bekannt.^[47] Donorbasenfreies *n*-Butyllithium besitzt im Festkörper eine hexamere Struktur,^[7] während durch Zusatz koordinierender Lösungsmittel der Aggregationsgrad zum Tetramer [(*n*-BuLi·THF)₄] und zum Dimer [(*n*-BuLi·TMEDA)₂] erniedrigt wird.^[47]

n-Butyllithium in Kombination mit (–)-Spartein wurde ebenfalls von *P. Beak* und Mitarbeitern auf einen effektiven Einsatz für eine asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin getestet.^[35] Allerdings konnte mit *n*-Butyllithium kein Reaktionsumsatz beobachtet werden. Daher war es nun interessant, ob mit Hilfe der Festkörperstruktur eine Begründung für die mangelnde Reaktivität gefunden werden kann.

NMR-spektroskopische Untersuchungen von *I. Collum et al.* hatten bereits gezeigt, dass ein Addukt aus *n*-Butyllithium und (–)-Spartein in *n*-Pentan als Dimer vorliegt.^[107] Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Ausbildung des Dimers **55** auch im Festkörper bestätigt werden. Durch eine genaue Betrachtung der strukturellen Eigenschaften erhoffte man sich Rückschlüsse auf die Reaktivität ziehen zu können.

Zur gezielten Darstellung von [*n*-BuLi·(–)-Spartein]₂ (**55**) wurde ein Stoffmengenäquivalent (–)-Spartein in *n*-Pentan gelöst und bei –78 °C mit 1.5 Stoffmengenäquivalenten einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung langsam über 12 Stunden auf –30 °C aufwärmen und erhielt farblose, nadelförmige Kristalle.



Schema 82

Auch durch Zusatz von Diethylether zur Reaktionslösung vor der Metallierung konnte die Ausbildung eines symmetrischen Dimers nicht verhindert werden. Die Verbindung **55** kristallisierte aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan/Diethylether 1:5 ebenfalls als symmetrisches Dimer $[n\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}]_2$ aus, die Ausbildung eines unsymmetrischen Dimers im Festkörper, analog zu $[(\text{Et}_2\text{O})_n\cdot(i\text{-PrLi})_2\cdot(-)\text{-Sparteine}]$, konnte nicht beobachtet werden (Abbildung 65).

Das symmetrische Dimer **55** kristallisierte aus *n*-Pentan/Hexan im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe C_2 . Die asymmetrische Einheit enthält das symmetrische Dimer $[n\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}]_2$ (Abbildung 65).

Ein Li-C-Li-C-Vierring stellt das zentrale Strukturelement dar, wie er typisch für dimere Alkylolithiumverbindungen ist. Die beiden Lithiumzentren bilden jeweils vier Kontakte aus, zwei zu den Stickstoffzentren und zwei zu den α -Kohlenstoffzentren C(1) und C(5). Die Li-C-Abstände innerhalb des Vierrings betragen 2.230(5) bis 2.321(5) Å, ähnlich wie sie auch für $[n\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ [2.215(11)-2.227(9) Å] und $[n\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_\infty$ [2.145(11)-2.326(8) Å] gefunden wurden.^[47] Für die Li(1)-N-Abstände können fast identische Werte von 2.206(4) und 2.207(4) Å gefunden werden, während die Li(2)-N-Abstände 2.172(4) und 2.243(5) Å betragen. Ihre Werte sind ähnlich den Li-N-Kontakten in $[n\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ [2.209 (12)-2.223 (10) Å]^[47] und damit leicht verlängert im Vergleich zu den Li-N-Abständen, welche man bisher für $(-)$ -Sparteine-kordinierte Lithiumorganyle (2.017 bis 2.167 Å) beobachten konnte, wobei das Sparteine-Gerüst im Festkörper die für die Verbindung **55** gefundene Konformation einnahm.^[103]

Abbildung 65 gibt die Struktur der Verbindung **55** wieder, Tabelle 29 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

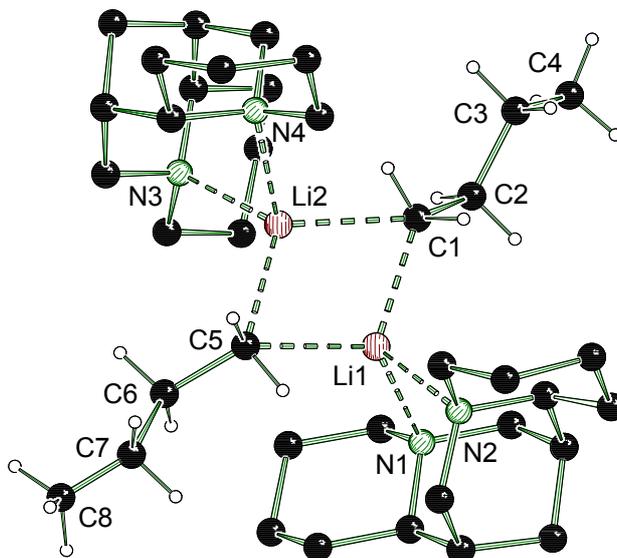


Abbildung 65: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **55** im Kristall; Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Li(1) 2.234(5), C(1)-Li(2) 2.291(5), C(5)-Li(1) 2.321(5), C(5)-Li(2) 2.230(5), Li(1)-N(1) 2.206(4), Li(1)-N(2) 2.207(4), Li(2)-N(3) 2.172(4), Li(2)-N(4) 2.243(5), Li(1)-C(1)-Li(2) 67.92(15), Li(2)-C(5)-Li(1) 67.45(15), C(1)-Li(1)-C(5) 110.22(18), C(5)-Li(2)-C(1) 111.45(17), N(1)-Li(1)-N(2) 82.34(14), N(3)-Li(2)-N(4) 82.10(14).

Tabelle 29: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für Verbindung **55**.

Strukturbezeichnung	55	
Summenformel	C ₃₈ H ₇₀ Li ₂ N ₄	
Molmasse	596.86 g·mol ⁻¹	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2	
Zelldimensionen	a = 24.519(6) Å	
	b = 9.344(2) Å	β = 122.694(3)°
	c = 19.291(5) Å	
Zellvolumen	3719.3(16) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	
Berechnete Dichte	1.066 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.061 mm ⁻¹	

F(000)	1328
Kristallgröße	0.30 x 0.10 x 0.10 mm ³
Meßbereich 2 θ	2.50 bis 50.00°
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 29 -11 ≤ k ≤ 11 -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	36022
Unabhängige Reflexe	6546 [$R_{\text{int}} = 0.0397$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6546 / 7 / 423
Goodness-of-fit an F^2	1.012
Endgültiger R -Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0584$, $wR2 = 0.1568$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0690$, $wR2 = 0.1639$
Absoluter Strukturparameter	2(2)
Restelektronendichte	0.416 und $-0.221 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Die kristallographische C_2 -Symmetrie wurde durch eine Fehlordnung der n -Butyl-Kette C(5)-C(8) gebrochen. Wie in *Abbildung 66* dargestellt ist, weisen beide n -Butyl-Gruppen entweder in die gleiche (70 % der dimeren Strukturen) oder in entgegengesetzte (30 % der dimeren Strukturen) Richtungen.

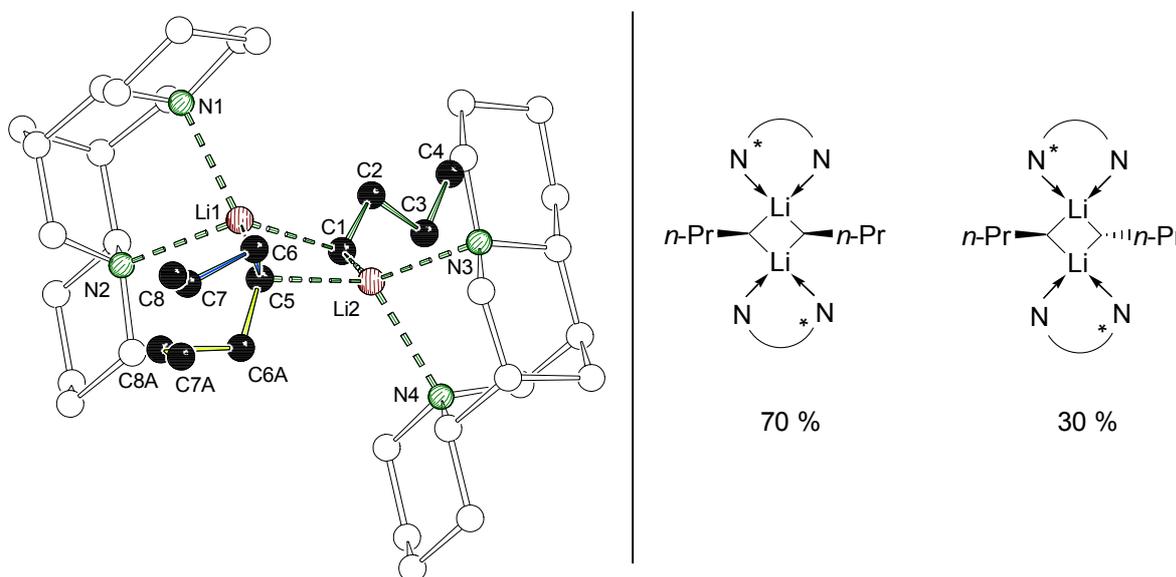


Abbildung 66: Fehlordnung der n -Butyl-Kette; *Schakal*-Darstellung (links);^[59] Stellung der beiden n -Butyl-Ketten relativ zueinander (rechts).

Versucht man einen Zusammenhang zwischen der Struktur und Reaktivität zu ziehen, so erkennt man zunächst, dass *n*-Butyllithium und (–)-Sparteïn in dem „korrekten“ stöchiometrischen Verhältnis vorliegen (1:1), so dass eine asymmetrische Deprotonierung im Hinblick auf die Stereoselektivität erfolgreich ablaufen müsste. Reaktivitätsstudien von *P. Beak et al.* hatten aber gezeigt, dass diese Kombination als Deprotonierungsreagenz keine ausreichende Reaktivität besitzt.^[35] Dies kann auch anhand der Festkörperstruktur erklärt werden. Die Verbindung **55** liegt im Festkörper als symmetrisches Dimer vor, in dem die Koordinationsphäre der beiden Lithiumzentren von zwei gut koordinierenden Liganden abgeschirmt wird. Zusätzlich zur geringeren Basizität von *n*-Butyllithium, im Vergleich zu *iso*-Propyllithium und *tert*-Butyllithium, wird dadurch wird die Reaktivität des Dimers **55** so weit herabgesetzt, dass in Deprotonierungsreaktionen von *N*-Boc-Pyrrolidin kein Reaktionsumsatz mehr zu beobachten ist.

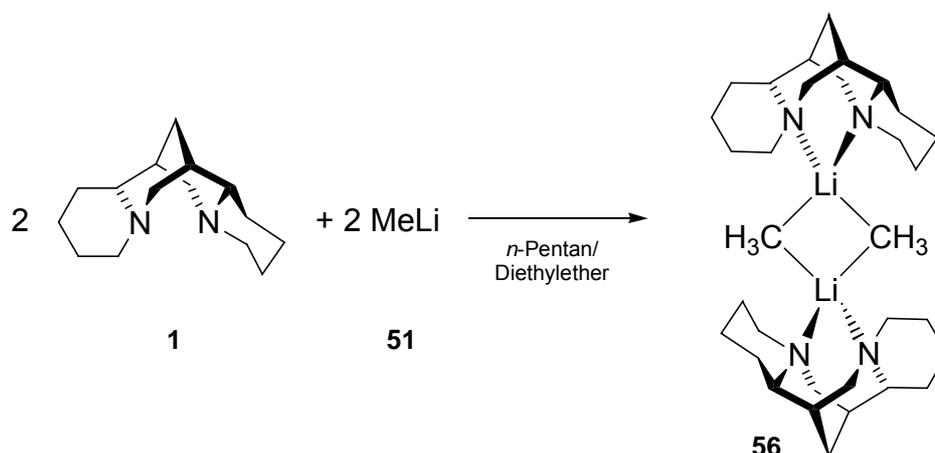
4.3.4 [MeLi-(–)-Sparteïn]₂: Die erste dimere Festkörperstruktur von Methyllithium

Die Struktur von Methyllithium gilt als eine der bekanntesten Festkörperstrukturen von Alkyllithiumverbindungen^[108] und wurde bereits 1963 von *E. Weiß* mit Hilfe von röntgenkristallographisch erhaltener Pulverdaten bestimmt.^[45] Methyllithium bildet demnach eine tetramere Struktur im Festkörper, wobei die Methylgruppen die Dreiecksflächen des Li₄-Tetraeders überkappen. Eine Untersuchung der Li-C-Abstände zeigte, dass intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den (H₃CLi)₄-Tetraedern vorliegen, so dass die Methylgruppen benachbarter (CH₃Li)₄-Einheiten Kontakte zu den Li₄-Tetraedern aufweisen. Dies bewirkt, dass Methyllithium im Gegensatz zu *tert*-Butyllithium und anderen Alkyllithiumbasen nur in Ethern löslich ist. Viele Deprotonierungsreaktionen werden zwar in polaren Lösungsmitteln durchgeführt, dennoch grenzt dieses geringe Lösungsverhalten den Einsatzbereich der Alkyllithiumbase stark ein, weshalb wiederholt versucht wurde, die Löslichkeit zu erhöhen, so dass Methyllithium auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist. Der klassische Weg, die Aggregation durch Zugabe koordinierender Reagenzien zu erniedrigen schlug aber bislang fehl. Eine Erhöhung der Löslichkeit konnte lediglich

durch Zusatz von DEM erreicht werden. Dabei werden über Diethoxymethan verknüpfte $[(\text{MeLi})_4]_\infty$ -Stränge aufgebaut, in deren Zwischenraum eingelagert werden, so dass die Löslichkeit erhöht wird.^[48]

Da (–)-Sparteïn sich bereits mehrfach als gut koordinierender Ligand bewährt hat, wurde nun versucht den Aggregationsgrad von Methyllithium durch Zugabe dieses chiralen Amins zu erniedrigen.

Zur gezielten Darstellung von (–)-Sparteïn-koordiniertem Methyllithium wurde ein Stoffmengenäquivalent (–)-Sparteïn in *n*-Pentan gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.5 Stoffmengenäquivalenten einer 1.6 molaren Lösung von Methyllithium in Diethylether versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung langsam über 12 Stunden auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufwärmen und erhielt farblose blockförmige Kristalle.



Schema 83

Das symmetrische Dimer **56** kristallisierte aus *n*-Pentan/Diethylether im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12$. Die asymmetrischen Einheit enthält ein Molekül $\text{MeLi}\cdot(\text{–})\text{-Sparteïn}$, das gesamte Dimer wurde durch eine C_2 -Symmetrieoperation erzeugt (Abbildung 67).

Ein Li-C-Li-C-Vierring, wie er typisch für dimere Alkylolithiumverbindungen ist, stellt das zentrale Strukturelement dar. Die Lithiumzentren bilden jeweils vier Kontakte aus, zwei zu den Stickstoffzentren und zwei zu den α -Kohlenstoffzentren C(1) und C(1)'. Die Li-C-Abstände innerhalb des Vierrings betragen 2.203(4) und 2.244(4) Å, ähnlich wie sie auch in den Festkörperstrukturen von $[\textit{n-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ [2.215(11)-2.227(9) Å] und $[\textit{n-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_\infty$ [2.145(11)-2.326(8) Å] gefunden wurden.^[47] Diese Li-C-Kontakte entsprechen ebenfalls den Bindungslängen, die man für die dimere

Verbindung $[(n\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine})_2]$ [2.230(5)-2.321(5) Å] erhalten hatte. Mit einer Verkürzung der Kohlenstoffkette verändern sich die Bindungslängen innerhalb des Li-C-Li-C-Vierlings nur gering. Die Li-C-Kontakte von **56** sind leicht verkürzt im Vergleich zu denen der tetrameren Strukturen von $[(\text{D}_3\text{CLi})_4]_\infty$ [Li-C 2.256(6) Å] und $[\{(\text{MeLi})_4(\text{DEM})_{1.5}\}_\infty]$ [C(1)-Li(1) 2.240(6), C(1)-Li(2) 2.271(4), C(2)-Li(1) 2.273(5)].

Abbildung 67 gibt die Molekülstruktur der Verbindung **56** im Kristall wieder, Tabelle 30 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

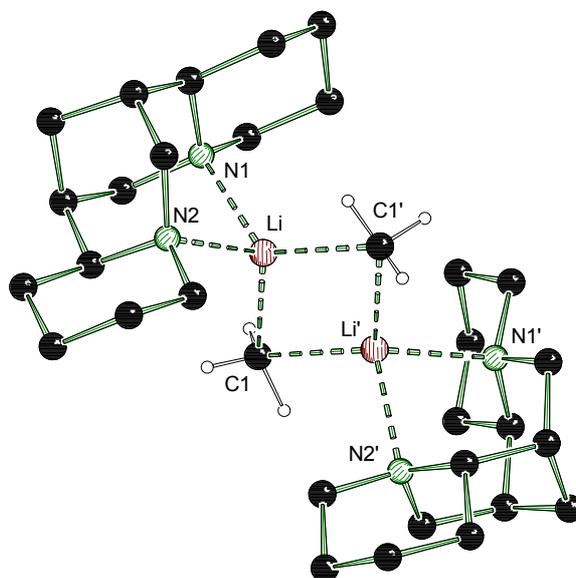


Abbildung 67: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **56** im Kristall; Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Li-C(1) 2.203(4), Li-C(1)' 2.244(4), C(1)-Li' 2.244(4), Li-N(1) 2.160(4), Li-N(2) 2.187(4), Li-C(1)-Li' 67.36(16), C(1)-Li-C(1)' 112.64(16), N(1)-Li-N(2) 84.01(15).

Tabelle 30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für die Verbindung **56**.

Strukturbezeichnung	56
Summenformel	C ₃₂ H ₇₈ Li ₂ N ₄
Molmasse	512.70 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
Zelldimensionen	<i>a</i> = 13.432(3) Å <i>b</i> = 10.439(2) Å <i>c</i> = 11.186(2) Å
Zellvolumen	1568.4(5) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 2
Berechnete Dichte	1.086 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.062 mm ⁻¹
F(000)	568
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.3 mm ³
Meßbereich 2θ	3.64 bis 50.00°
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	14798
Unabhängige Reflexe	2770 [<i>R</i> _{int} = 0.0513]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	2770 / 0 / 184
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	0.995
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0507, <i>wR</i> 2 = 0.1189
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0659, <i>wR</i> 2 = 0.1237
Absoluter Strukturparameter	-1(3)
Restelektronendichte	0.338 und -0.254 e·Å ⁻³

Für die Li-N-Abstände erhält man Werte von 2.160(4) und 2.187(4) Å, analog den Abständen der Li-N-Kontakte in [*n*-BuLi·TMEDA]₂ [2.209 (12)-2.223 (10) Å] und in [*n*-BuLi·TMEDA]_∞ [2.131(8) Å].^[47] Generell konnten für (-)-Sparte-in-koordinierte Lithiumorganyle Li-N-Abstände zwischen 2.017 und 2.167 Å beobachtet werden, wobei das Spartein-Gerüst im Festkörper jeweils die für die Verbindung **56** gefundene Konformation einnahm.^[103]

Im Gegensatz zur Festkörperstruktur von $[n\text{-BuLi}(-)\text{-SparteIn}]_2$ ist eine tatsächliche kristallographische C_2 -Symmetrie vorhanden.

Eine Recherche in der Cambridge Crystallographic Database ergab, dass $[\text{MeLi}(-)\text{-SparteIn}]_2$ die erste dimere Molekülstruktur einer Methyllithium-Verbindung im Kristall ist. Ansonsten findet man nur Molekülstrukturen einfacher Methyllithium-Verbindungen höheren Aggregationsgrades, wie bereits am Anfang dieses Kapitels beschrieben wurde.^[106]

Die Löslichkeit der Kristalle von **56** war sehr gering, so dass keine weiteren Untersuchungen zur Struktur und Aggregationsgrad in Lösung unternommen werden konnten. $[\text{MeLi}(-)\text{-SparteIn}]_2$ kristallisierte in Gegenwart von Diethylether ebenfalls als symmetrisches Dimer ohne koordinierte Ethermoleküle. Dies zeigte, dass $(-)\text{-SparteIn}$ ein größeres Koordinationsvermögen als Diethylether besitzt und sterisch so anspruchsvoll ist, dass keine verbrückten Strukturen, analog zu $[(\text{MeLi})_4 \cdot (\text{TMEDA})_2]_\infty$ ausgebildet werden können.

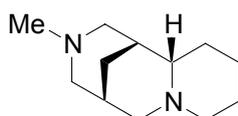
Die Reaktivität und Selektivität von Methyllithium in Kombination mit $(-)\text{-SparteIn}$ sollte eigentlich, aufgrund der analogen Festkörperstruktur, ähnliche zu $[n\text{-BuLi}(-)\text{-SparteIn}]_2$ sein. Dieses Deprotonierungsreagenz wurde aber von *P. Beak* und Mitarbeitern in den bereits mehrfach erwähnten Reaktivitätsuntersuchungen nicht mit einbezogen.^[35]

Parallel durchgeführte Arbeiten von *M. Håkansson* und Mitarbeitern führten zu der gleichen Molekülstruktur.^[109] Allerdings konnten sie die Methylgruppe des Methyllithiums nicht anisotrop verfeinern, was sie auf die schlechte Qualität des vermessenen Kristalls zurückführten. Durch die geringe Qualität der Daten können aber gerade interessante Fragen wie Bindungslängen und -winkel , die auf einen Zusammenhang zwischen der Struktur und der Reaktivität schliessen lassen, nicht beantwortet werden. Es konnte allerdings von uns beobachtet werden, dass erst mit ausreichend Daten bei höheren Beugungswinkeln ($2\theta > 40^\circ$) sich das Kohlenstoffatom des Methyllithiums anisotrop verfeinern lässt. Weiterhin ist es nicht nachvollziehbar, warum es *M. Håkansson* und Mitarbeitern nicht gelang, Kristalle von einer ausreichenden Größe zu züchten. Durch einen langsamen Aufwärmprozess nach der Metallierung konnten wir Kristalle von so guter Qualität und ausreichender Größe erhalten, dass diese sich sogar in ersten Studien für eine experimentelle

Elektronendichtebestimmung in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis um *D. Stalke* (Universität Würzburg) geeigneten (vergleiche [*t*-BuLi·(–)-Sparteinein], *Kapitel 4.3.1*).

4.3.5 [MeLi (+)-57]₂: Ausbildung einer analogen Festkörperstruktur zu [MeLi·(–)-Sparteinein]₂

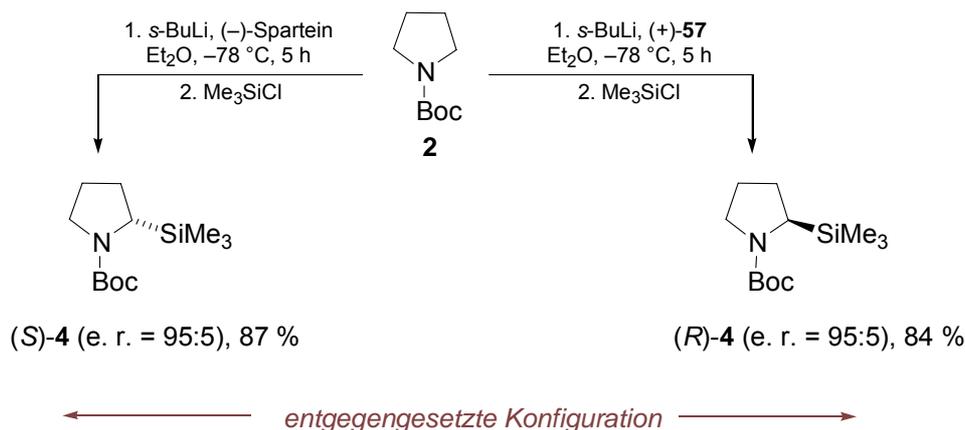
(–)-Sparteinein hat sich als guter Ligand in vielen asymmetrischen Synthesen bewährt. Das chirale Amin wird aus einer Lupinien-Art gewonnen und ist kommerziell erhältlich, im Gegensatz zu (+)-Sparteinein, das nur schwer zugänglich und noch nicht käuflich zu erwerben ist. Es wurden zwei unterschiedliche Zugänge zu (+)-Sparteinein entwickelt: *Ebner et al* konnten (+)-Sparteinein aus racemischem Sparteinein gewinnen,^[110] während *Aubé et al.* eine asymmetrische Totalsynthese entwickelten^[111]. Weitere Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit der Synthese von Sparteinein-Derivaten, um auf diese Weise zu leichter zugänglichen Verbindungen mit einer analogen oder verbesserten Wirkung zu gelangen.^[24,25,26] Die Arbeitsgruppe um *P. O'Brien* beschäftigt sich u. a. mit der Synthese solcher Sparteinein-Derivate und entwickelte folgendes (+)-Sparteinein-Derivat (+)-57 (*Abbildung 68*), das bereits erfolgreich zur asymmetrischen Deprotonierung eingesetzt wurde.^[25,26]



(+)-57

Abbildung 68

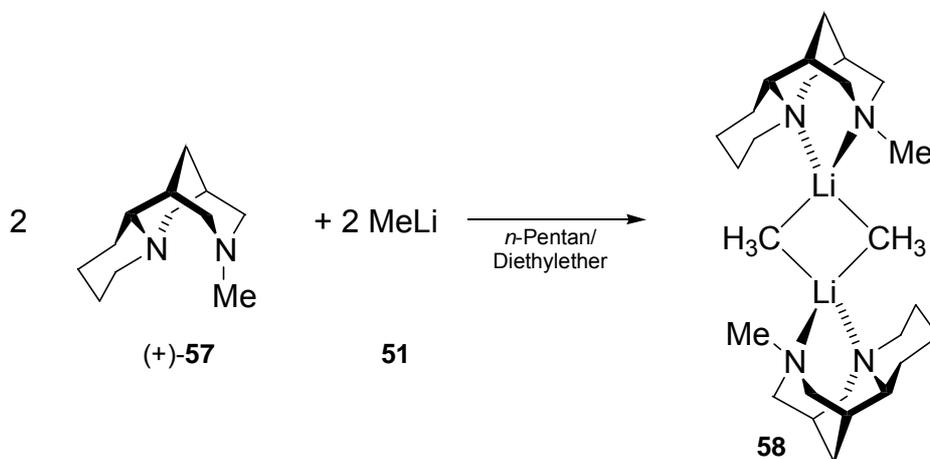
Dieses chirale Amin (+)-57 zeigte bei Deprotonierungsreaktionen von *N*-Boc-Pyrrolidin (**2**), abgebildet in *Schema 84*, und anschließender Umsetzung mit Chlortrimethylsilan die bevorzugte Bildung des Enantiomers (*R*)-4 mit der absoluten Konfiguration (*R*) (e. r. = 95:5).^[26] Durch eine Deprotonierung von **2** in Anwesenheit von (–)-Sparteinein erhielt man bisher bevorzugt das entgegengesetzte Enantiomer [absolute Konfiguration (*S*) (e. r. = 95:5)]^[22].



Schema 84

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *P. O'Brien* wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Aggregationsverhalten von (+)-**57** mit verschiedenen Alkylolithiumbasen untersucht. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf das Aggregationsverhalten und die strukturellen Eigenschaften gerichtet. Die Studien sollten zeigen, ob eine Verkleinerung des chiralen Liganden einen Einfluss auf die Festkörperstruktur hat. In ersten orientierenden Experimenten wurde (+)-**57**, analog der Darstellung von $[\text{MeLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}]_2$, mit Methylithium in *n*-Pentan/Diethylether umgesetzt.

Es wurde ein Stoffmengenäquivalent (+)-**57** in *n*-Pentan gelöst und bei -78 °C mit 1.5 Stoffmengenäquivalenten einer 1.6 molaren Lösung von Methylithium in Diethylether versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung langsam über 12 Stunden auf -30 °C erwärmen und erhielt farblose blockförmige Kristalle.



Schema 85

Abbildung 69 gibt die Molekülstruktur der Verbindung **58** im Kristall wieder, Tabelle 31 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

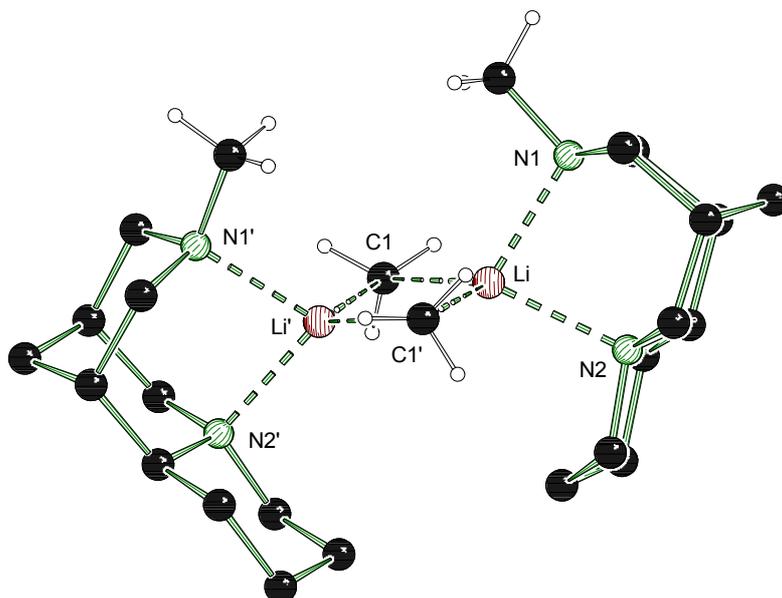


Abbildung 69: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **58** im Kristall; Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Li 2.245(6), Li-C(1) 2.243(6), Li-N(1) 2.134(6), Li-N(2) 2.174(6), Li-C(1) 2.243(6), Li'-C(1)-Li 66.6(2), N(1)-Li-N(2) 84.1(2), N(1)-Li-C(1) 116.1(3), N(2)-Li-C(1) 106.8(2), N(1)-Li-C(1) 107.6(2), N(2)-Li-C(1) 126.0(3).

Das symmetrische Dimer **58** kristallisierte aus *n*-Pentan/Diethylether im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12$ aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül [MeLi-(+)-**57**], das gesamte Dimer wurde durch eine C_2 -Symmetrieoperation erzeugt.

Ein Li-C-Li-C-Vierring, wie er typisch für dimere Alkylolithiumverbindungen ist, stellt das zentrale Strukturelement dar. Die beiden chiralen Liganden (+)-**57** sind so angeordnet, dass die beiden Methylgruppen am Stickstoff zur selben Seite des Li-C-Li-C-Vierlings zeigen.

Tabelle 31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für die Verbindung **58**.

Strukturbezeichnung	58
Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ Li ₂ N ₄
Molmasse	432.58 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.071(3) Å <i>b</i> = 13.909(7) Å <i>c</i> = 9.755(3) Å
Zellvolumen	1366.5(9) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 2
Berechnete Dichte	1.051 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.060 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	480
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich 2 θ	5.00 bis 49.96°
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	12072
Unabhängige Reflexe	2410 [<i>R</i> _{int} = 0.1342]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	2410 / 0 / 158
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.013
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0579, <i>wR</i> 2 = 0.1342
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0853, <i>wR</i> 2 = 0.1469
Absoluter Strukturparameter	-2(4)
Restelektronendichte	0.226 und -0.218 e·Å ⁻³

Die beiden Lithiumzentren bilden jeweils zwei Kontakte zu den Stickstoffzentren des chiralen Amins (+)-**57** und zwei zu den α -Kohlenstoffzentren des Methyllithiums aus. Die Li-C-Abstände innerhalb des zentralen Vierrings betragen 2.245(6) und 2.243(6) Å, analog den Li-C-Bindungslängen in [MeLi·(-)-Sparteine]₂ [2.203(4) und 2.244(4) Å]. Ein Vergleich mit den Festkörperstrukturen von [*n*-BuLi·TMEDA]₂ [2.215(11)-2.227(9) Å], [*n*-BuLi·TMEDA]_∞ [2.145(11)-2.326(8) Å]^[47] und der analogen

dimeren Verbindung $[n\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]_2$ [2.230(5)-2.321(5) Å] zeigt keine größeren Besonderheiten der Li-C-Bindungslängen. Die Li-C-Abstände von **58** sind geringfügig verkürzt im Vergleich zu denen der tetrameren Strukturen von $[(\text{D}_3\text{CLi})_4]_\infty$ [Li-C 2.256(6) Å] und $[\{(\text{MeLi})_4(\text{DEM})_{1.5}\}_\infty]$ [C(1)-Li(1) 2.240(6), C(1)-Li(2) 2.271(4), C(2)-Li(1) 2.273(5)].^[48]

Für die Li-N-Abstände erhält man Werte von 2.134(6) und 2.174(6) Å. Diese sind im Vergleich zu den Li-N-Bindungslängen von $[\text{MeLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]_2$ [2.160(4) und 2.187(4) Å] und von $[n\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]_2$ [2.172(4)-2.243(5) Å] verkürzt. Generell konnten für $(-)\text{-Sparteinein}$ koordinierte Lithiumorganyle Li-N-Abstände zwischen 2.017 und 2.167 Å beobachtet werden, wobei das Sparteinein-Gerüst im Festkörper jeweils die für die Verbindung **58** gefundene Konformation einnahm.^[103]

Die Molekülstruktur von **58** verhält sich in Bezug auf den Aggregationsgrad, die Symmetrie, Anordnung des beiden Moleküle des chiralen Amins, Li-C- und Li-N-Bindungslängen ganz analog der Festkörperstruktur von $[\text{MeLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]_2$. Es sind keine großen strukturellen Unterschiede erkennbar, so dass eine Verkleinerung des chiralen Amins keine prinzipiellen Auswirkungen auf die Molekülstruktur im Kristall hat.

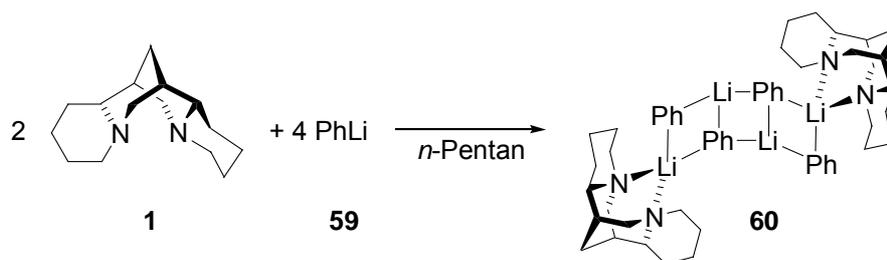
4.3.6 $[(\text{PhLi})_4\cdot(-)\text{-Sparteinein}]_2$: Ausbildung einer seltenen Leiterstruktur im Festkörper

Bisher wurden die Molekülstrukturen der wichtigsten Alkylolithiumbasen koordiniert von $(-)\text{-Sparteinein}$ vorgestellt. Dabei konnte die Bildung von monomeren, unsymmetrischen und symmetrischen Dimeren, abhängig von dem sterischen Anspruch der Reste am α -Kohlenstoffzentrum, beobachtet werden. Wie verändert sich nun der Aggregationsgrad, wenn man von den Alkylolithiumbasen zu der Aryllithiumbase Phenyllithium wechselt?

Phenyllithium zeigte bisher im Festkörper die für Organolithiumverbindungen typischen Aggregationstendenzen. $[\text{PhLi}]_\infty$ liegt als polymere Struktur im Kristall vor, wobei das Polymer aus einzelnen Phenyllithium-Dimeren aufgebaut ist, deren π -Elektronen der Phenylringe eine starke Wechselwirkung zu den Lithiumzentren der

benachbarten Dimere zeigen.^[52] Durch Zugabe von Diethylether konnte dieses Aggregat aufgebrochen werden, so dass $[\text{PhLi}\cdot\text{OEt}_2]_4$ als tetramere Struktur im Kristall vorliegt.^[112] Weiterhin konnte der Aggregationsgrad durch Koordination von Phenyllithium mit dem zweizähligen Liganden TMEDA zu einer dimeren Struktur erniedrigt werden.^[53] und schließlich gelang sogar die Ausbildung einer monomeren Phenyllithium-Struktur durch Zusatz des dreizähligen Liganden PMDTA.^[51]

Zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens von Phenyllithium mit dem zweizähligen chiralen Liganden (–)-Sparteïn wurde versucht, gezielt Einkristalle von Phenyllithium koordiniert mit (–)-Sparteïn zu erhalten. Dazu wurde ein Stoffmengenäquivalent (–)-Sparteïn in *n*-Pentan gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten einer 1.8 molaren Lösung von Phenyllithium in Cyclohexan/Diethylether (70:30) versetzt. Beim langsamen Aufwärmen der Reaktionslösung über 12 Stunden auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisierte die Verbindung $[\text{PhLi}_4\cdot(\text{–})\text{-Sparteïn}_2]$ in farblosen, blockförmigen Kristalle aus.



Schema 86

Die Verbindung $[(\text{PhLi})_4\cdot(\text{–})\text{-Sparteïn}_2]$ (**60**) kristallisierte aus *n*-Pentan/Cyclohexan/Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe C_2 . Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Verbindung $[(\text{PhLi})_2\cdot(\text{–})\text{-Sparteïn}]$. Das gesamte Dimer wurde durch eine C_2 -Symmetrieoperation erzeugt.

Eine $\text{Li-C}_{ipso}\text{-Li-C}_{ipso}\text{-Li-C}_{ipso}\text{-Li-C}_{ipso}$ -Leiterstruktur stellt das zentrale Strukturelement dar, wie es typisch für Lithiumamide und –alkoxide ist.^[11] Für Lithiumorganyle ist diese Strukturmotiv selten, so dass bisher nur wenige analoge Beispiele bekannt sind.^[78] Ein seitlicher Blick auf die Molekülstruktur zeigt, dass die zentrale Leiterstruktur „verdreht wannenförmig“ ausgebildet ist, wie in *Abbildung 71* zu erkennen ist.

Abbildung 70 gibt die Molekülstruktur der Verbindung **60** im Kristall wieder, Tabelle 32 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

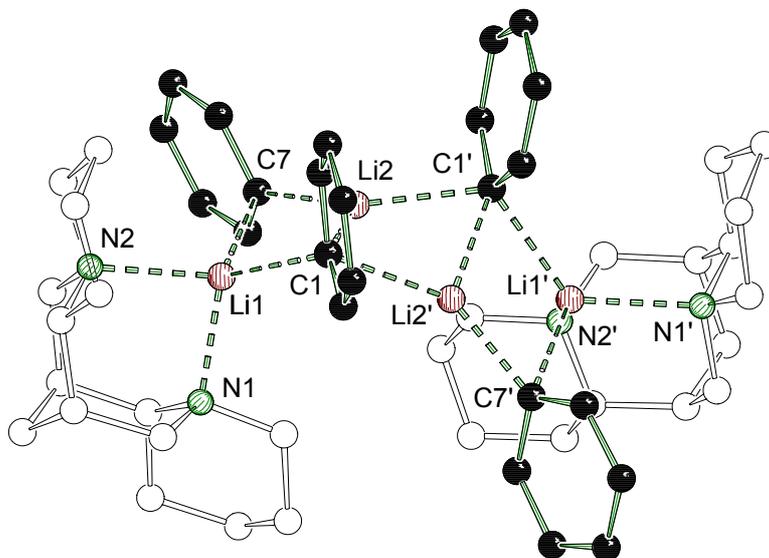


Abbildung 70: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **60** im Kristall; Wasserstoffatome wurde für eine bessere Übersicht weggelassen; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Li(1) 2.335(5), C(1)-Li(2) 2.154(6), C(1)-Li(2)' 2.244(5), C(7)-Li(1) 2.321(6), C(7)-Li(2) 2.094(5), Li(1)-N(1) 2.163(5), Li(1)-N(2) 2.111(5), Li(2)-C(1)-Li(2)' 69.16(19), Li(2)-C(1)-Li(1) 68.73(15), Li(2)'-C(1)-Li(1) 114.1(2), Li(2)-C(7)-Li(1) 69.98(15), N(2)-Li(1)-N(1) 86.94(15), C(7)-Li(1)-C(1) 101.63(14), C(7)-Li(2)-C(1) 116.32(19), C(7)-Li(2)-C(1)' 145.5(2), C(1)-Li(2)-C(1)' 98.16(18), C(7)-Li(2)-C(2)' 115.0(2), C(1)-Li(2)-C(2)' 125.1(2), C(1)'-Li(2)-C(2)' 33.79(9).

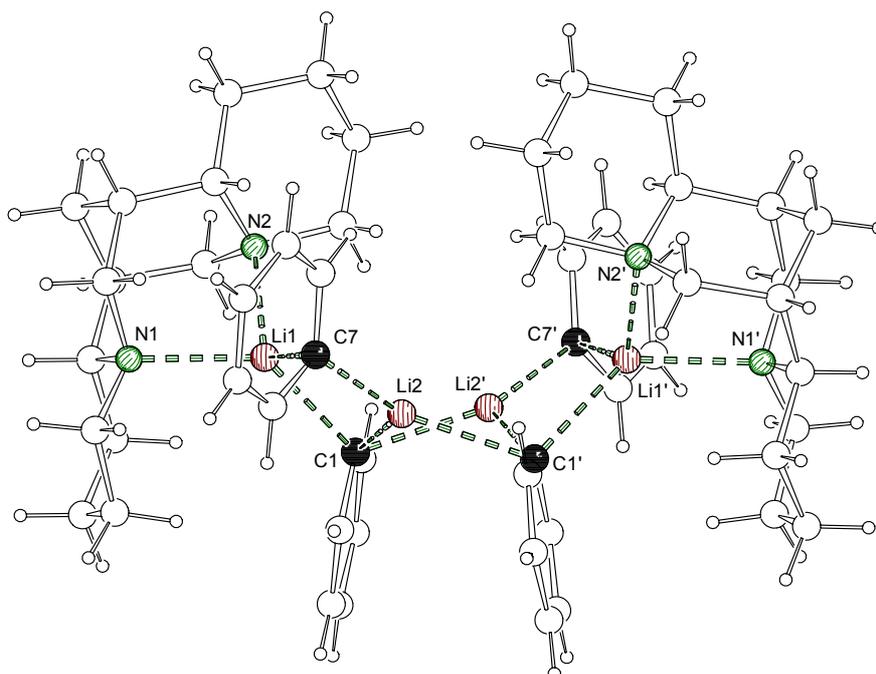


Abbildung 71: Seitlicher Blick auf die zentrale Leiterstruktur von **60**; *Schakal*-Darstellung.^[59]

Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für die Verbindung **60**.

Strukturbezeichnung	60	
Summenformel	C ₅₄ H ₇₂ Li ₄ N ₄	
Molmasse	804.92 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2	
Zelldimensionen	a = 14.02(3) Å	β = 102.67(7)°
	b = 17.73(4) Å	
	c = 9.71(2) Å	
Zellvolumen	2355(9) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	
Berechnete Dichte	1.135 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.064 mm ⁻¹	
F(000)	872	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³	
Meßbereich 2θ	3.76 bis 50.00°	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16	
	-21 ≤ k ≤ 21	
	-11 ≤ l ≤ 11	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8820	
Unabhängige Reflexe	4136 [R _{int} = 0.0296]	
Daten / Restraints / Parameter	4136 / 1 / 280	
Goodness-of-fit an F ²	1.009	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0700	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.0726	
Absoluter Strukturparameter	-0.4(19)	
Restelektronendichte	0.150 und -0.107 e·Å ⁻³	

Bisher bekannte Leiterstrukturen von Alkylolithiumverbindungen zeigen eine eher „gezackte“ Form und besitzen ein Inversionszentrum. Die Verbindung **60** ist C₂-symmetrisch und stellt die erste chirale Alkylolithiumverbindung mit einer Leiterstruktur als zentrales Strukturmotiv dar.

Die Molekülstruktur von **60** enthält vier Moleküle Phenyllithium und zwei Moleküle (-)-Sparteïn, so dass nur die zwei äußeren gegenüberliegenden Lithiumzentren von (-)-Sparteïn überkappt werden. Diese beiden Lithiumzentren Li(1) und Li(1)' besitzen

neben den beiden Li-N-Kontakten zwei weitere Li-C-Kontakte zu den metallierten *ipso*-Kohlenstoffzentren C(7) und C(1) bzw. C(7)' und C(1)' zweier Phenylringe, während die restlichen Lithiumzentren Li(2) und Li(2)' nur drei Kontakte zu den *ipso*-Kohlenstoffzentren C(7), C(1) und C(1)' bzw. C(1), C(7)' und C(1)' ausbilden.

Die Li-C_{*ipso*}-Abstände für Lithiumzentren mit vier Kontakten betragen 2.321(6) und 2.335(5) Å, während die Li-C_{*ipso*}-Abstände für Lithiumzentren mit drei Kontakten kürzer sind [2.094(5)-2.244(5) Å]. Vergleichbar kurze Li-C-Abstände findet man in [*t*-BuLi·(-)-Spartein] [2.114(4) Å]^[99] und [Et₂O·(*i*-PrLi)₂·(-)-Spartein] [2.135(6) Å]^[113], jeweils Beispiele, in denen das Lithiumzentrum dreifach koordiniert ist. Ansonsten konnte man bisher entsprechend kurze Li-C-Abstände nur bei dilitierten Systemen wie Li₂(thf)₂[(Me₃Si)₂C-C(SiMe₃)₂] [2.096(29)-2.113(30) Å]^[101] und monomeren, sterisch überfrachteten Molekülen wie Li[C(SiMe₂Ph)₃](thf) [2.12(2) Å] beobachten^[102].

Die großen Längenunterschiede der dreifach- und vierfach koordinierten Li-C-Kontakte sind ein Hinweis dafür, dass die Leiterstruktur in Lösung „leicht“ in kleinere Einheiten zerfallen sollte, die die eigentlichen reaktiven Einheiten darstellen.

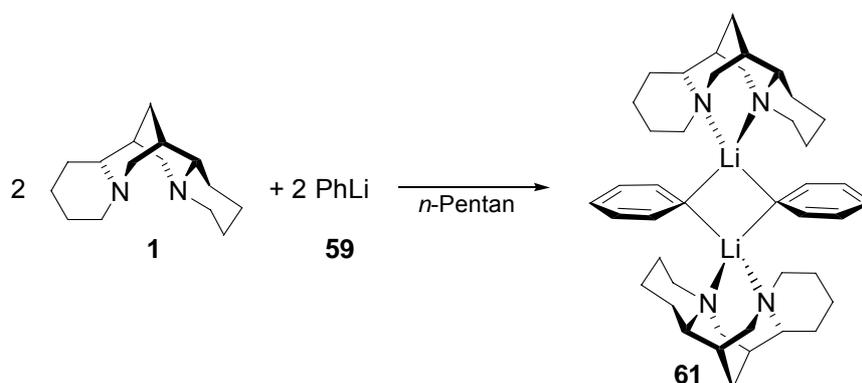
Die Li-N-Abstände bewegen sich zwischen 2.111(5) und 2.163(5) Å und befinden sich damit im unteren Bereich der Werte, die man für [*n*-BuLi·TMEDA]₂ [2.209 (12)-2.223 (10) Å]^[47a] und [*n*-BuLi·TMEDA]_∞ [2.131(8) Å]^[47b] und für andere (-)-Spartein koordinierte Lithiumalkyle [2.017-2.243(5) Å] bereits ermitteln konnte. Das (-)-Spartein-Gerüst nahm im Festkörper jeweils die für die Verbindung **60** gefundene Konformation ein.^[103,113]

Parallel durchgeführte Arbeiten von M. Håkansson und Mitarbeitern führten zu den gleichen Ergebnissen.^[109]

4.3.7 [PhLi·(-)-Sparteïn]₂: Ausbildung einer dimeren Molekülstruktur im Kristall

Die Leiterstruktur von [(PhLi)₄·{(-)-Sparteïn}₂] stellte im Bereich der Lithiumalkyle ein seltenes Strukturmotiv dar, so dass es interessant war, auch mittels quantenchemischer Studien sich eingehender mit dieser Molekülstruktur im Kristall zu beschäftigen. Dabei zeigten erste orientierende theoretische Berechnungen [Energiminimierungen mit DFT-Methode B3LYP/6-31+G(d)] in unserem Arbeitskreis, dass eine dimere Struktur [PhLi·(-)-Sparteïn]₂, analog zu [*n*-BuLi·(-)-Sparteïn]₂, aber im Gegensatz zu [*t*-BuLi·(-)-Sparteïn], ebenfalls möglich sein sollte. Daher wurden weitere Reaktionsansätze mit einem Überschuss an (-)-Sparteïn untersucht.

Zu einer Lösung von zwei Stoffmengenäquivalenten (-)-Sparteïn in *n*-Pentan bei -78 °C wurden 1.2 Stoffmengenäquivalente einer 1.8 molaren Lösung von Phenyllithium in Cyclohexan/Diethylether (70:30) gegeben. Anschließend ließ man die Reaktionslösung über fünf Stunden auf -30 °C aufwärmen und erhielt gelbliche, blockförmige Kristalle, die man einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterziehen konnte. Als Ergebnis erhielt man [PhLi·(-)-Sparteïn]₂, dessen Festkörperstruktur in *Abbildung 72* dargestellt ist.



Schema 87

Abbildung 72 gibt die Molekülstruktur der Verbindung **61** im Kristall wieder, Tabelle 33 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

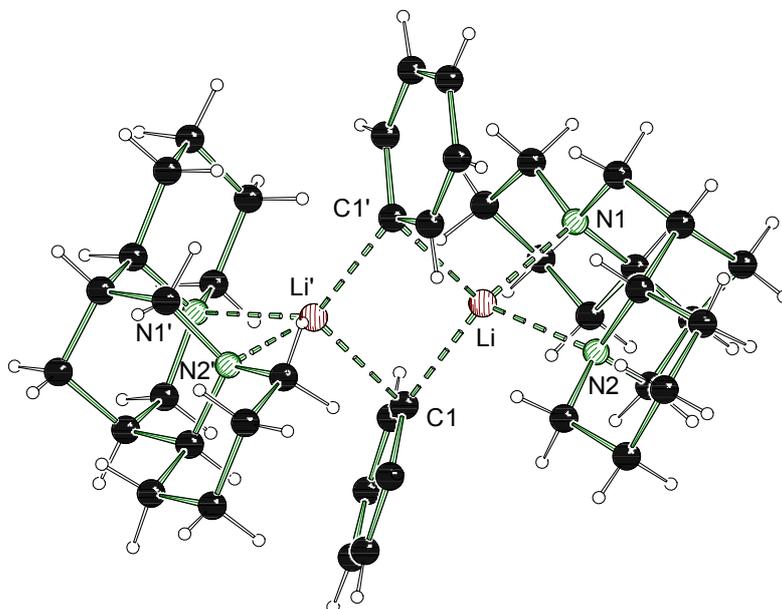


Abbildung 72: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **61** im Kristall; Schakal-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Li 2.250(5), C(1)-Li' 2.347(5), Li-N(1) 2.255(5), Li-N(2) 2.212(5), Li-C(1)-Li' 73.82(18), N(2)-Li-N(1) 81.62(16), C(1)-Li-C(1)' 106.13(18).

Das symmetrische Dimer **61** kristallisierte aus *n*-Pentan/Cyclohexan/Diethylether im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $C222_1$ aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül [PhLi(-)-Spartein] und ein halbes Molekül *n*-Pentan (es wurde aus Übersichtsgründen in *Abbildung 72* weggelassen), das gesamte Dimer wurde durch eine C_2 -Symmetrieoperation erzeugt.

Ein Li-C-Li-C-Vierring stellt das zentrale Strukturelement dar. Die Lithiumzentren bilden jeweils vier Kontakte aus, zwei zu den Stickstoffzentren und zwei zu den α -Kohlenstoffzentren C(1) und C(1)'. Die Li-C-Abstände innerhalb des Vierrings betragen 2.250(5) und 2.347(5) Å, ähnlich wie sie auch in [n-BuLi-TMEDA]₂ [2.215(11)-2.227(9) Å]^[47] und in [PhLi-TMEDA]₂ [2.208(6)-2.278(6) Å] gefunden werden konnten.^[53]

Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für die Verbindung **61**·*n*-Pentan.

Strukturbezeichnung	61
Summenformel	C ₄₂ H ₆₂ Li ₂ N ₄ ·C ₅ H ₁₂
Molmasse	708.98 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	C222 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 14.581(3) Å <i>b</i> = 22.782(5) Å <i>c</i> = 12.847(3) Å
Zellvolumen	4267.6(15) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Berechnete Dichte	1.103 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.063 mm ⁻¹
F(000)	1560
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.10 mm ³
Meßbereich 2θ	4.58 bis 49.98°
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Anzahl der gemessenen Reflexe	10801
Unabhängige Reflexe	3751 [<i>R</i> _{int} = 0.0678]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3751 / 0 / 241
Goodness-of-fit an F ²	1.012
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0532, <i>wR</i> 2 = 0.1071
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0951, <i>wR</i> 2 = 0.1179
Absoluter Strukturparameter	-3(4)
Restelektronendichte	0.140 und -0.194 e·Å ⁻³

Die Li-N(1)- und Li-N(2)-Abstände betragen 2.212(5) und 2.255(5) Å, ähnlich den Li-N-Kontakten von [*n*-BuLi·TMEDA]₂ [2.209 (12)-2.223 (10) Å].^[47] und [PhLi·TMEDA]₂ [2.177(4)-2.208(4) Å].^[53] Die Li-N-Kontakte sind leicht verlängert im Vergleich zu den Li-N-Abständen, welche man bisher für (-)-Sparte-in koordinierte Lithiumorganyle (2.017 bis 2.167 Å) beobachten konnte, wobei das Sparte-in-Gerüst

im Festkörper jeweils die für die Verbindung **61** gefundene Konformation einnahm.^[103]

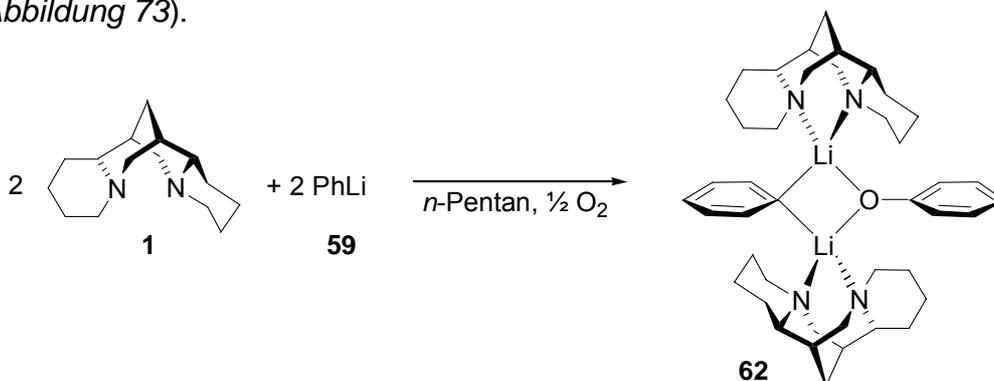
Am Beispiel dieser beiden Festkörperstrukturen (Leiterstruktur **60** und symmetrisches Dimer **61**) konnte zum ersten Mal im Rahmen dieser Strukturuntersuchungen von (–)-Sparteïn koordinierten Lithiumorganyle beobachtet werden, dass die Ausbildung der Molekülstruktur neben sterischen Effekten auch von der Stöchiometrie abhängig ist.

Ein Vergleich der Li-C-Kontakte in den beiden Molekülstrukturen zeigt, dass die Leiterstruktur wesentlich reaktiver sein sollte, da hier, abhängig von der Koordinationszahl des Lithiumzentrums, unterschiedliche Längen der Li-C-Kontakte vorliegen. Dies bedeutet, dass die Leiterstruktur (**60**) leicht zu kleineren Einheiten aufgebrochen werden kann und damit reaktiver als das symmetrische Dimer (**61**) sein sollte.

M. Håkanson publizierten zwar kürzlich die Leiterstruktur $[(\text{PhLi})_4 \cdot \{(-)\text{-Sparteïn}\}_2]$, hatten aber die Bildung einer zweiten Festkörperstruktur bislang noch nicht erkannt.^[109]

4.3.8 $[(\text{PhLi})_2 \cdot \text{O} \cdot \{(-)\text{-Sparteïn}\}_2]$

Im Zuge der Studien an Festkörperstrukturen von Addukten aus Phenyllithium und (–)-Sparteïn konnte der Einschub von Sauerstoff aus der Luft in den Li-C-Kontakt beobachtet werden, so dass es zur Bildung des entsprechenden Lithiumalkoxids **62** kam (*Abbildung 73*).



Schema 88

Bei der Umsetzung von einem Stoffmengenäquivalent (-)-Sparteine, gelöst in *n*-Pentan, mit 1.5 Stoffmengenäquivalenten einer 1.8 molaren Lösung von Phenyllithium in Cyclohexan/Diethylether (70:30) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, erhielt man nach 12 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelbliche Einkristalle. Eine Auswertung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab die Bildung des entsprechenden Lithiumalkoxids.

Abbildung 73 gibt die Molekülstruktur der Verbindung **62** im Kristall wieder, Tabelle 34 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

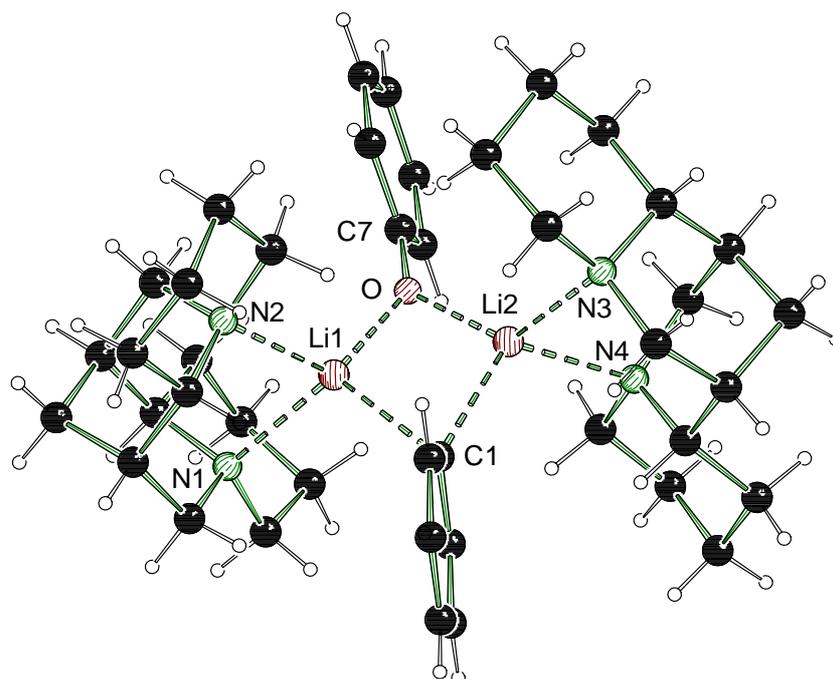


Abbildung 73: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **62** im Kristall; *Schakal*-Darstellung.^[59] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)-Li(1) 2.276(5), C(1)-Li(2) 2.280(5), Li(1)-N(2) 2.173(5), Li(1)-N(1) 2.216(5), Li(1)-O 1.895(5), Li(2)-O 1.918(5), Li(2)-N(4) 2.186(5), Li(2)-N(3) 2.196(5), Li(1)-C(1)-Li(2) 70.13(17), N(2)-Li(1)-N(1) 83.63(18), O-Li(1)-C(1) 101.9(2), O-Li(2)-N(4) 121.6(2), O-Li(2)-N(3) 127.0(2), N(4)-Li(2)-N(3) 82.77(17), Li(1)-O-Li(2) 86.69(19).

Tabelle 34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für die Verbindung **62**·*n*-Pentan.

Strukturbezeichnung	62	
Summenformel	C ₄₂ H ₆₂ Li ₂ N ₄ O·C ₅ H ₁₂	
Molmasse	724.98 g·mol ⁻¹	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Zelldimensionen	a = 9.6939(19) Å	
	b = 16.621(3) Å	β = 104.16(3)°
	c = 13.931(3) Å	
Zellvolumen	2176.3(7) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	
Berechnete Dichte	1.106 g·cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.065 mm ⁻¹	
F(000)	796	
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Meßbereich 2θ	4.64 bis 50.00°	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11	
	-19 ≤ k ≤ 19	
	-16 ≤ l ≤ 16	
Anzahl der gemessenen Reflexe	28587	
Unabhängige Reflexe	7678 [R _{int} = 0.0503]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	7678 / 1 / 489	
Goodness-of-fit an F ²	1.052	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1378	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0752, wR2 = 0.1477	
Absoluter Strukturparameter	0.3(17)	
Restelektronendichte	0.242 und -0.240 e·Å ⁻³	

Das unsymmetrische Dimer **62** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2₁. Die asymmetrische Einheit enthält ein Dimer [(PhLi)₂·O·{(-)-Sparteine}]₂ und ein Molekül *n*-Pentan (es wurde aus Übersichtsgründen in *Abbildung 73* weggelassen).

Ein Li-O-Li-C-Vierring stellt das zentrale Strukturelement dar. Die Lithiumzentren bilden jeweils zwei Kontakte zu Stickstoffzentren, einen zu dem *ipso*-Kohlenstoffatom

und einen zu dem Sauerstoffatom aus. Die Länge der Li-C-Kontakte betragen 2.276(5) und 2.280(5) Å, analog den bisher gefundenen Li-C-Kontakte in (–)-Sparteinkoordinierten Lithiumalkylbasen.^[99,113] Die Li-N-Kontakte sind 2.173(5) und 2.216(5) Å lang und sind damit länger als die bisher für (–)-Sparteinkoordinierte Lithiumorganyle (2.017 bis 2.167 Å) bereits beobachten konnte, wobei das Spartein-Gerüst im Festkörper jeweils die für die Verbindung **62** gefundene Konformation einnahm.^[103] Die kurzen Li-O-Bindungslängen [1.918(5) und 1.895(5) Å] entsprechen Li-O-Abständen wie man sie in [*t*-BuLi·OEt₂]₂ [1.940(5) Å] oder in [Et₂O·(*i*-PrLi)₂·(–)-Sparteinkoordiniert] [1.994(5) Å] findet. Obwohl der zentrale Ring durch den Einschub eines Sauerstoffatoms seine C₂-Symmetrie verliert, bleibt in der Peripherie eine „C₂-Pseudosymmetrie“ erhalten.

4.3.9 Zusammenfassende Diskussion der Festkörperstrukturen (–)-Sparteinkoordinierter Lithiumorganyle

Im Rahmen dieser Studien zu Strukturaufklärung von Addukten aus (–)-Sparteinkoordinierten und verschiedenen Alkyl- und Arylbasen ist es gelungen, die Molekülstrukturen im Kristall der wichtigsten Vertreter, *tert*-Butyllithium, *n*-Butyllithium, *iso*-Propyllithium, Methyllithium und Phenyllithium, zu bestimmen. Die meisten Molekülstrukturen aus diesen Organolithiumbasen und (–)-Sparteinkoordiniert stellen eine strukturelle Besonderheit dar: [*t*-BuLi·(–)-Sparteinkoordiniert] war die erste monomere Butyllithiumverbindung und [Et₂O·(*i*-PrLi)₂·(–)-Sparteinkoordiniert] die erste unsymmetrische Alkylithiumverbindung einer einfachen Alkylithiumbase. Methyllithium bildete in Kombination mit (–)-Sparteinkoordiniert die erste dimere Struktur einer Methyllithiumverbindung im Festkörper aus. Sehr interessant war die Steuerung des Aggregationsgrades in Abhängigkeit von der Stöchiometrie am Beispiel der Molekülstrukturen von Phenyllithium. [(PhLi)₄·{(–)-Sparteinkoordiniert}₂] kristallisierte als außergewöhnliche Leiterstruktur, während durch Variation der Stoffmengenäquivalentverhältnisse auch die dimere Struktur [PhLi·(–)-Sparteinkoordiniert]₂ erhalten werden konnte. [*n*-BuLi·(–)-Sparteinkoordiniert]₂ bildete im Kristall eine dimere Struktur aus.

Tabelle 35: Zusammenfassung der Ergebnisse (KZ steht für die Koordinationszahl des Lithiumzentrums).

	Li(1)-C [Å]	Li(2)-C [Å]	Li-N(1) [Å]	Li-N(2) [Å]	Aggregationsgrad
[<i>t</i> -BuLi(-)-Sparteinein]	----	2.114(4) (KZ = 3)	2.062(3) (KZ = 3)	2.062(3) (KZ = 3)	Monomer
[Et ₂ O-(<i>i</i> -PrLi) ₂ (-)-Sparteinein]	2.302(5) 2.300(5)	2.135(6) 2.140(6) (KZ = 3)	2.145(5)	2.136(4)	Unsymmetrisches Dimer
[<i>n</i> -BuLi(-)-Sparteinein] ₂	2.234(5) 2.321(5)	2.291(5) 2.230(5)	2.206(4) 2.172(4)	2.207(4) 2.43(5)	Symmetrisches Dimer
[MeLi(-)-Sparteinein] ₂	2.203(4) 2.244(4)	2.203(4) 2.244(4)	2.160(4)	2.187(4)	Symmetrisches Dimer
[MeLi(+)-57] ₂	2.245(6) 2.243(6)	2.245(6) 2.243(6)	2.134(6)	2.174(6)	Symmetrisches Dimer
[PhLi(-)-Sparteinein] ₂	2.250(5) 2.347(5)	2.250(5) 2.347(5)	2.255(5)	2.212(5)	Symmetrisches Dimer
[PhLi ₄ {(-)-Sparteinein} ₂]	2.321(6) 2.335(5)	2.094(5) 2.154(6) (KZ = 3)	2.163(5)	2.111(5)	Leiterstruktur

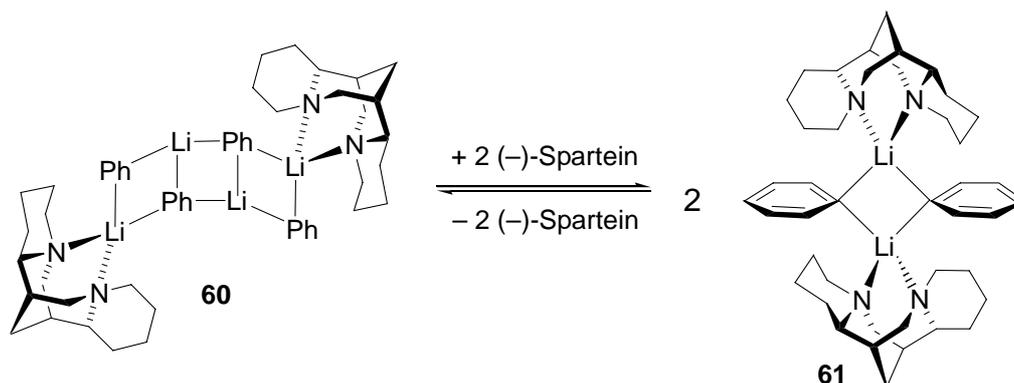
Die Li-C-Bindungslängen betragen 2.062(3) bis 2.347(5) Å, wobei die kurzen Li-C-Abstände bevorzugt bei Lithiumzentren zu finden sind, die nur drei Kontakte ausbilden (vergleiche Verbindung **52**, **53** und **60**), da die Elektronendichte nur auf drei Bindungen verteilt wird, so dass es zu dieser Verkürzung der entsprechenden Li-C-Kontakte kommt. Entsprechend kurze Li-C-Abstände in Lithium-Alkylen konnten bisher nur bei dilithiierten Systemen wie Li₂(THF)₂[(Me₃Si)₂C-C(SiMe₃)₂] [2.096(29) bis 2.113(30) Å]^[101] und monomeren, sterisch überfrachteten Molekülen wie Li[C(SiMe₂Ph)₃](THF) [2.12(2) Å]^[102] beobachtet werden.

Für die Li-N-Abstände erhält man Werte von 2.062(3) bis 2.255(5) Å, welche im Bereich der Li-N-Kontakte für (-)-Sparteinein koordinierte Lithiumorganyle von 2.017 bis 2.167 Å liegen, wobei das Sparteinein-Gerüst im Festkörper jeweils die für alle (-)-Sparteinein-koordinierten Verbindung gefundene Konformation einnahm.^[103] Die kurzen Li-N-Abstände gehen ebenfalls von einem dreifach-koordinierten Lithiumzentren (siehe Verbindung **52**) aus.

Wie bereits an einigen Beispielen erläutert wurde, steht die Reaktivität in einem direkten Zusammenhang mit der Reaktivität. Um gezielt die Ausbildung der Struktur

und damit die Reaktivität steuern zu können, ist es wichtig die Faktoren, die eine Ausbildung des jeweiligen Aggregates bestimmen, zu verstehen.

- Eine *Steuerung des Aggregationsgrades in Abhängigkeit von der Stöchiometrie* konnte am Beispiel der (-)-Sparteine-koodinierten Festkörperstrukturen von Phenyllithium beobachtet werden.



Schema 89: Steuerung des Aggregationsgrades in Abhängigkeit von der Stöchiometrie.

- Eine Variation des *sterischen Anspruchs der organischen Gruppen am α -Kohlenstoffzentrum* ist wohl die wichtigste Einflussmöglichkeit auf das Aggregationsverhalten. In *Abbildung 74* sind die verschiedenen Aggregate aus Alkyl- und Aryllithiumverbindung mit (-)-Sparteine, geordnet nach dem Aggregationsgrad, dargestellt.

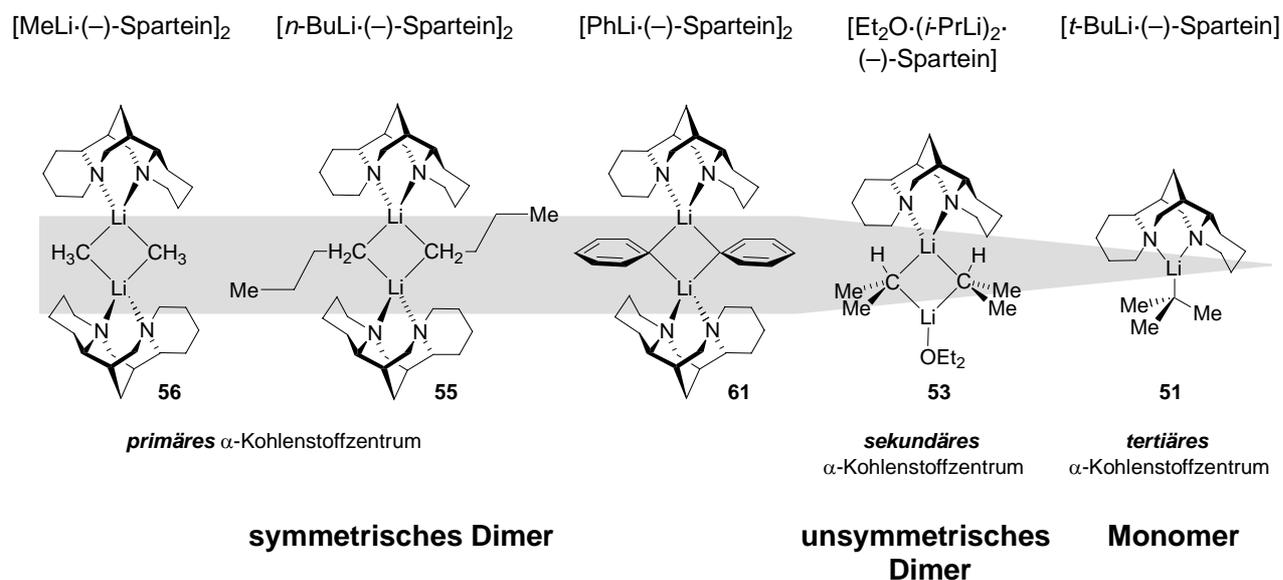


Abbildung 74

Die vergleichende Darstellung der Festkörperstrukturen von (-)-Sparteinkoordinierten Organolithiumverbindungen zeigt einen klaren Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch der organischen Reste der Lithiumorganyle und dem Aggregationsgrad. Eine Abnahme des Aggregationsgrades kann durch eine Erhöhung des sterischen Anspruches der Organolithiumbase erreicht werden.

- Zusätzlich wurde eine Variation des *sterischen Einflusses durch den chiralen Liganden* studiert. Dazu wurde Methyllithium zum einen mit (-)-Spartein und zum anderen mit dem sterisch weniger anspruchsvollen (+)-Spartein-Derivat (+)-**57** umgesetzt.

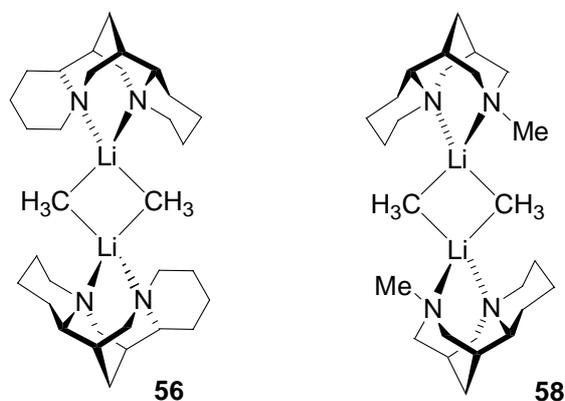


Abbildung 75

Dabei konnte man in beiden Fällen die Ausbildung eines symmetrischen Dimers beobachten, so dass eine Verkleinerung des Sparteingerüsts in diesem Fall zu keiner Veränderung des Aggregationsgrades führt.

4.3.10 Unterstützende quantenchemische Berechnungen

Durch das Studium verschiedener (–)-Sparteinkoordinierter Alkylolithiumbasen konnte man wichtige Tendenzen und Zusammenhänge in Bezug auf die strukturellen Eigenschaften, das Aggregationsverhalten und die Reaktivität dieser Reagenzien erkennen (*Kapitel 4.3.9*). Zusätzlich sollten quantenchemische Berechnungen einen Eindruck vermitteln, wie sich die verschiedenen Strukturtypen, die (–)-Sparteinkoordinierte Alkylolithiumbase ausbilden, energetisch voneinander unterscheiden und wo die Grenzen für die Ausbildung der jeweiligen Strukturtypen liegen. Diese Studien wurden am Beispiel von (–)-Sparteinkoordiniertem Methyllithium durchgeführt.

Methyllithium besitzt ein großes Bestreben polymere Strukturen auszubilden (*Kapitel 2.3.1*), die lediglich durch Zugabe etherischer Lösungsmittel (z. B. THF) aufgebrochen werden können. In $[\text{MeLi}\cdot\text{THF}]_4$ werden die intermolekularen Li-C-Wechselwirkungen durch Li-O-Kontakte ersetzt, so dass im Festkörper Li_4 -Tetraeder vorliegen. Eine weitere Erniedrigung des Aggregationsgrades konnte, außer durch Koordination mit (–)-Sparteinkoordiniertem Methyllithium, bisher nicht erreicht werden.

Als Strukturmodelle in (–)-Sparteinkoordinierten Alkylolithiumbasen wurden im Rahmen dieser Arbeit monomere Strukturen, sowie unsymmetrische und symmetrische Dimere charakterisiert. Die berechneten Modellverbindungen von (–)-Sparteinkoordiniertem Methyllithium bauten auf diesen Festkörperstrukturen auf, wobei Diethylether durch Dimethylether vereinfacht wurde. Durch einen Vergleich der Bildungsenergien der beteiligten Spezies wurde versucht, Rückschlüsse auf die bevorzugte Koordinationssphäre der Lithiumzentren zu ziehen.

In *Tabelle 36* sind die Modellverbindungen und die einzelnen „Bausteine“ mit den jeweiligen Energien aufgeführt. Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 98* Revision A.7^[114] auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31+G(d) durchgeführt. Die dargestellten Grundzustandsgeometrien wurden optimiert, eine jeweils auf gleichem Niveau nachfolgende Frequenzberechnung lieferte keine imaginären Frequenzen. Die Visualisierung aller energie-optimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel* Version 4.2^[67]. Für die Modellverbindungen **56**, **58** und **63** wurden C_2 -symmetrische Dimere und für **64** ein D_2 -symmetrisches Tetramer optimiert.

Tabelle 36: Absolute Energien der Modellverbindungen [B3LYP/6-31+G(d)].

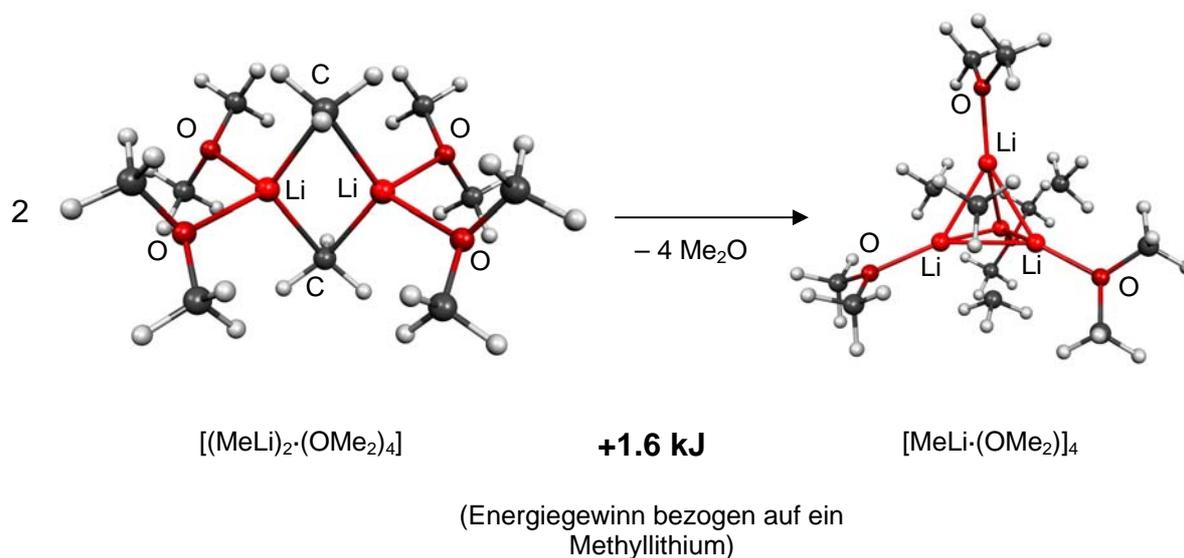
Modellverbindung	Aggregationsgrad	Absolute Energie mit Nullpunktskorrektur (ZPVE) [Hartree]
[MeLi·(-)-Sparteine] ₂ (56)	Symmetrisches Dimer	-1487.613545
[MeLi·(+)- 57] ₂ (58)	Symmetrisches Dimer	-1254.274576
[MeLi ₂ ·(OMe ₂) ₄] (63)	Dimer	-714.681505
[MeLi·(OMe ₂) ₄] (64)	Tetramer	-809.550778
[(-)-Sparteine·MeLi·(OMe ₂)] (D1, 65)	Monomer	-898.751849
[(-)-Sparteine·MeLi·(OMe ₂)] (D2, 65)	Monomer	-898.749972
[(-)-Sparteine·(MeLi) ₂ ·(OMe ₂)] (66)	Unsymmetrisches Dimer	-946.189750
(-)-Sparteine (1)	----	-696.372439
(+)- 57	----	-579.701652
OMe ₂ (67)	----	-154.953668
[MeLi·(-)-Sparteine]	-----	-743.792938

Die Auswertung der quantenchemischen Studien erfolgte durch eine Betrachtung der Summe der elektronischen Energien mit Nullpunktskorrektur (ZPVE) der beteiligten Edukte im Vergleich zu den Produkten. Für ionische Systeme, wie sie hier behandelt werden, müssen keine isodesmischen Reaktionen aufgestellt werden. Energetische Effekte durch bindende Elektronenpaarbildung, die man in isodesmischen Reaktionen durch die gleiche Anzahl von Bindungen versucht zu umgehen, müssen bei einem Wechsel ionischer Aggregate nicht berücksichtigt werden.

Durch die berechneten Energiedifferenzen konnte man erkennen, welche Aggregationsgrade bevorzugt gebildet werden und welche energetische Lage die Moleküle zueinander einnehmen. Dabei war es entscheidend von möglichst realitätsnahen Modellverbindungen mit einem drei- oder vierfach koordinierten Lithiumzentrum auszugehen, d. h. die erste Koordinationssphäre der Lithium-Kationen wurde berücksichtigt.

Im Folgenden soll zunächst die Frage beantwortet werden, zu welchen Strukturtyp tetrameres Methyllithium in Dimethylether durch Koordination mit (-)-Sparteine umgewandelt wird. Hierzu werden die elektronischen Energien entsprechender Aggregate miteinander verglichen, wobei entropische Effekte keine Berücksichtigung

finden. Geht man von der dimeren Verbindung $[\text{MeLi}\cdot\text{OME}_2]_2$ aus, vergleichbar mit der Festkörperstruktur von $[\text{t-BuLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$, so kann man erkennen, dass die Bildung der tetrameren Struktur $[\text{MeLi}\cdot\text{OME}_2]_4$ (**63**) energetisch etwas bevorzugt ist.¹⁰ Dieser Trend sollte durch entropische Effekte unterstützt werden, denn die Teilchenzahlen stehen in einem Verhältnis von 4:5 (*Schema 90*).

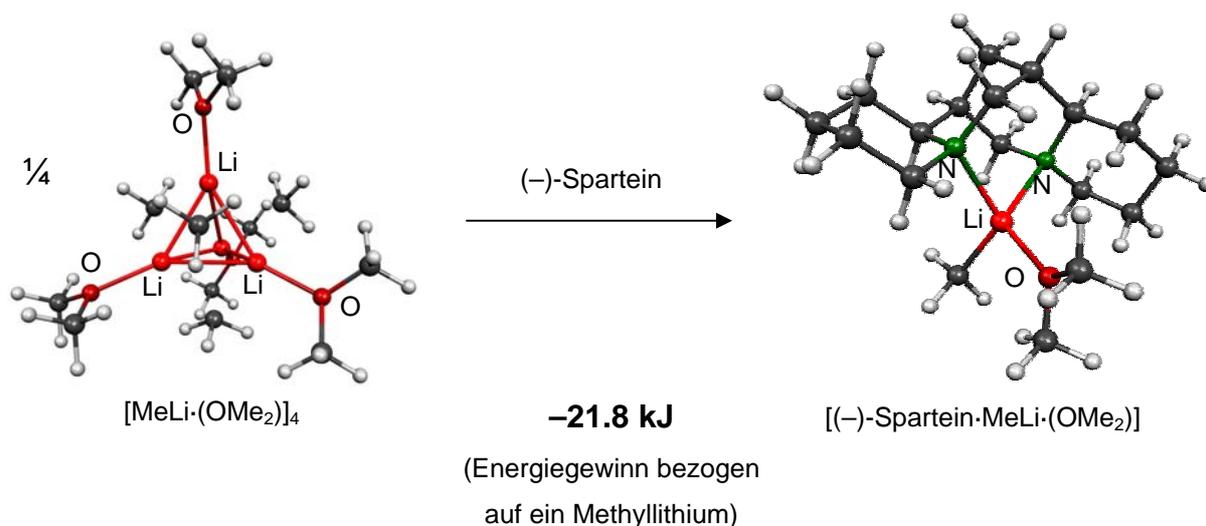


Schema 90: Berechnete Modellverbindungen $[(\text{MeLi})_2 \cdot (\text{OME}_2)_4]$ (**63**) und $[(\text{MeLi}) \cdot (\text{OME}_2)_4]$ (**64**); [B3LYP/6-31+G(d)]; *Molekel-Darstellungen*.^[67]

Die Summe der Energien aus dem tetrameren Produkt **64** und vier Molekülen Dimethylether ist um 1.6 kJ (bezogen auf ein Molekül Methyllithium) niedriger, als die Summe der Energien zweier dimeren Edukte **63**. Zu **64** analoge tetramere Strukturen von Methyllithium sind auch im Festkörper bekannt, so dass es sinnvoll ist, in der nachfolgenden Diskussion der Energiedifferenzen von dieser tetrameren Struktur **64** auszugehen.

Als energetisch ungünstigste Verbindung erwies sich die Bildung eines monomeren Aggregates **65**, aufgebaut aus einem Molekül (–)-Sparteïn, Methyllithium und Dimethylether.

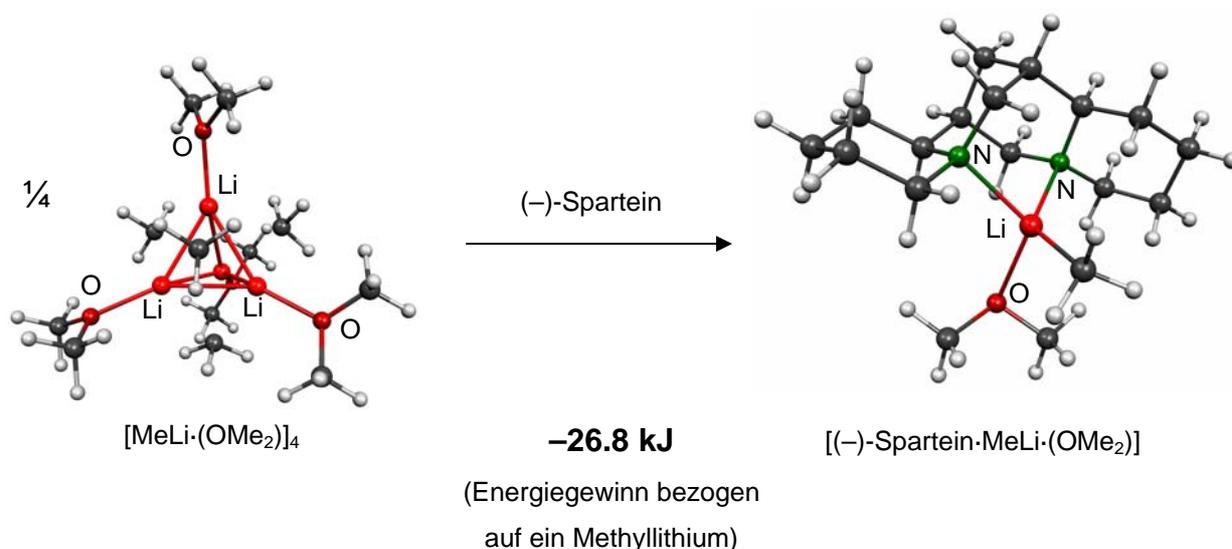
¹⁰ Die angegebenen positiven Energiewerte bedeuten, dass die, in der Modellrechnung gezeigten Produkte, stabiler sind als die Edukte.



Schema 91: Berechnete Modellverbindungen $[(\text{MeLi}) \cdot (\text{OMe}_2)]_4$ und $[(-)\text{-Sparteine} \cdot \text{MeLi} \cdot (\text{OMe}_2)]$ (D1); [B3LYP/6-31+G(d)]; Molekel-Darstellungen.^[67]

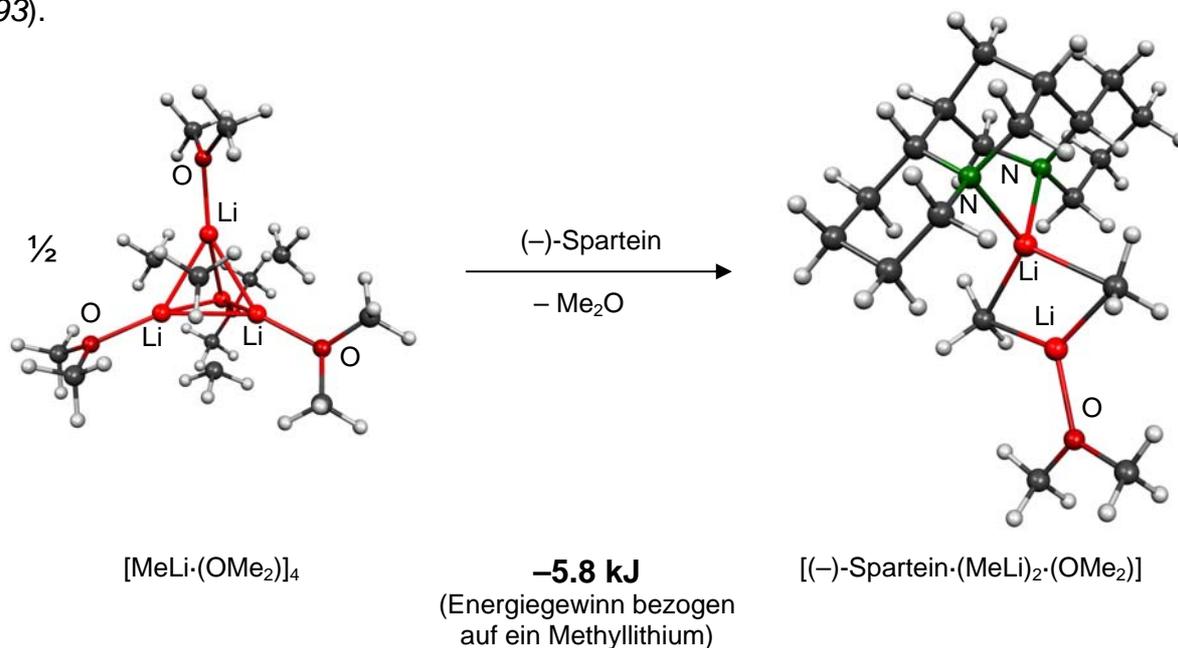
Die absolute Bildungsenergie der monomeren Struktur **65** wurde berechnet, indem die Summe der Energien der Produkte (Monomer **65** und ein Molekül Dimethylether) mit der Summe der Energien der Edukte ($\frac{1}{4}$ Tetramer **64** und ein Molekül (-)-Sparteine] verglichen wurde. Die Energiedifferenz beträgt 21.8 kJ (bezogen auf ein Molekül Methylithium) und die Entropie sollte diesen Effekt noch unterstützen (Verhältnis der Teilchen: 5:4).

Zu der Verbindung $[(-)\text{-Sparteine} \cdot \text{MeLi} \cdot (\text{OMe}_2)]$ existiert noch ein zweites Konformer, dessen Bildung energetisch allerdings noch ungünstiger ist (Schema 92).



Schema 92: Berechnete Modellverbindungen $[(\text{MeLi}) \cdot (\text{OMe}_2)]_4$ und $[(-)\text{-Sparteine} \cdot \text{MeLi} \cdot (\text{OMe}_2)]$ (D2); [B3LYP/6-31+G(d)]; Molekel-Darstellungen.^[67]

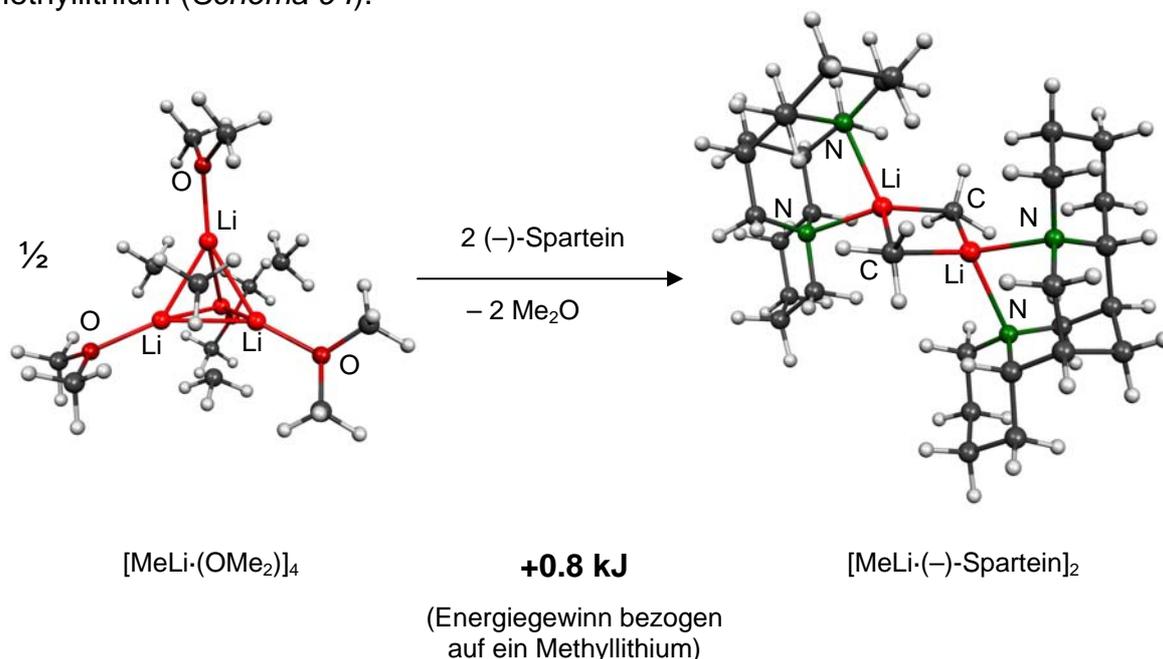
Energetisch etwas günstiger als die monomere Struktur **65**, dennoch ungünstiger als das tetramere Edukt **64**, ist die Bildung der unsymmetrischen, dimeren Verbindung **66**, vergleichbar mit der Festkörperstruktur von $[(-)\text{-Sparteinein}\cdot(i\text{-PrLi})_2\cdot\text{OEt}_2]$ (Schema 93).



Schema 93: Berechnete Modellverbindungen $[(\text{MeLi})\cdot(\text{OMe}_2)]_4$ (**64**) und $[(-)\text{-Sparteinein}\cdot(\text{MeLi})_2\cdot(\text{OMe}_2)]$ (**66**); [B3LYP/6-31+G(d)]; *Molekel-Darstellungen*.^[67]

Ein Vergleich der Energiesummen der Produkte (unsymmetrischen Dimer **66** und ein Molekül Dimethylether) und der Edukte [$\frac{1}{2}$ Tetramer **64** und ein Molekül $(-)\text{-Sparteinein}$] ergab eine Differenz von 5.8 kJ (bezogen auf ein Molekül Methyllithium). Die Energiedifferenz ist sehr gering, so dass bereits Packungs- oder sterische Effekte zu der Ausbildung einer solchen Struktur **66** im Festkörper führen können. Zusätzlich kann die Ausbildung dieses Strukturtyps durch entropische Effekte unterstützt werden (Verhältnis der Teilchen 3:4). Für die sterisch anspruchsvollere Alkylolithiumbase *iso*-Propyllithium konnte im Festkörper ein analoges unsymmetrisches Dimer charakterisiert werden (*Kapitel 4.3.2*).

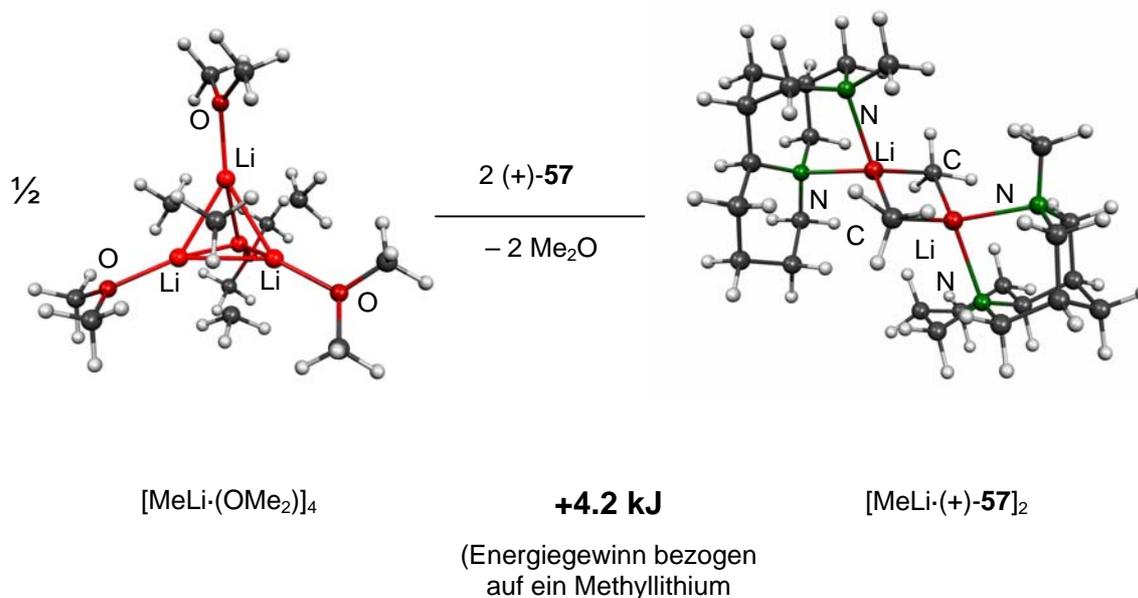
Am energetisch günstigsten erwies sich die Bildung der symmetrischen, dimeren Struktur **56**, bestehend aus zwei Molekülen (–)-Sparteinein und zwei Molekülen Methyllithium (*Schema 94*).



Schema 94: Berechnete Modellverbindungen $[(\text{MeLi})\cdot(\text{OMe}_2)]_4$ (**64**) und $[\text{MeLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]_2$ (**56**); [B3LYP/6-31+G(d)]; *Molekel-Darstellungen*.^[67]

Die Bildung der dimeren Struktur **56** aus dem Tetramer **64** und (–)-Sparteinein bewirkt einen Energiegewinn von 0.8 kJ (pro Molekül Methyllithium). Diese geringe Energie zeigt, dass die Ausbildung einer dimeren Struktur möglich sein sollte. Zusätzlich wird dies durch die Entropie unterstützt (Verhältnis der Teilchen 5:6). Tatsächlich konnte dieser Strukturtyp für Methyllithium im Festkörper charakterisiert werden.

Um einen Eindruck zu gewinnen, wie sich die Energien abhängig von dem Sparteinein-Liganden verhalten, wurde auch die dimere Struktur aus Methyllithium und dem sterisch weniger anspruchsvollen (+)-Sparteinein-Derivat **57** berechnet (*Schema 95*).



Schema 95: Berechnete Modellverbindungen $[(\text{MeLi})\cdot(\text{OMe}_2)]_4$ (**64**) und $[\text{MeLi}\cdot(+)\text{-57}]_2$ (**58**); [B3LYP/6-31+G(d)]; Molekel-Darstellungen.^[67]

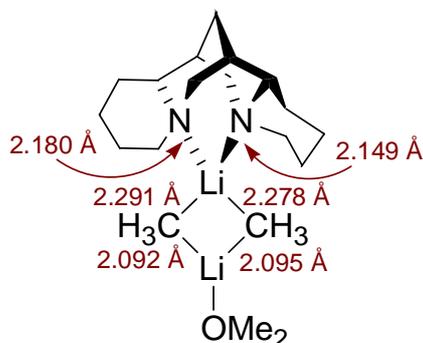
Die Bildung der dimeren Struktur **58** aus dem Tetramer **64** und (+)-**57** bewirkt einen Energiegewinn von 4.2 kJ (pro Molekül Methyllithium) und bestätigen damit die im Kristall gefundene Molekülstruktur von $[\text{MeLi}\cdot(+)\text{-57}]_2$. Die Bildung des dimeren Strukturtyps mit dem „kleineren“ Spartein-Liganden ist energetisch sogar der Struktur $[\text{MeLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]_2$ bevorzugt.

In einem Vergleich der berechneten Modellverbindungen stellen die beiden symmetrischen Dimere **56** und **57** zwar die energetisch günstigsten Aggregate dar, allerdings erwiesen sich teilweise die Energieunterschiede zu den übrigen Modellverbindungen als sehr gering. Dies bedeutet, dass kleinste strukturelle Unterschiede im Sparteingerüst oder am α -Kohlenstoffzentrum einen Einfluss auf das Aggregationsverhalten haben können. Die Festkörperuntersuchungen und quantenchemischen Berechnungen an den Spartein-koordinierten Lithiumorganyleen zeigten, dass eine Verkleinerung des chiralen Liganden [(–)-Sparteinein wurde durch ein kleineres (+)-Sparteinein-Derivat ersetzt] keine Veränderung des Aggregationsgrades bewirkte. Es konnte jedoch ein deutlicher Einfluss sterisch anspruchsvoller Gruppen am α -Kohlenstoffzentrum auf die Molekülstruktur beobachtet werden (*Kapitel 4.3.9*). Wie bereits erläutert wurde, nimmt der

Aggregationsgrad mit dem zunehmenden sterischen Anspruch der Alkyllithiumbase ab.

Die beiden symmetrischen Dimere **56** und **58** geben die in den Festkörperstrukturen gefunden Effekte gut wieder. Auch das Phänomen der Ausbildung kurzer Li-C-Kontakte, ausgehend von dreifach-koodinierten Lithiumzentren, wird in den Berechnungen, wie man an der Modellverbindung **66** und an der berechneten Struktur von $[\text{Me}_2\text{O}\cdot(i\text{-PrLi})_2\cdot(-)\text{-Sparteinein}]$ (Kapitel 4.3.2) erkennen kann, gut reproduziert.

Eine Abhängigkeit der Länge der Li-C-Kontakte von der Koordinationszahl des Lithiumzentrums (vergleiche $[(-)\text{-Sparteinein}\cdot(i\text{-PrLi})_2\cdot\text{OEt}_2]$) konnte in den Berechnungen zu dem unsymmetrischen Dimer **66** reproduziert werden.



Schema 96: Bindungslängen der berechneten Modellverbindung **66**; [B3LYP/6-31+G(d)].

Dreifach-koodinierte Lithiumzentren bilden kürzere Li-C-Kontakte, als Lithiumzentren mit einer Koordinationszahl von vier aus. Dies konnte sowohl in den Festkörperstrukturen von $[(-)\text{-Sparteinein}\cdot(i\text{-PrLi})_2\cdot\text{OEt}_2]$, $[t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]$ und $[(\text{PhLi})_4\cdot\{(-)\text{-Sparteinein}\}_2]$ als auch in Rechnungen zu $[(-)\text{-Sparteinein}\cdot(\text{MeLi})_2\cdot\text{OMe}_2]$ beobachtet werden (Schema 96). Dies zeigt, dass elektronische und nicht sterische Gründe verantwortlich für die Ausbildung unterschiedlicher Bindungslängen in den Festkörperstrukturen dieser Sparteinein-koodinierter Lithiumorganyle sind.

Das „Abknicken“ der *tert*-Butyl-Einheit in der Festkörperstruktur $[t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]$ kann jedoch auf sterische Gründe zurückgeführt werden, da die berechnete analoge Modellverbindung $[\text{MeLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]$ dieses Abknicken nicht aufweist (Abbildung 76).

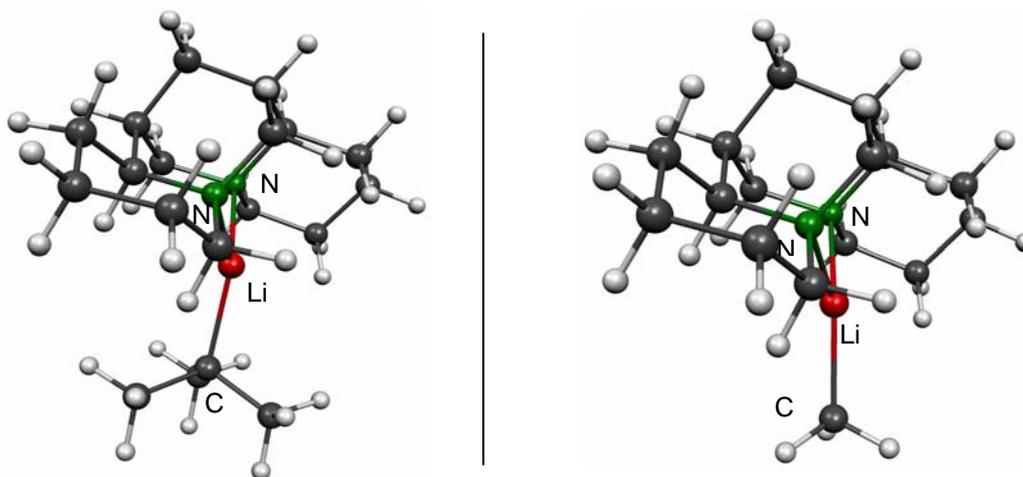


Abbildung 76: Berechnete Modellverbindung [*t*-BuLi·(-)-Sparteine] (links) und [MeLi·(-)-Sparteine] (rechts); [B3LYP/6-31+G(d)]; *Molekel*-Darstellungen.^[67]

5 Zusammenfassung/Summary

5.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur *Synthese* α -heteroatomstabilisierter Lithiumorganyle (Heteroatom = Schwefel, Silicium, Stickstoff), sowie Struktur/Reaktivitätsstudien auf der Basis von *strukturellen Charakterisierungen* dar. Dabei standen verschiedene Methoden zur räumlichen Verknüpfung der α -heteroatomstabilisierten Lithiumorganyle mit einer definierten stereochemischen Information im Mittelpunkt der Forschungsarbeit.

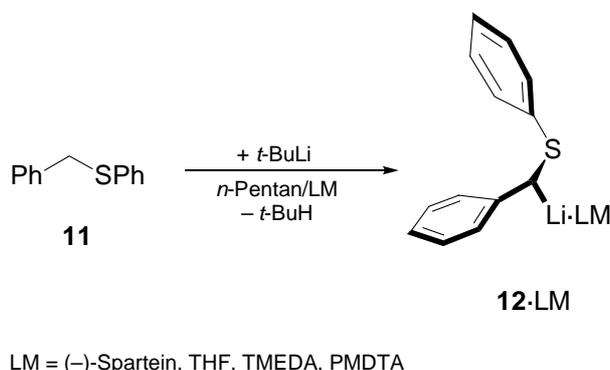
Die Arbeit gliedert sich in die folgenden drei Bereiche:

- Studien zur Struktur, Reaktivität und zu stereochemischen Aspekten von α -(Phenylthio)benzylolithium
- 2-silylsubstituierte *N*-Methylpyrrolidine: Stereochemische Studien zur Darstellung und Reaktivität
- Festkörperstrukturen wichtiger (–)-Sparte-in-kordinierter Deprotonierungsreagenzien auf der Basis einfacher Lithiumorganyle

Studien zur Struktur, Reaktivität und zu stereochemischen Aspekten von α -(Phenylthio)benzylolithium

Am Beispiel von α -(Phenylthio)benzylolithium (**12**) wurde die *intermolekulare Einführung einer stereochemischen Information durch ein chirales Auxiliar* [(–)-Sparte-in] genauer studiert. Aufbauend auf Studien von *T. Toru* und Mitarbeitern, die gezeigt hatten, dass gerade (–)-Sparte-in bei der asymmetrischen Deprotonierung von Benzylphenylsulfid (**11**) keine befriedigende asymmetrische Induktion bewirkt, wurde eine Erklärung für diese mangelnde Stereoselektivität gesucht. Dabei erhoffte man sich, durch Kenntnisse der Festkörperstruktur Rückschlüsse auf die Reaktivität ziehen zu können und Ansatzpunkte für eine Verbesserung der Stereoselektivität zu finden.

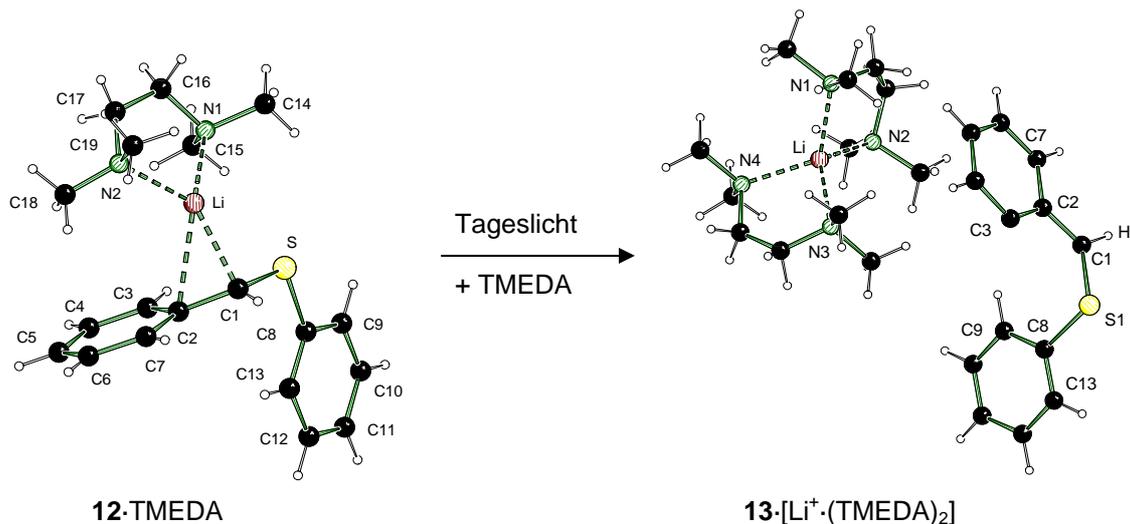
Um ein genaueres Verständnis für diese Metallierungsreaktion entwickeln zu können, standen zunächst Studien zur Deprotonierung von Benzylphenylsulfid (**11**) sowohl in Anwesenheit verschiedener koordinierender achiraler Zusätze [THF, TMEDA, PMDTA], des chiralen Zusatzes (-)-Sparteïn als auch ohne koordinierendes Solvens im Mittelpunkt dieser Arbeit (*Schema 97*).



Schema 97

Bei den Studien zur Deprotonierung von Benzylphenylsulfid (**11**) mit *tert*-Butyllithium in Anwesenheit von **THF** konnten Einkristalle des THF-Addukts **12·3THF** isoliert werden, dessen Molekülstruktur bereits 1991 von *G. Boche* und Mitarbeitern mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse – jedoch mit großen Fehlern behaftet – bestimmt worden war. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, ergab ein anderes Konformer mit einem wesentlich besseren Datensatz, so dass eine erneute Diskussion der Bindungswinkel und –längen sinnvoll erschien. Das „carbanionische“ Zentrum von **12·3THF** zeigte nur eine leicht pyramidale Konfiguration. Ob das metallierte Zentrum pyramidal oder planar ist, kann Konsequenzen auf den stereochemischen Verlauf (Retention oder Inversion) von Reaktionen an diesem Zentrum haben. Aufbauend auf den Beobachtungen eines pyramidalen Kohlenstoffzentrums von *G. Boche* und Mitarbeitern wurden NMR-Studien, quantenchemische Studien und Struktur/Reaktivitäts-Diskussionen durchgeführt. Sowohl die neue Kristallstruktur von **12·3THF** als auch die zwei im Folgenden beschriebenen Kristallstrukturen von lithiertem Benzylphenylsulfid zeigen eher eine nur leicht pyramidalisierte Benzyleinheit, so dass diese in der Literatur äußerst umfangreichen Studien nochmals kritisch betrachtet werden sollten.

Durch das Studium der Metallierung von Benzylphenylsulfid (**11**) mit *tert*-Butyllithium in Anwesenheit des zweizähligen Amins **TMEDA** erhoffte man sich konkrete Hinweise auf die mangelnde asymmetrische Induktion durch das optisch aktive, zweizählige Amin (–)-Sparteïn zu erhalten. Es konnten die Molekülstrukturen sowohl von **12**·TMEDA als auch von der solvens-separierten Benzylolithiumverbindung **13**·[Li⁺·(TMEDA)₂] im Kristall mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (*Schema 98*).

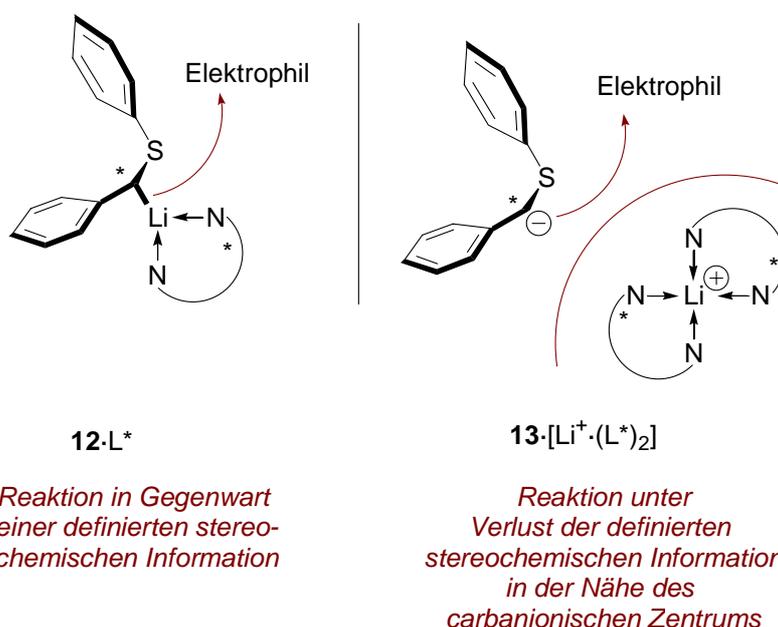


Schema 98: Molekülstruktur von **12**·TMEDA und Ausschnitt aus der fehlgeordneten Molekülstruktur von **13**·[Li⁺·(TMEDA)₂] [Position von H(3) nimmt das fehlgeordnete Kohlenstoffatom C(1) ein] im Kristall.

Die Festkörperstruktur von **12**·TMEDA zeigt ein Li-C-Kontaktpaar (CIP), wobei das „carbanionische“ Zentrum nur leicht pyramidal ausgebildet ist. Die entscheidende Beobachtung bei diesen Studien war, dass Kristalle der hellgelben Verbindung **12**·TMEDA nur unter Ausschluss von Licht erhalten werden konnten. Die dunkelbraune Verbindung **13**·[Li⁺·(TMEDA)₂] beobachtete man dagegen nur in Reaktionsgemischen, die dem Tageslicht ausgesetzt worden waren und sich dabei dunkelbraun gefärbt hatten.

Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht Einkristalle von α -(Phenylthio)-benzylolithium (**12**) koordiniert mit (–)-Sparteïn zu züchten. Die Verbindung **12**·(–)-Sparteïn verhielt sich analog zu **12**·TMEDA. Es war ebenfalls eine Verfärbung unter Lichteinfluss zu beobachten. Dieses Verhalten warf nun die Frage auf, ob ein

solvens-separiertes Ionenpaar (SSIP) bei den entsprechenden Reaktionen als die reaktive Spezies in größerer Menge vorlag. Die schlechte Stereoselektivität in Gegenwart von (–)-Sparteïn könnte dann dadurch begründet sein, dass die Stereoinformation des koordinierenden Amins nicht in unmittelbarer Nähe des reaktiven „carbanionischen“ Zentrums zu finden ist. Nur in Reaktionen mit Lithiumverbindungen, die ein Kontaktionenpaar ausbilden, sollte eine Stereoinformation am Liganden einen Einfluss auf den stereochemischen Verlauf haben (*Schema 99*).



Schema 99: Reaktion mit Elektrophilen des a) Kontaktionenpaars (CIP) mit koordiniertem chiralen Liganden (links) und b) des solvens-separierten Ionenpaars ohne Kontakt zum chiralen Liganden (rechts).

Durch umfangreiche Abfangexperimente der Benzylolithiumverbindung **12**·(–)-Sparteïn mit Benzophenon wurde der Einfluss von Tageslicht auf die Stereoselektivität untersucht. Dabei konnte ein photoinduzierter Ablöseprozess des Metallkomplexfragmentes vom „carbanionischen“ Zentrum vor den Umsetzungen mit Elektrophilen (analog zu den beobachteten Vorgängen bei der Metallierung von **11** in Anwesenheit von TMEDA) nicht als Grund für die schlechten Stereoselektivitäten bestätigt werden.

Bei analogen Lithierungen von **11** in Gegenwart des Liganden PMDTA wurde ebenfalls ein Farbwechsel von hellgelb nach dunkelbraun beobachtet. Hierbei konnte das primär gebildete Lithiumalkyl kristallographisch nicht charakterisiert werden. Jedoch wurde eine Zersetzungsreaktion der Benzylolithiumverbindung **12**·PMDTA zu PMDTA-koordiniertem Lithiumthiophenolat (**14**·PMDTA) beobachtet, dessen Festkörperstruktur mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (*Abbildung 77*).

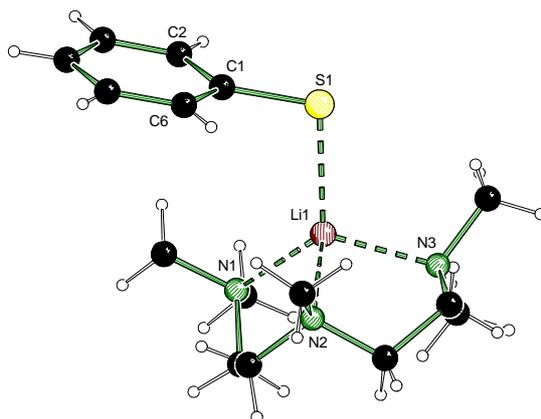
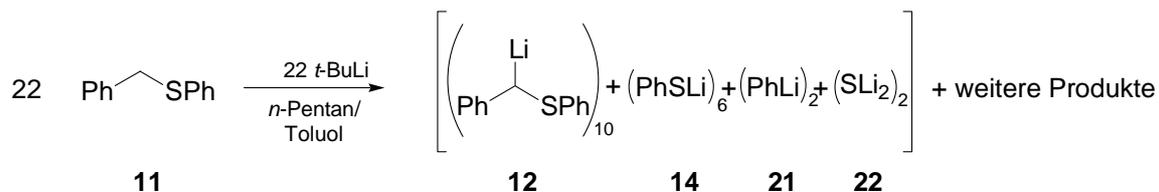


Abbildung 77: Molekülstruktur von **14**·PMDTA im Kristall.

Lithiumthiophenolat-PMDTA (**14**·PMDTA) stellt die erste monomere Molekülstruktur im Festkörper eines unsubstituierten Lithiumthiophenolats dar. Bislang war es nur möglich, Einkristalle von sterisch anspruchsvollen organylsubstituierten Lithiumchalcogenaten zu erhalten. Dadurch allgemein die Auffassung in der Literatur zu finden, dass „einfache“ Systeme wie **14**·PMDTA nicht monomer vorliegen sollten.

Nähere Erläuterungen zu dem Zersetzungsprozess der Benzylolithiumverbindung **12** lieferten Studien zur Metallierung von Benzylphenylsulfid **ohne Zusatz eines koordinierenden Solvens**. Dabei konnten die Zersetzungsprodukte Lithiumthiophenolat (**14**), Phenyllithium (**21**), Lithiumsulfid (**22**), neben dem Metallierungsprodukt α -(Phenylthio)benzylolithium (**12**) gemeinsam in einer Festkörperstruktur charakterisiert werden.



Schema 100

Diese äußerst komplexe Festkörperstruktur enthielt viele interessante Aspekte, wobei im Folgenden nur die wichtigsten aufgezählt werden:

- Bildung eines Aggregates aus vier verschiedenen Anionen und Lithium-Kationen
- Erstmalige Bildung eines Lithium-Diaryl-Komplexes mit zwei unterschiedlichen aromatischen Verbindungen
- Vorliegen von Lithiumsulfid neben verschiedenen Lithiumorganylen

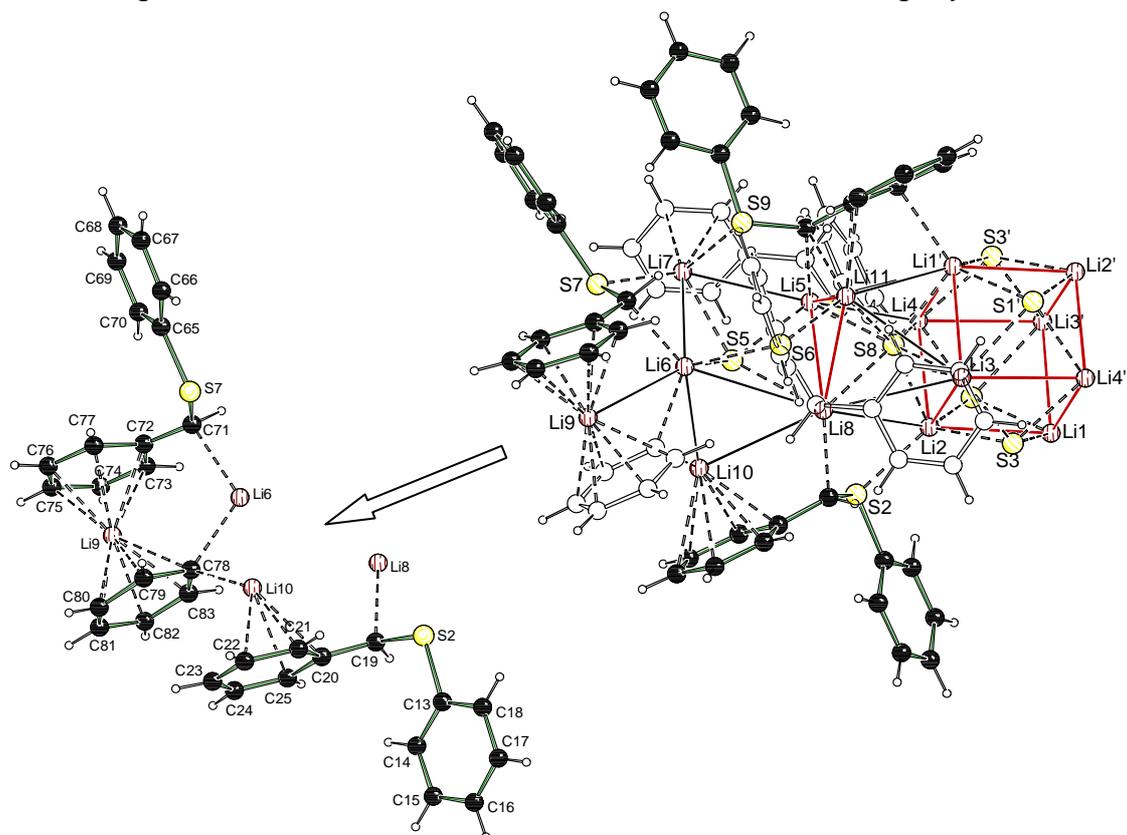
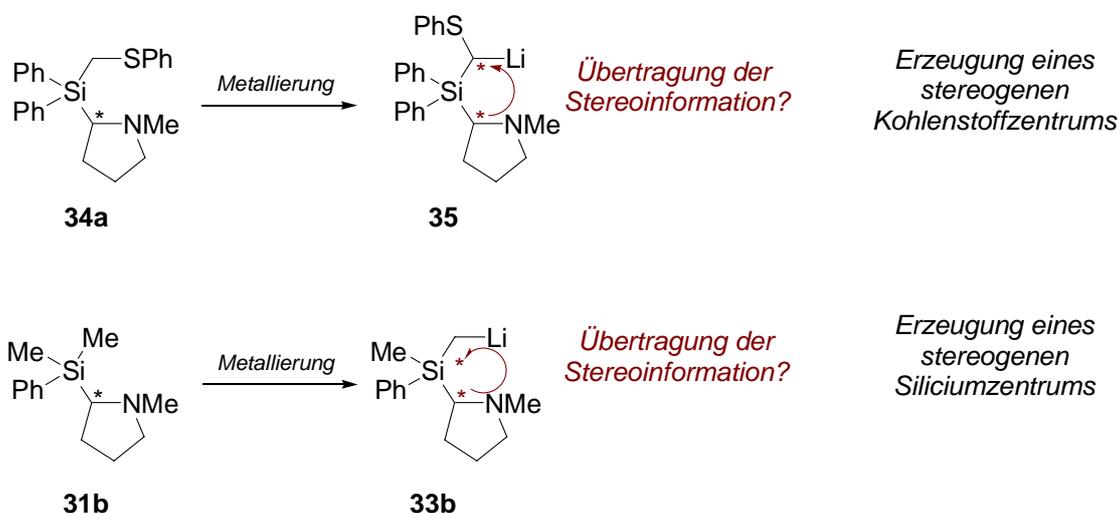


Abbildung 78: Molekülstruktur von [12, 14, 21, 22] im Kristall; Ausschnitt aus der Festkörperstruktur mit dem Lithium-Diaryl-Komplex (links), asymmetrische Einheit ohne Thiophenolat-Anionen (rechts).

Alle im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten α -(Phenylthio)benzylolithiumverbindungen besitzen am „carbanionischen“ Zentrum eine nur leicht pyramidale Anordnung der Substituenten und entsprechen damit nicht dem Bild, welches allgemein in der Literatur über dieses System zu finden ist, von einer deutlichen Pyramidalisierung mit den entsprechenden stereochemischen Konsequenzen. Sowohl für die Lithiumverbindung **12**·PMDTA, als auch auch für **12** ohne koordinierendes Solvens konnte eine Zersetzungsreaktion beobachtet werden. Die charakterisierten Produkte zeigen das Vorliegen von Carbenen im Laufe dieses Prozesses. Ein Vorschlag für den Ablauf dieser Reaktion ist eine photochemische Anregung der entsprechenden Lithiumalkyle kombiniert mit einer Spinumkehr durch Intersystem-Crossing unter Bildung der entsprechenden Triplett-Carbene.

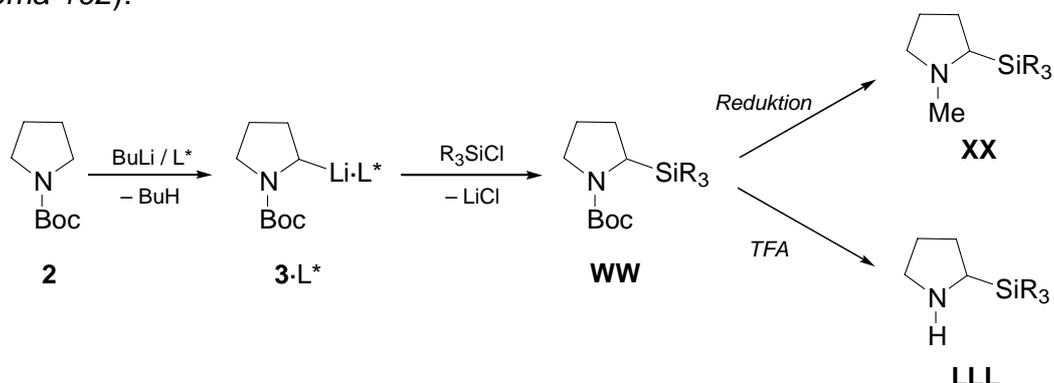
2-Silylsubstituierte *N*-Methylpyrrolidine: Stereochemische Studien zur Darstellung und Reaktivität

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung einer definierten stereochemischen Information an einem metallierten Kohlenstoffzentrum besteht in der *intramolekularen Übertragung* einer fixierten Stereoinformation. Dies wurde am Beispiel von (Aminomethyl)silanen des Typs *rac*-**31b** und **34a** untersucht. Im Mittelpunkt standen Studien zur Übertragung der Stereoinformation von dem bestehenden auf das neu generierte lithiierte Stereozentrum innerhalb eines „starrten Systems“, das durch intramolekulare Koordination des Lithiumzentrums gebildet wurde (*Schema 101*).



Schema 101

Aufbauend auf Studien von *P. Beak* und Mitarbeitern zu 2-substituierten Pyrrolidinen wurde folgender Syntheseweg zu den (Aminomethyl)silanen **XX** und **LLL** gewählt (*Schema 102*):



Schema 102

Durch Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin in Anwesenheit des chiralen Liganden (–)-Sparteïn und anschließender Reduktion der Schutzgruppe wurde *N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] in enantiomerenangereicherter Form synthetisiert. Eine Isolierung der *enantiomerenreinen Verbindung* (*S*)-**31a**, sowie eine Zuordnung der absoluten Konfiguration konnte durch eine weitere Enantiomerenanreicherung mit (*R*)-(–)-Mandelsäure erreicht werden. Auf diese Weise wurden die „Ausgangssubstanzen“ (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) und (*S*)-**31a** (e. r. ≥ 99:1) dargestellt (*Abbildung 79*). Die racemischen Verbindungen *rac*-**31a** und *rac*-**31b** erhielt man durch Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin in Gegenwart von TMEDA anstelle von (–)-Sparteïn.

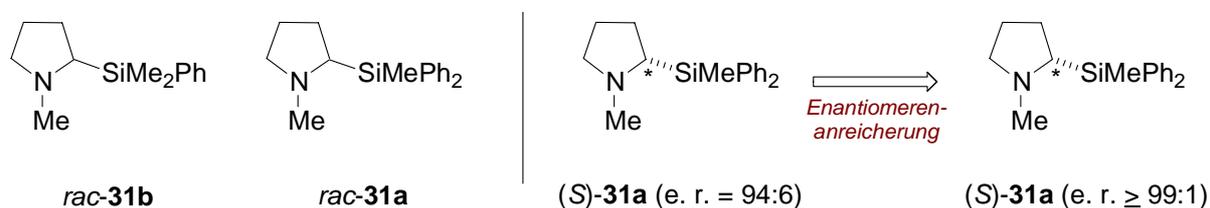
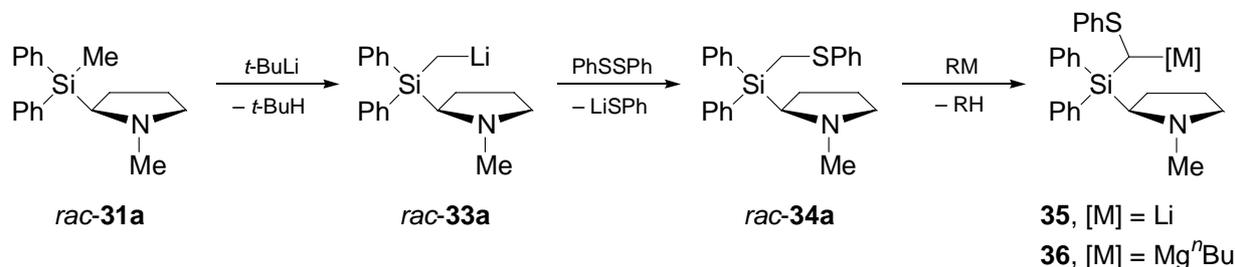


Abbildung 79

Anhand des Silans *N*-Methyl-2-(methyl-diphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) wurden Studien zur *intramolekularen Einführung* einer definierten stereochemischen Information an einer metallierten schwefelsubstituierten Methyleneinheit durchgeführt (*Schema 103*).



Schema 103

Der Aufbau der Schwefelverbindung *rac*-**34a** erfolgte durch Metallierung des 2-silylsubstituierten *N*-Methylpyrrolidins *rac*-**31a** und anschließender Umsetzung der Lithiumverbindung *rac*-**33a** mit Diphenyldisulfid. Zunächst wurde die Metallierung von *N*-Methylpyrrolidins *rac*-**31a** eingehend studiert, wobei von dem THF- und dem TMEDA-substituierten Addukten [*rac*-**33a**·THF]₂ und *rac*-**33a**·TMEDA] die Festkörperstrukturen mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnten (*Abbildung 80*).

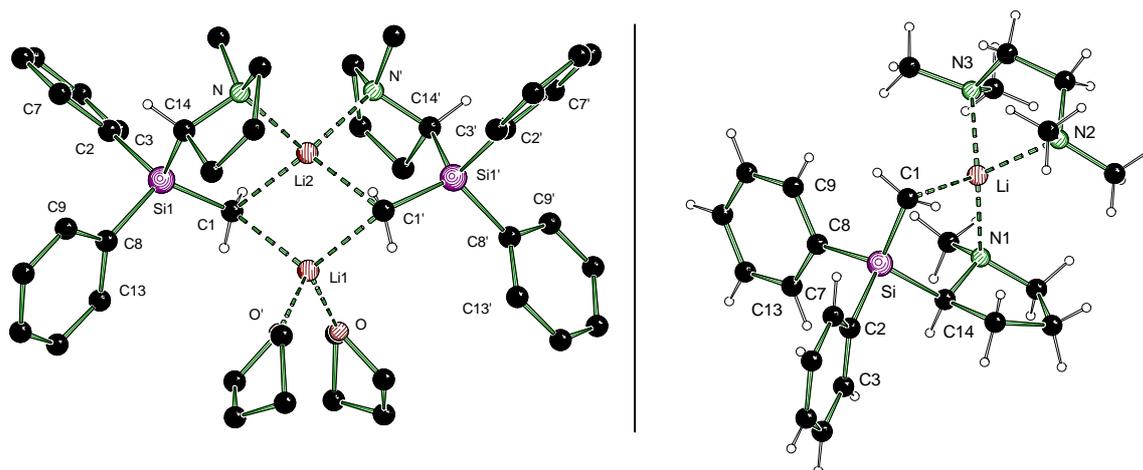


Abbildung 80: Ausschnitt aus der fehlgeordneten Molekülstruktur der dimeren Verbindung [*rac*-**33a**·THF]₂ (links, Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen) und der monomeren Verbindung *rac*-**33a**·TMEDA (rechts) im Kristall.

Die Deprotonierung der Schwefelverbindung *rac*-**34a** wurde zunächst mit *tert*-Butyllithium durchgeführt, wobei von der Lithiumverbindung **[35]₂** Einkristalle erhalten und die Molekülstruktur im Festkörper mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (*Abbildung 81*). Für das Dimer **[35]₂** wurde eine Fehlordnung beobachtet, die das Resultat des Vorliegens beider Diastereomere im Kristall ist. Dadurch lässt sich die relative Konfiguration nicht zuordnen. Bei einer analogen Metallierung von *rac*-**34a** mit *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium konnte das erhaltene Produkt **36** nicht in kristalliner Form isoliert werden. Allerdings bestätigten nachfolgende Abfangreaktionen mit Tributylchlorstannan eine erfolgreiche Metallierung. Die Diastereomerenverhältnisse betragen 41:59 für die Umsetzung der Lithiumverbindung **35** mit Tributylchlorstannan und 56:44 für die analoge Reaktion mit der Magnesiumverbindung **36**.

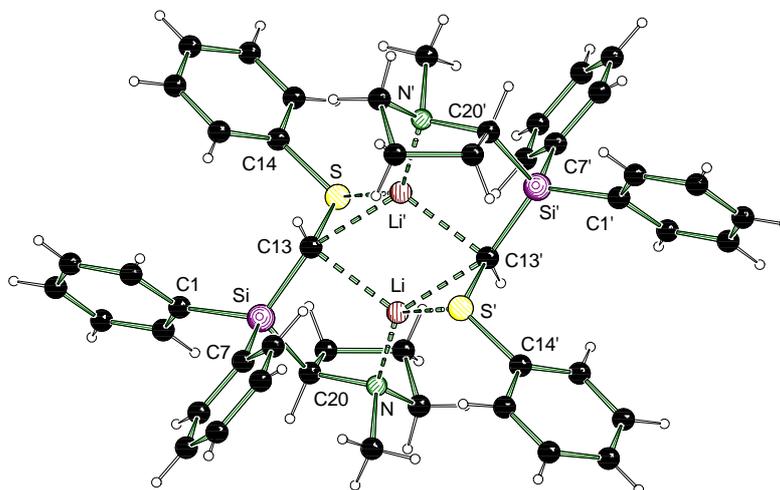
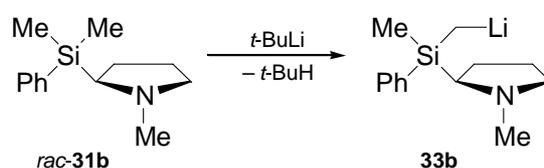


Abbildung 81: Ausschnitt aus der fehlgeordneten Molekülstruktur der Verbindung **[35]₂** im Kristall.

Als zweites wurde im Rahmen dieser Studien die Metallierung von *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) untersucht, da sich mit diesem System erstmals die Möglichkeit anbot, ein **stereogenes Siliciumzentrum** durch eine Deprotonierungsreaktion aufzubauen. Durch Abstraktion eines Protons von einer der beiden diastereotopen Methylgruppen kann das zentrale Siliciumatom in ein stereogenes Zentrum umgewandelt werden (*Schema 104*).



Schema 104

Entscheidend für das Diastereomerenverhältnis ist hierbei der Schritt der Deprotonierung. Daher wurde dieser zunächst eingehend untersucht, wobei z. B. Einkristalle der Verbindung $[33b\cdot THF]_2$ isoliert werden konnten. Die Festkörperstruktur von $[33b\cdot THF]_2$ ist in *Abbildung 82* dargestellt. Durch eine beobachtete Fehlordnung, die das Resultat des Vorliegens beider Diastereomere im Kristall ist, konnte eine Zuordnung der relativen Konfigurationen nicht getroffen werden. Aufgrund des Vorliegens jeweils zweier diastereomeren Verbindungen, die sich in der Konfiguration am stereogenen Kohlenstoffzentrum C(9) unterscheiden, konnte in anschließenden Abfangexperimenten auch keine nennenswerte Diastereomerenanreicherung, weder in unpolaren noch in polaren Lösungsmitteln, verzeichnet werden.

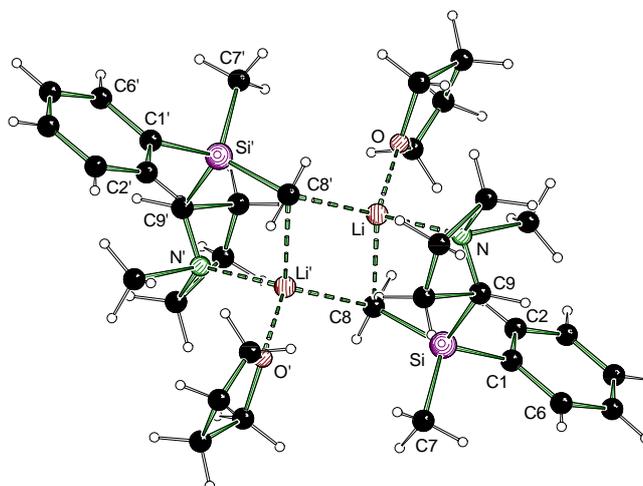
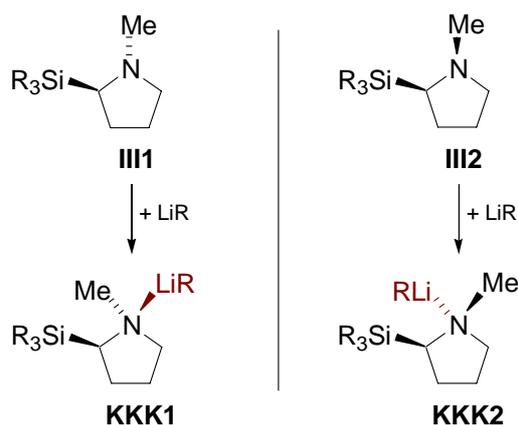


Abbildung 82: Ausschnitt aus der fehlgeordneten Molekülstruktur der Verbindung $[33b\cdot THF]_2$ im Kristall.

Durch diese Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass der Schritt der Deprotonierung und dabei im Speziellen die Vorkoordination der Alkylolithiumbase am Stickstoffzentrum entscheidend für den stereoselektiven Verlauf der Metallierungsreaktion ist. Erste orientierende quantenchemische Studien im Arbeitskreis haben zusätzlich gezeigt, dass der energetische Unterschied der Modellverbindungen **KKK1** und **KKK2**, resultierend aus einer unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Alkylolithiumbase nach einer Vorkoordination am Stickstoffzentrum, sehr gering ist und somit zu schlechten Diastereomerenverhältnissen führen kann (*Schema 105*). Die häufig beobachteten Fehlordnungen im Kristall unterstreichen dieses Ergebnis.



Schema 105: Vorkoordination der Alkylolithiumbase am Stickstoffzentrum vor der Deprotonierung (R = Organyl).

Eine wichtige Möglichkeit, den Energieunterschied zu erhöhen und damit einen entscheidenden Einfluss auf das Diastereomerenverhältnis zu nehmen, besteht in der Erhöhung des sterischen Anspruchs des organischen Restes am Stickstoffzentrum und sollte ein Ansatzpunkt für zukünftige Studien sein.

Festkörperstrukturen wichtiger (–)-Sparte-in-kordinierter Deprotonierungsreagenzien auf der Basis einfacher Lithiumorganyle

Die entscheidenden Reagenzien zum Aufbau „optisch aktiver Carbanionen“ sind Kombinationen aus (–)-Sparte-in und verschiedenen Alkylolithiumbasen. Den dritten Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die strukturelle Charakterisierung eben dieser (–)-Sparte-in-kordinierter Alkyl- und auch Aryllithiumverbindungen im Festkörper. Die Reaktivität von Lithiumorganylen steht oft in einem engen Zusammenhang mit der Struktur, so dass versucht wurde, durch Interpretation der Festkörperstrukturen eine Erklärung für die unterschiedlichen Reaktivitäten der verschiedenen (–)-Sparte-in-kordinierten Alkyl- und Aryllithiumbasen zu finden.

Im Rahmen der Arbeiten zur Darstellung von enantiomerenangereicherterem α -Lithio-*N*-methylpyrrolidin konnte die erste (–)-Sparte-in-kordinierte Alkylolithiumbase im Festkörper charakterisiert werden. Es handelte sich dabei um die monomere Molekülstruktur von [***t*-BuLi-(–)-Sparte-in**] im Kristall (*Abbildung 83*).

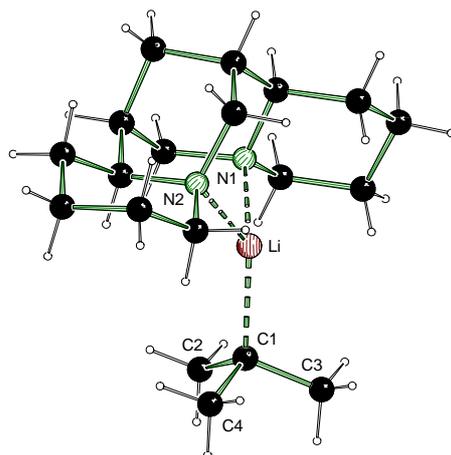


Abbildung 83: Molekülstruktur von [*t*-BuLi(-)-Sparteine] im Kristall.

Diese monomere Festkörperstruktur stellte einen, für einfache Lithiumalkyle bislang unbekanntem und außergewöhnlichen, Strukturtyp dar. Monomere Alkylolithiumderivate wurden zwar bereits in Lösung nachgewiesen und in quantenchemischen Studien zu Deprotonierungsreaktionen als die reaktive Spezies postuliert, sie konnten jedoch bisher nicht im Festkörper charakterisiert werden. Auffällig in dieser Struktur sind der kurze Li-C-Kontakt [2.114(4) Å] und die kurzen Li-N-Kontakte [2.062(3) Å] ausgehend von dem dreifach-koordinierten Lithiumzentrum.

Die Verbindung [*t*-BuLi(-)-Sparteine] war aufgrund des monomeren Strukturtyps und der guten Qualität besonders interessant für eine Analyse der Bindungsverhältnisse der Li-C- und Li-N-Kontakte. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis um *D. Stalke* (Universität Würzburg) wurden dazu Einkristalle der Verbindung [*t*-BuLi(-)-Sparteine] einer experimentellen Elektronendichtebestimmung unterzogen. Eine topologische Analyse im Anschluss an eine Multipol Verfeinerung erlaubte die Klassifizierung der Li-C- und Li-N-Kontakte als eindeutig ionische Bindungen mit einem geringfügigen kovalenten Anteil.

Ein Wechsel zu der Alkylolithiumbase *iso*-Propyllithium zeigte einen klaren Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch des Lithiumalkyls und dem Aggregationsgrad. (-)-Sparteine koordiniertes *iso*-Propyllithium kristallisierte in Gegenwart von Diethylether als unsymmetrisches Dimer aus. Damit stellt **[Et₂O·(*i*-PrLi)₂(-)-Sparteine]** die erste unsymmetrische Alkylolithiumverbindung einer einfachen Lithiumalkylbase im Festkörper dar (*Abbildung 84*). Charakteristisch sind auch in dieser Struktur die kurzen Li-C-Abstände des dreifach-koordinierten

Lithiumzentrum Li(2) [2.135(6) und 2.140(6) Å] im Vergleich zu dem vierfach-kordinierten Lithiumzentrum Li(1) [2.300(5) und 2.302(5) Å].

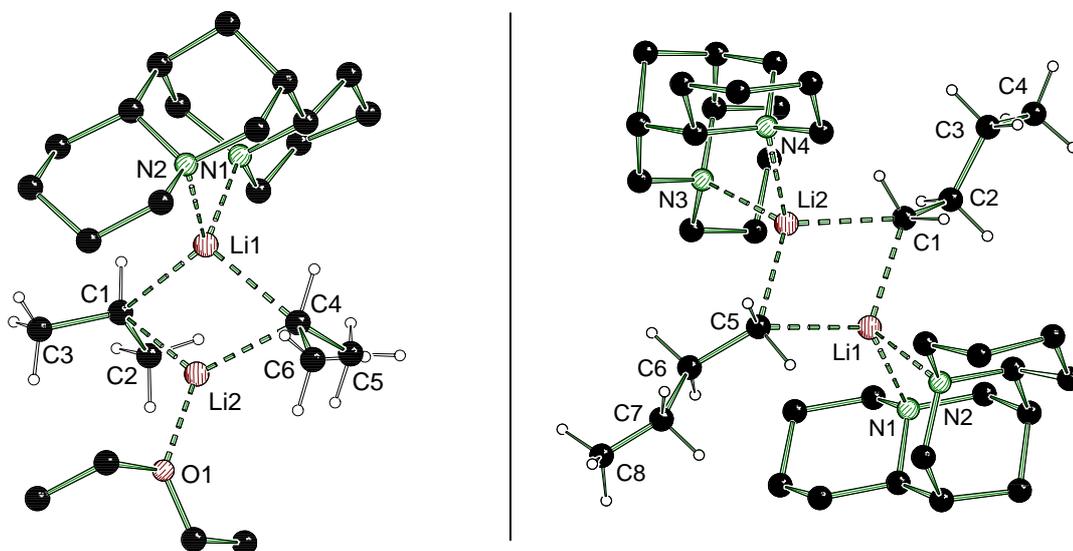


Abbildung 84: Molekülstruktur von $[\text{Et}_2\text{O} \cdot (i\text{-PrLi})_2 \cdot (-)\text{-Sparteine}]$ (links) und $[\textit{n}\text{-BuLi} \cdot (-)\text{-Sparteine}]_2$ im Kristall (rechts).

Während die Kombination aus $(-)\text{-Sparteine}$ und *iso*-Propyllithium in Diethylether erfolgreich zur asymmetrischen Deprotonierung eingesetzt werden kann, ist die Reaktivität des Deprotonierungsreagenzes ***n*-Butyllithium/ $(-)\text{-Sparteine}$** so gering, dass z. B. bei der Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin kein Reaktionsumsatz beobachtet werden konnte. Durch eine Analyse der Festkörperstruktur erhoffte man sich eine Erklärung für die mangelnde Reaktivität zu erhalten. *n*-Butyllithium in Kombination mit $(-)\text{-Sparteine}$ kristallisierte, auch in Anwesenheit von Diethylether, als symmetrisches Dimer $[\textit{n}\text{-BuLi} \cdot (-)\text{-Sparteine}]_2$ aus (Abbildung 84). Neben der geringeren Basizität ist wohl die sterische Abschirmung der Lithiumzentren durch die $(-)\text{-Sparteine}$ -Liganden für die geringe Reaktivität, im Vergleich zu den Alkylolithiumbasen *sec*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium bzw. *iso*-Propyllithium, verantwortlich.

Eine weitere Verkleinerung des sterischen Anspruchs der Alkylolithiumbase führte zu der Kombination aus **Methyllithium** und **$(-)\text{-Sparteine}$** . Generell ist Methyllithium eher für die Ausbildung höher koordinierter Aggregate wie Tetraeder oder polymerer Strukturen bekannt. Umso erstaunlicher war daher, dass in Anwesenheit von

(-)-Sparteinein erstmals die Bildung einer dimeren Festkörperstruktur von Methyllithium beobachtet werden konnte (*Abbildung 85*).

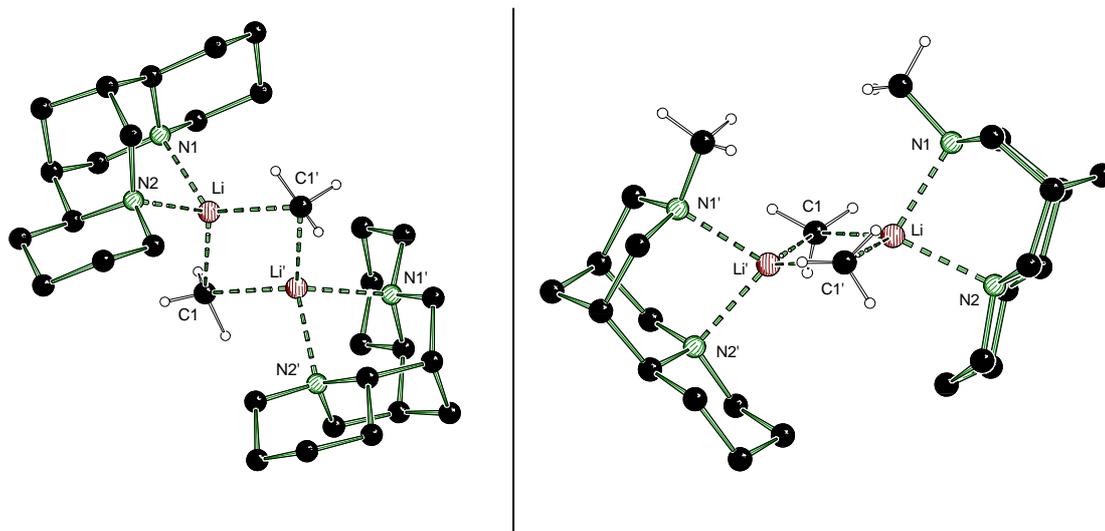


Abbildung 85: Molekülstruktur von $[\text{MeLi}(-)\text{-Sparteinein}]_2$ (links) und $[\text{MeLi}(+)\text{-57}]_2$ (rechts) im Kristall; Wasserstoffatome für eine bessere Übersicht weggelassen.

Methyllithium bildet mit (-)-Sparteinein im Festkörper analog zu $[\textit{n}\text{-BuLi}(-)\text{-Sparteinein}]_2$ ein symmetrisches Dimer aus. Parallel durchgeführte Arbeiten von *M. Håkansson* und Mitarbeitern führten zu der gleichen Molekülstruktur, wobei diese das zentrale Kohlenstoffatom des Methyllithiums nicht anisotrop verfeinern konnten. Dieses Problem führten sie auf die schlechte Qualität und die geringe Größe der Kristalle zurück. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es Kristalle von sehr guter Qualität und ausreichender Größe zu züchten (*Kapitel 4.3.4*).

In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis um *P. O'Brien* (University of York) wurde der sterische Einfluss des Sparteinein-Gerüsts auf den Aggregationsgrad untersucht. Methyllithium in Kombination mit dem „kleineren“ (+)-Sparteinein-Derivat (+)-**57** kristallisierte ebenfalls als symmetrisches Dimer aus. Dieses (+)-Sparteinein-Derivat (+)-**57** mit einer geringeren sterischen Überfrachtung bewirkt somit keine Veränderung des Aggregationsverhaltens im Vergleich zu (-)-Sparteinein. Ein sterischer Einfluss des Sparteinein-Liganden auf den Aggregationsgrad konnte somit nicht beobachtet werden.

Als letztes wurde noch die Änderung des Aggregationsgrades bei einem Wechsel von einer Alkylolithiumbasen zu der Aryllithiumbase **Phenyllithium** studiert. Phenyllithium in Kombination mit (–)-Sparteinein kristallisierte sowohl als Leiterstruktur, eine für Lithiumorganyle eher seltener Strukturtyp, als auch als Dimer, wobei der Aggregationsgrad durch die Stöchiometrie gesteuert werden konnte. Charakteristisch für die Leiterstruktur sind die sehr kurzen Li-C-Kontakte, die von den dreifach-koodinierten Lithiumzentren Li(2) und Li(2') [2.094(5) und 2.154(6) Å, im Vergleich zu den Li(1)-C-Abständen: 2.321(6) und 2.335(5) Å] ausgehen. Das Verhältnis von (–)-Sparteinein zu Phenyllithium beträgt 1:2. Parallel durchgeführte Arbeiten von *M. Håkansson* und Mitarbeitern führten zu der gleichen Molekülstruktur.

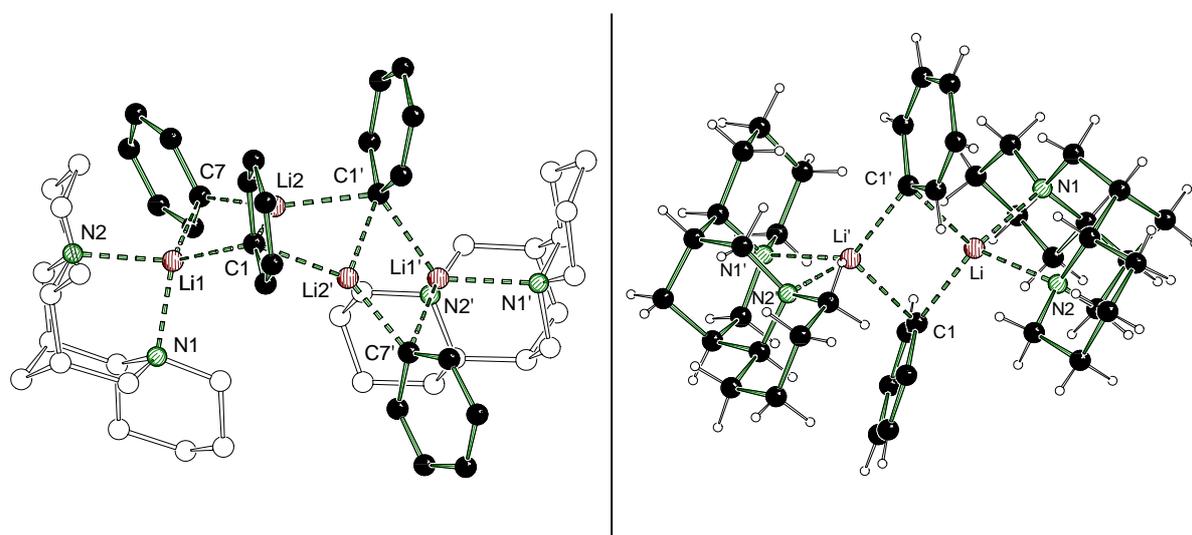


Abbildung 86: Molekülstruktur von $[(\text{PhLi})_4 \cdot \{(-)\text{-Sparteinein}\}_2]$ (links, Wasserstoffatome für eine bessere Übersicht weggelassen) und $[\text{PhLi} \cdot (-)\text{-Sparteinein}]_2$ (rechts) im Kristall.

Wenn die Reaktionslösung einen Überschuss an (–)-Sparteinein enthielt, konnten Kristalle isoliert werden, die eine dimere Molekülstruktur aus Phenyllithium und (–)-Sparteinein zeigten. Die Festkörperstruktur ist analog zu den zuvor beobachteten dimeren Strukturen von $[n\text{-BuLi} \cdot (-)\text{-Sparteinein}]_2$ und $[\text{MeLi} \cdot (-)\text{-Sparteinein}]_2$ und wurde von *M. Håkansson* und Mitarbeitern bei ihren Studien zu (–)-Sparteinein-koodinierten Organolithiumbasen bislang nicht beobachtet.

Eine **vergleichende Darstellung** der Festkörperstrukturen von (–)-Sparteinkoordinierten Organolithiumverbindungen zeigt einen klaren Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch der Alkyl- bzw. Aryllithiumbase und dem Aggregationsgrad. Je größer der sterische Anspruch der Alkylithiumbase ist, desto kleiner ist der Aggregationsgrad (*Abbildung 87*). Eine gezielte Abnahme des Aggregationsgrades kann also durch eine Erhöhung des sterischen Anspruches der Organolithiumbase erreicht werden, so dass man durch den Einsatz der sterisch anspruchsvollen Alkylithiumbase *tert*-Butyllithium sogar die erste monomere Festkörperstruktur einer Butyllithiumverbindung erhalten konnte.

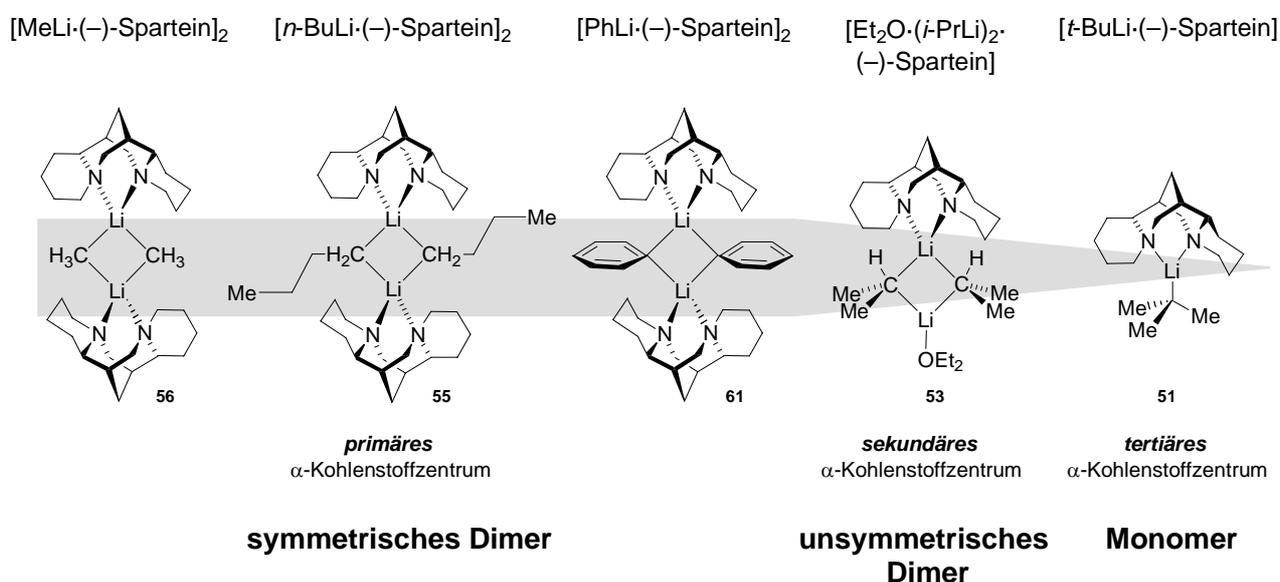


Abbildung 87: Sterischer Einfluß der Alkylithiumbase auf den Aggregationsgrad.

Quantenchemische Studien zu (–)-Sparteinkoordiniertem Methyllithium zeigen, dass thermodynamische Effekte (günstigste Anordnung der Ladungen) zu der, im Festkörper gefundenen, dimeren Struktur führen. Erst durch sterische Überfrachtung des Lithiumalkyls (*tert*-Butyllithium) erreicht man die Ausbildung eines Monomers. Die für $[\textit{t}\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]$ sowohl im Kristall als auch in den quantenchemischen Berechnungen beobachtete starke Abwinkelung des Liganden ist nicht auf elektronische, sondern auf sterische Effekte zurückzuführen. Für die Modellverbindung $[\text{MeLi}\cdot(-)\text{-Sparteinein}]$ wird eine deutlich geringere Abwinkelung beobachtet (*Abbildung 88*).

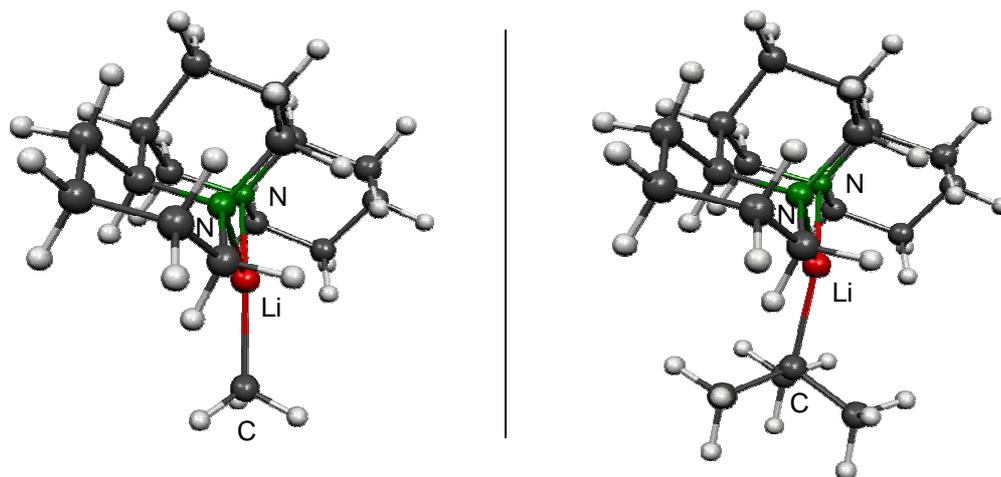


Abbildung 88: Berechnete Struktur von [MeLi·(-)-Sparteine] (links) und [*t*-BuLi·(-)-Sparteine] (rechts) [B3LYP/6-31+G(d)].

Die vorliegende Arbeit gibt durch die Charakterisierung synthetisch wichtiger Lithiumalkyl-Reagenzien im Festkörper einen Einblick in die Molekülstrukturen bzw. die Effekte, die die Ausbildung dieser Strukturen bewirken. Gleichzeitig lassen sich die beobachteten Molekülstrukturen durch quantenchemische Berechnungen gut beschreiben. Die Kombination aus diesen gewonnenen Erkenntnisse bilden die Basis für zukünftige Studien über den Ablauf von Reaktionen mit diesen wichtigen Lithiumalkylen.

5.2 Summary

This work presents new synthesis of α -heteroatom stabilized organolithiums (heteroatom = sulfur, silicon, nitrogen) and examines structure and reactivity on the basis of solid-state structures. The main topic was the combination of α -heteroatom stabilized organolithiums with a definite stereochemical information.

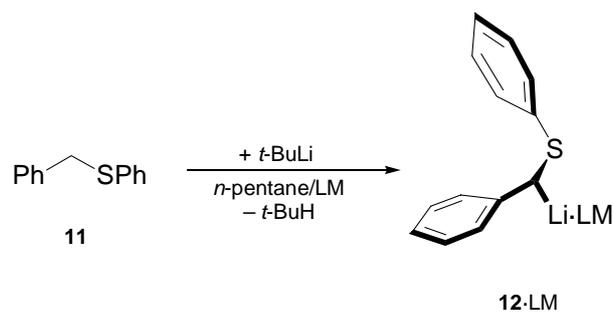
The thesis consists of three parts:

- Studies on the structure, reactivity and stereochemistry of α -lithiobenzyl phenyl sulfide
- 2-silylated *N*-methylpyrrolidines: stereochemical studies concerning synthesis and reactivity
- Crystal structures of important (–)-sparteine-coordinated organolithium deprotonation reagents

Studies on structure, reactivity and stereochemical aspects of α -lithiobenzyl phenyl sulfide

α -Lithiated benzyl phenyl sulfide has been investigated for the possibility of *intermolecular* introduction of stereochemical information by a chiral auxiliary such as (–)-sparteine. Studies of *T. Toru* and coworkers showed that the presence of (–)-sparteine does not lead to substantial asymmetric induction during the synthesis of α -lithiobenzyl phenyl sulfide (**12**). Knowledge of the crystal structures may help to find an explanation for this lack of stereoselectivity and suggest ways of improving it.

To develop a better understanding of the processes involved in the metalation reaction, the lithiation of benzyl phenyl sulfide was performed in the presence of several achiral coordinating substances [THF, TMEDA, PMDETA], the chiral auxiliary (–)-sparteine and without a coordinating solvent (*Scheme 106*).



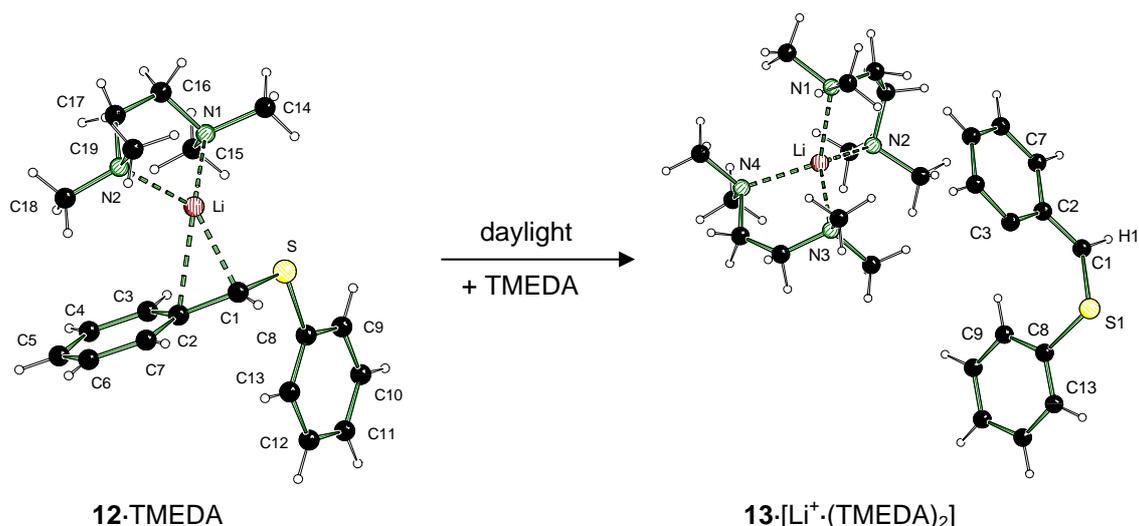
LM = (-)-sparteine, THF, TMEDA, PMDETA

Scheme 106

The THF-adduct **12·3THF** was isolated after metalation of **11** with *tert*-butyllithium in the presence of THF, whose crystal structure had already been determined by the (sadly flawed) work of *G. Boche* and coworkers in 1991. Our new single-crystal x-ray diffraction analysis specified another conformer with considerably better quality data, so a new discussion concerning the bond lengths and angles seems to be called for. The conformation of the “carbanionic” centre is only weakly pyramidal – important, as the geometry around the metalated carbon (pyramidal or planar) may have consequences on the reaction stereochemistry (retention or inversion) at this centre.

In addition to x-ray data, *G. Boche* and coworkers carried out several NMR and quantum chemical studies and discussions of structure and reactivity. The new crystal structure of **12·3THF** as well as both crystal structures of the benzyllithium compound (**12·TMEDA** and **12**) described later display only a weakly pyramidal environment at the “carbanionic” centre, so the studies described in the literature should be approached with caution.

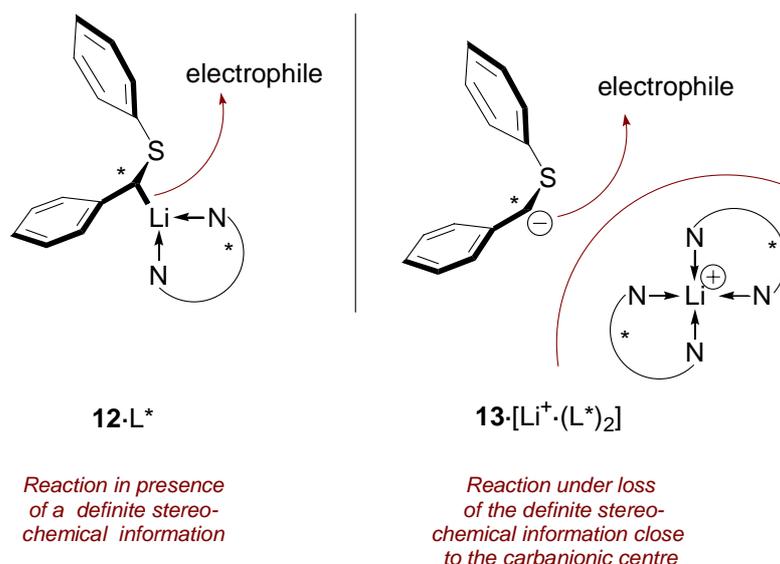
Studying the metalation of benzyl phenyl sulfide (**11**) with *tert*-butyllithium in the presence of **TMEDA** should help to find an explanation for the low asymmetric induction of the “similar” chiral amine (-)-sparteine. The crystal structures of **12·TMEDA** and of the solvent-separated ion pair **13**·[Li⁺·(TMEDA)₂] were determined by single-crystal x-ray diffraction analysis (*Scheme 107*).



Scheme 107: Molecular structures of the compounds **12·TMEDA** und **13·[Li⁺·(TMEDA)₂]** in the crystal.

The crystal structure of **12·TMEDA** shows a Li-C contact-ion pair (CIP) with a weakly pyramidal environment at the “carbanionic” centre. The pale yellow compound **12·TMEDA** could only be formed in the absence of light, in contrast to the dark brown compound **13·[Li⁺·(TMEDA)₂]** which could only be obtained in the presence of daylight.

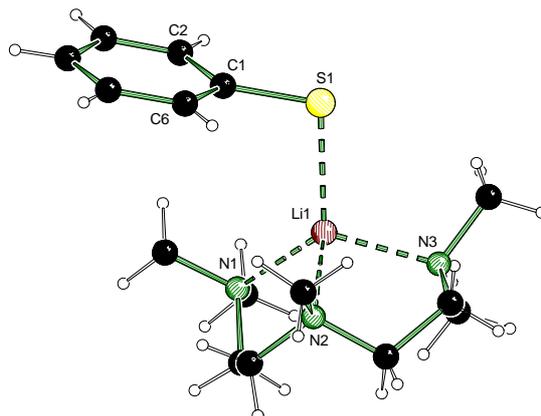
Despite considerable effort, single crystals of the benzyllithium compound **12·(-)-sparteine** could not be obtained; however, **12·(-)-sparteine** generally seemed to display chemical behaviour analogous to **12·TMEDA**, and discolouring of it in daylight was also observed. This observation leads to the question of whether the low stereoselectivity may be caused by the formation of a solvent-separated ion pair (SSIP) as the reactive species. The low stereoselectivity in the presence of (-)-sparteine may result from formation of the SSIP in significant quantities, so that the stereochemical information of the coordinating chiral amine is not close to reactive “carbanionic” centre. The stereochemical information of the ligand should only have an influence on the reaction stereochemistry in reactions where the lithium compounds form a contact ion pair (*Scheme 108*).



Scheme 108: Scheme depicting reaction with electrophiles of a) the contact ion pair (CIP) with coordination to the chiral ligand and b) the solvent separated ion pair without coordination to the chiral ligand.

The influence of the light on stereoselectivity was examined by several trapping experiments of **12**·(-)-sparteine with benzophenone. A photoinduced dissolution process of the metal fragment from the “carbanionic” centre before reaction with an electrophile (analogous to the observed process in metalation of **11** in presence of TMEDA) could not be confirmed as the reason for the low stereoselectivity.

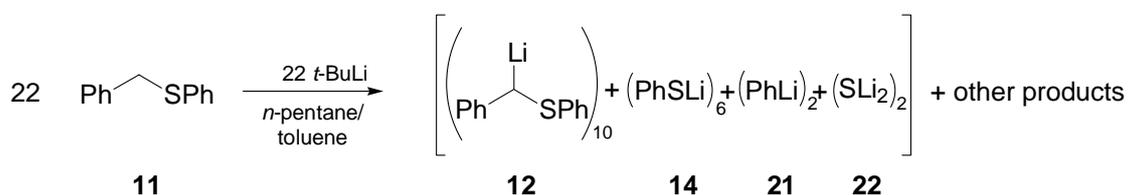
During lithiation in presence of the ligand PMDETA, there was also observed a colour change from pale yellow to dark brown. The initially-formed lithiumalkyl could not be studied by single-crystal x-ray diffraction analysis, but a decomposition reaction of **12**·PMDETA to PMDETA-coordinated lithium thiophenolate (**14**·PMDETA) was observed and the crystal structure of **14**·PMDETA could be determined by single-crystal x-ray diffraction analysis (*Scheme 109*).



Scheme 109: Molecular structure of the compound **14**·PMDTA in the crystal.

The compound **14**·PMDTA is the first instance known of a monomeric structure of an unsubstituted lithiumthiophenolate compound in the solid state. It has hitherto only been possible to crystallize organosubstitute lithium chalcogenates bearing bulky groups, hence the opinion commonly found in the literature that systems like **14**·PMDTA cannot exist as monomers.

More information concerning the decomposition process of the lithium compound **12** was obtained during the study of the metalation of benzyl phenyl sulfide (**11**) without coordinating additives. The decomposition products lithiumthiophenolate (**14**), phenyllithium (**21**) and lithium sulfide (**22**) were characterised, in addition to the metalation product **12**, together in one crystal structure in the solid state (*Scheme 110*).



Scheme 110

The most important features of this complex crystal structure are:

- Formation of an aggregate containing four different anions next to lithium cations
- First observed lithium-diaryl complex formed by two different aromatic compounds
- Existence of lithium sulfide next to different organolithiums in one crystal structure

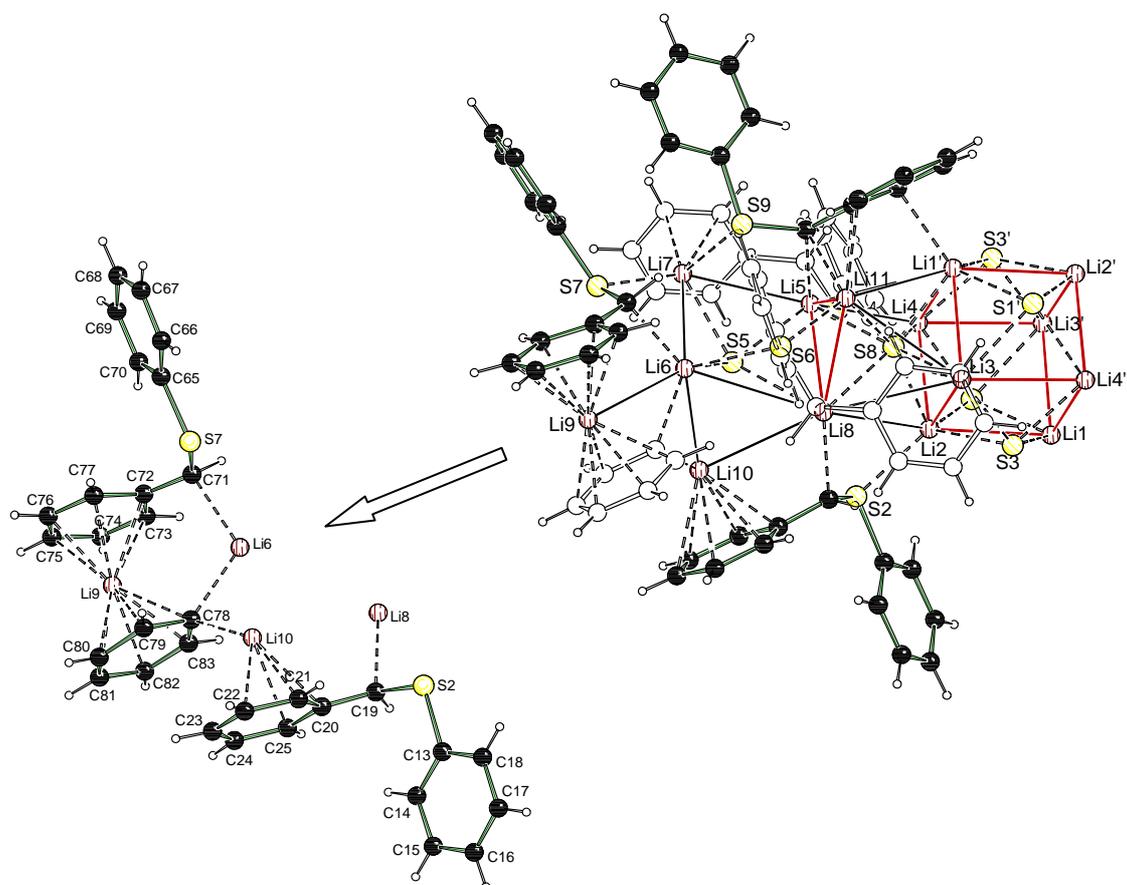


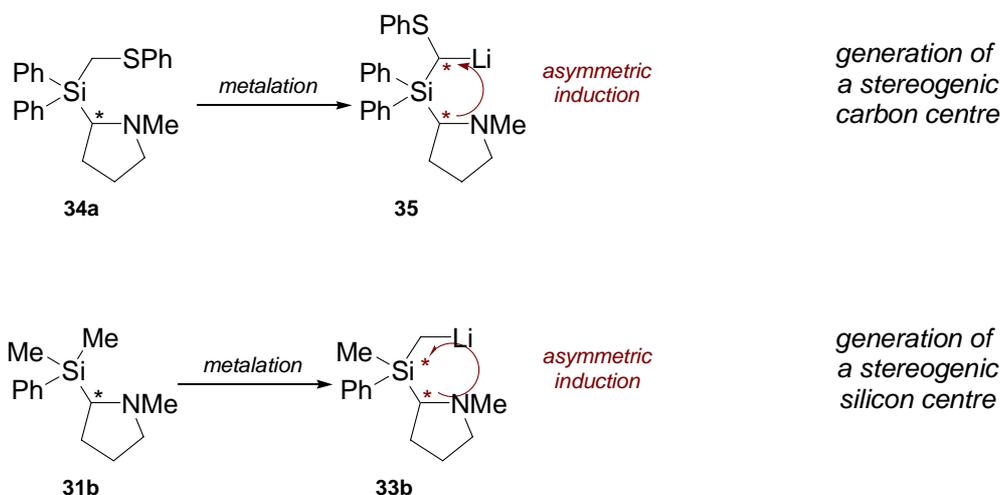
Figure 89: Molecular structure of the compound [12, 14, 21, 22] in the crystal; cut out of the lithium-diaryl-complex (left); asymmetric unit, thiophenolate anions omitted for clarity (right).

In all crystal structures obtained in this work, the benzyl lithium compound **12** features only a weakly pyramidal configuration of the “carbanionic” centre and so does not fit the picture found in the literature of a clear pyramidal environment at the metalated centre with the corresponding stereochemical consequences. For the compound

12-PMDETA as well as for uncoordinated **12**, a decomposition of the lithiumalkyl was observed. The characterised products argue for a reaction with carbenes during the process. A suggested reaction pathway is photoinduced stimulation of the alkyllithium, combined by a spin change via intersystem-crossing resulting in triplet carbenes.

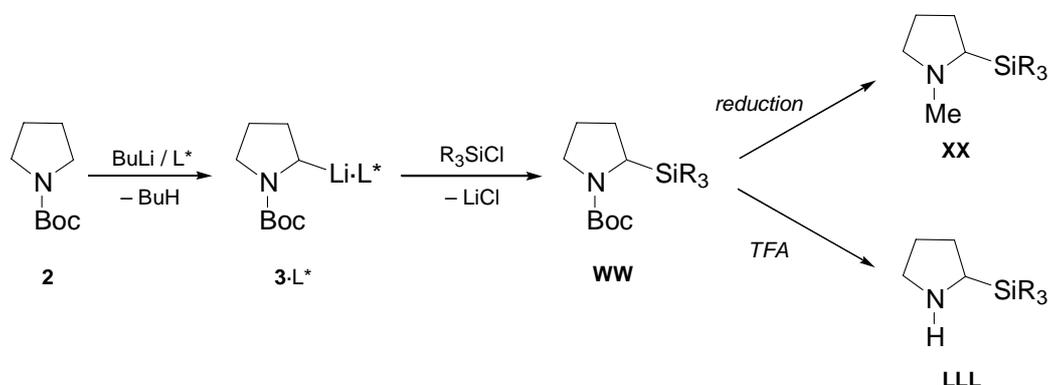
2-silylated *N*-methylpyrrolidines: stereochemical studies concerning synthesis and reactivity

The *intermolecular* introduction of a stereochemical information was the second main topic of this thesis and was studied for (aminomethyl)silanes of type *rac*-**31b** and **34**. Most attention was directed towards the transfer of stereochemical information from the existing to the newly-generated stereogenic centre, under the conditions of intramolecular coordination of the lithium centre (*Scheme 111*).



Scheme 111

Following the work of *P. Beak* and coworkers on 2-substituted pyrrolidines, the following synthetic route was chosen for the preparation of the (aminomethyl)silanes **XX** and **LLL** (Scheme 112):



Scheme 112

Deprotonation of *N*-Boc-pyrrolidine in the presence of the chiral ligand (–)-sparteine and reduction of the protecting group results in the formation of the enantioenriched compound *N*-methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidine [(*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)]. The isolation of the enantiomerically pure compound (*S*)-**31a** (e. r. \geq 99:1), as well as determination of the absolute configuration, was achieved by optical resolution with (*R*)-(–)-mandelic acid. In this manner the compounds (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) and (*S*)-**31a** (e. r. \geq 99:1), to be used as a starting-point for further studies, were synthesized (Figure 90). The racemic compounds *rac*-**31a** and *rac*-**31b** were obtained by using TMEDA instead of (–)-sparteine.

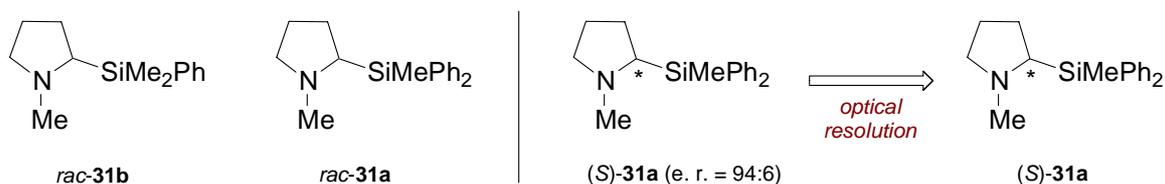
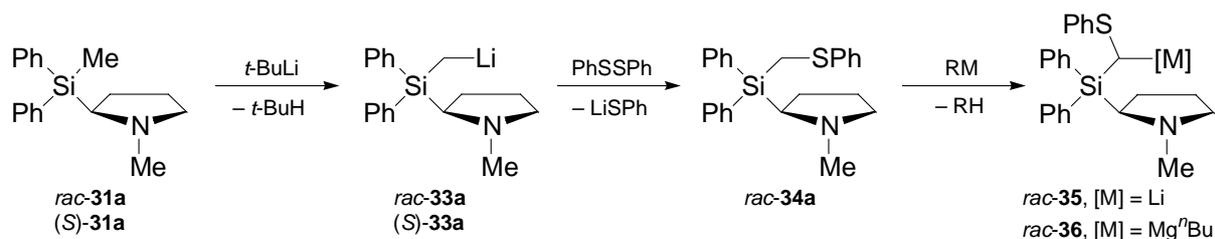


Figure 90

The silane *N*-methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidine (*rac*-**31a**) was used for studies concerning the *intramolecular* introduction of a definite stereochemical information by metalation of a sulfur-substituted methylene group (Scheme 113).



The synthesis of the sulfur compound *rac-34a* proceeds by metalation of the 2-(methyl-diphenylsilyl)substituted pyrrolidine *rac-31a* and conversion of the lithium compound *rac-33a* with diphenyl disulfide. The metalation of the pyrrolidine *rac-31a* was studied first, and the THF and TMEDA adducts isolated [*rac-31a*·THF]₂ and [*rac-31a*·TMEDA]. Their crystal structures were determined by single-crystal x-ray diffraction analysis (Figure 91).

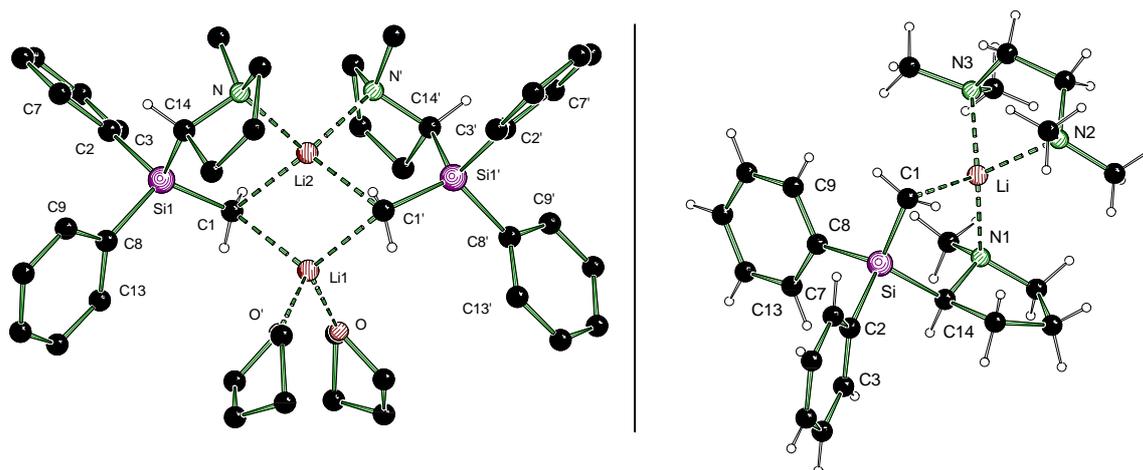


Figure 91: Molecular structures of the dimeric compound [*rac-31a*·THF]₂ (left, hydrogen atoms omitted for clarity) and the monomeric compound *rac-31a*·TMEDA (right) in the crystal.

The deprotonation of the sulfur compound *rac-34a* was first studied with *tert*-butyllithium, whereby crystals of the lithium compound [**35**]₂ were isolated and the determination of the crystal structure was achieved by single-crystal x-ray diffraction analysis (Figure 92). The observed disorder of the pyrrolidine ring is the result of the existence of both diastereomers in the crystal, as a result of which the relative configuration could not be ascertained. After metalation of *rac-34a* with *n*-butyl-*s*-butylmagnesia no crystalline product was obtained, but successful metalation was proved by trapping experiments with tributylchlorostannane. The diastereomeric ratio

is 41:59 for the trapping reactions of the lithium compound **35** and 56:44 for the magnesium compound **36**.

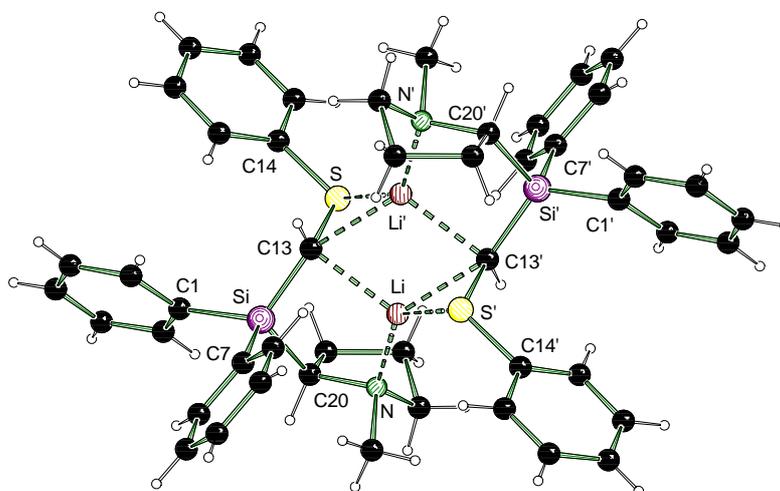
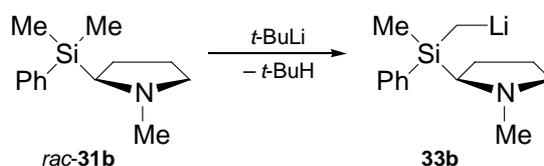


Figure 92: Molecular structure of the compound [**35**]₂ in the crystal.

The metalation of *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) was also examined, because within that system there was for the first time the possibility to form a stereogenic silicon centre by deprotonation. The central silicon can be converted to a stereogenic centre by metalation of one of the diastereotopic methyl groups (*Scheme 114*). The diastereomeric ratio is determined by the deprotonation step.



Scheme 114

Studies of the lithiation of *rac*-**31b** result in the THF-adduct [**33b**·THF]₂, whose crystal structure was determined by single-crystal x-ray diffraction analysis, shown in *Figure 93*. The observed disorder of the pyrrolidine ring indicates the existence of both diastereomers in the crystal so a classification of the relative configurations could not be given. There was no appreciable diastereomeric enrichment observed after the

trapping experiments, either in polar or nonpolar solvents, due to the existence of both diastereomers in the crystal.

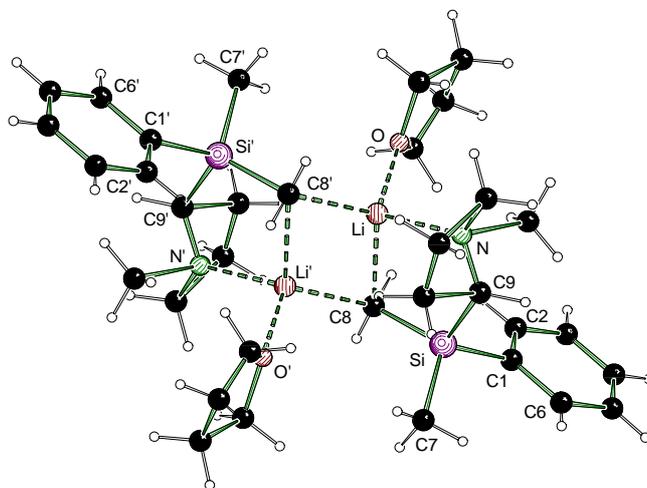
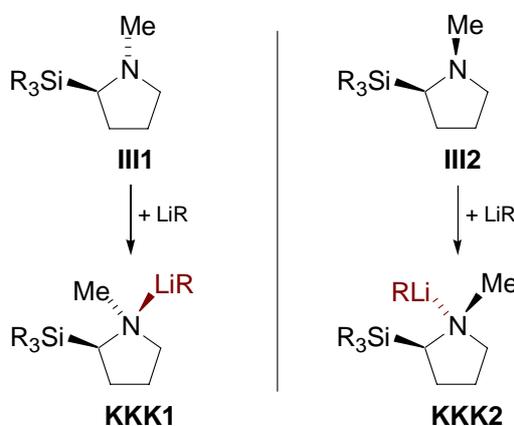


Figure 93: Molecular structure of the dimeric compound $[33b \cdot THF]_2$ in the crystal.

The results showed that the deprotonation step, and especially the precoordination of the alkyllithium at the nitrogen centre, is decisive for the stereochemical pathway of the metalation reaction. Initial quantum chemical studies in our workgroup indicated that the energy difference between model compounds **KKK1** and **KKK2**, resulting from a different steric arrangement of the alkyllithium base after the precoordination at the nitrogen centre, is very small, hence the poor diastereomeric ratios (*Scheme 115*). The often observed disorders in the crystal structures of $[rac-33a \cdot THF]_2$, $[rac-33b \cdot THF]_2$ and $[35]_2$ underline this results.



Scheme 115

An obvious possibility, worthy of further research, for improving the diastereomeric ratio is to raise the energy difference between diastereomers by increasing the steric bulk of the organic group at the nitrogen centre.

Crystal structures of important (–)-sparteine coordinated organolithium deprotonation reagents

The vital reagents for the synthesis of “chiral carbanions“ are (–)-sparteine-complexes of various alkyllithium bases. Structural characterisation of these (–)-sparteine-coordinated alkyl and aryllithium compounds was the third major topic of this thesis. The reactivity of organolithiums is often related to the structure, such that it can be possible to find an explanation for differing reactivities by studying the crystal structures.

During the synthesis of enantioenriched α -lithio-*N*-methylpyrrolidine the first (–)-sparteine-coordinated alkyllithium base in the solid state was characterized by single-crystal x-ray diffraction analysis – namely solid-state monomeric [***t*-BuLi·(–)-Sparteine**] (Figure 94).

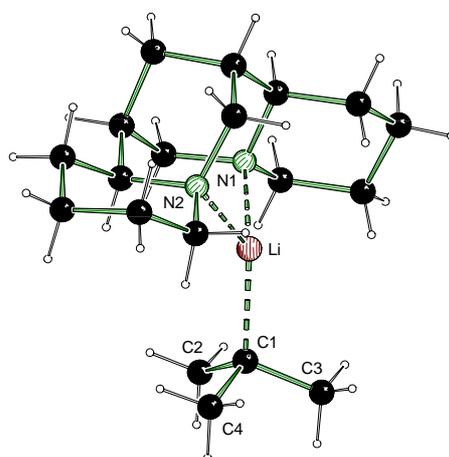


Figure 94: Molecular structure of [*t*-BuLi·(–)-sparteine] in the crystal.

Monomeric crystal structures were hitherto unknown structural for “simple” alkyllithiums. Although monomeric butyllithium derivatives were known to be present in solution and had been postulated to be reactive species in theoretical studies of

deprotonation reactions, to date no such compound had been characterized in the solid state.

The threefold coordination of the lithium centre leads to short Li-C [2.114(4) Å] and Li-N [2.062(3) Å] contacts. The monomeric structure and excellent crystal quality made desirable a closer look at the bonding situation of the Li-C- and Li-N-contacts in [*t*-BuLi(-)-sparteine]. In cooperation with the workgroup of D. Stalke (University of Würzburg) single crystals of [*t*-BuLi(-)-sparteine] were subjected to experimental charge density studies. A topological analysis subsequent to a multipole refinement allows a classification of the Li-C- and Li-N-contacts as ionic bonds with only a marginal covalent contribution.

A change of the alkyllithium compound to *iso*-propyllithium shows a clear correlation between the steric requirement of the alkyllithium and the aggregation level. (-)-Sparteine-coordinated *iso*-propyllithium crystallizes in the presence of diethyl ether as an unsymmetric dimer. [Et₂O-(*i*-PrLi)₂(-)-sparteine] is the first known unsymmetric example of a coordinated compound of a simple alkyllithium base in the solid state (Figure 95). The short Li-C-contacts are characteristic of the tricoordinate lithium centre Li(2) [2.135(6) and 2.140(6) Å], in contrast to those of the fourfold coordinated lithium centre Li(1) [2.300(5) und 2.302(5) Å].

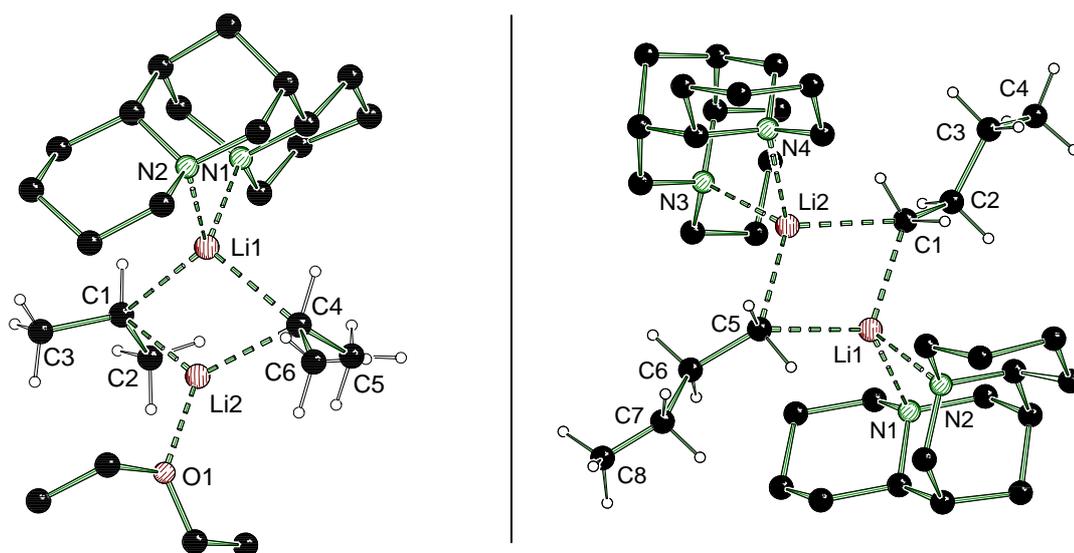


Figure 95: Molecular structures of [Et₂O-(*i*-PrLi)₂(-)-sparteine] (left) and [n-BuLi(-)-sparteine]₂ in the crystal.

Whereas (–)-sparteine-coordinated *iso*-propyllithium is an efficient reagent for asymmetric deprotonation reactions, the reactivity of *n*-butyllithium/(–)-sparteine is so low that no reaction could be observed during attempted deprotonation of *N*-Boc-pyrrolidine. An explanation for the lack of reactivity might be gleaned from an analysis of the crystal structure in the solid state. *n*-Butyllithium/(–)-sparteine crystallizes, even in the presence of diethyl ether, as a symmetric dimer $[\{n\text{-BuLi}\cdot(\text{–})\text{-sparteine}\}]_2$ (Figure 95). Together with lower basicity, the steric shielding of the lithium centres by the (–)-sparteine ligands is responsible for the lower reactivity in comparison to the respective uncoordinated alkyllithium bases, *sec*-butyllithium, *tert*-butyllithium and *iso*-propyllithium.

Further reduction of the steric requirement of the alkyllithium compound gives the methyllithium/(–)-sparteine complex. Generally methyllithium is known for the formation of more highly coordinated (tetrahedral or polymeric) aggregates. So it was a little surprising to observe, in the presence of the chiral ligand (–)-sparteine, the adoption by Methyllithium of a dimeric structure in the crystal (Figure 96).

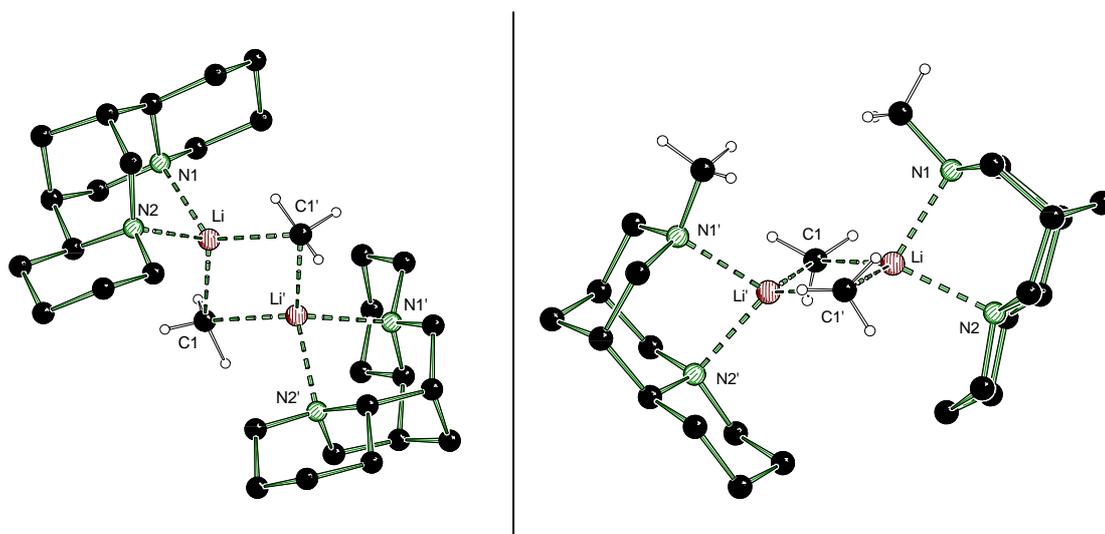


Figure 96: Molecular structures of $[\text{MeLi}\cdot(\text{–})\text{-sparteine}]_2$ (left) und $[\text{MeLi}\cdot(+)\text{-57}]_2$ (right) in the crystal.

Methyllithium with (–)-sparteine forms a symmetric dimer analogous to $[\textit{n}\text{-BuLi}\cdot(\text{–})\text{-sparteine}]_2$ in the solid state. Contemporaneous studies by *M. Håkansson* and coworkers have found the same structure, although they could not refine the carbon atom of methyllithium anisotropically. They assigned this to poor quality and small

size on the part of the crystals. During our studies we managed to isolate crystals of very high quality and sufficient size.

In cooperation with the workgroup of *P. O'Brien* (University of York) the steric influence of the sparteine framework on the aggregation level was studied. Methyllithium coordinated by the “smaller” (+)-sparteine derivative (+)-**57** also crystallizes as a symmetric dimer. So the smaller steric size of (+)-**57** causes no changes of the aggregation level compared to (–)-sparteine.

Finally the change from an alkyl lithium to an aryllithium base, phenyllithium, was studied. Phenyllithium in combination with (–)-sparteine crystallizes in a ladder structure, a very uncommon structural type for organolithiums. The short Li-C-contacts of the triply-coordinate lithium centres Li(2) and Li(2') [2.094(5) and 2.154(6) Å, in comparison to the Li(1)-C-contacts: 2.321(6) and 2.335(5) Å] are remarkable for the structure. The ratio of (–)-sparteine to phenyllithium is 1:2. Parallel work by *M. Håkansson* and coworkers has found the same crystal structure.

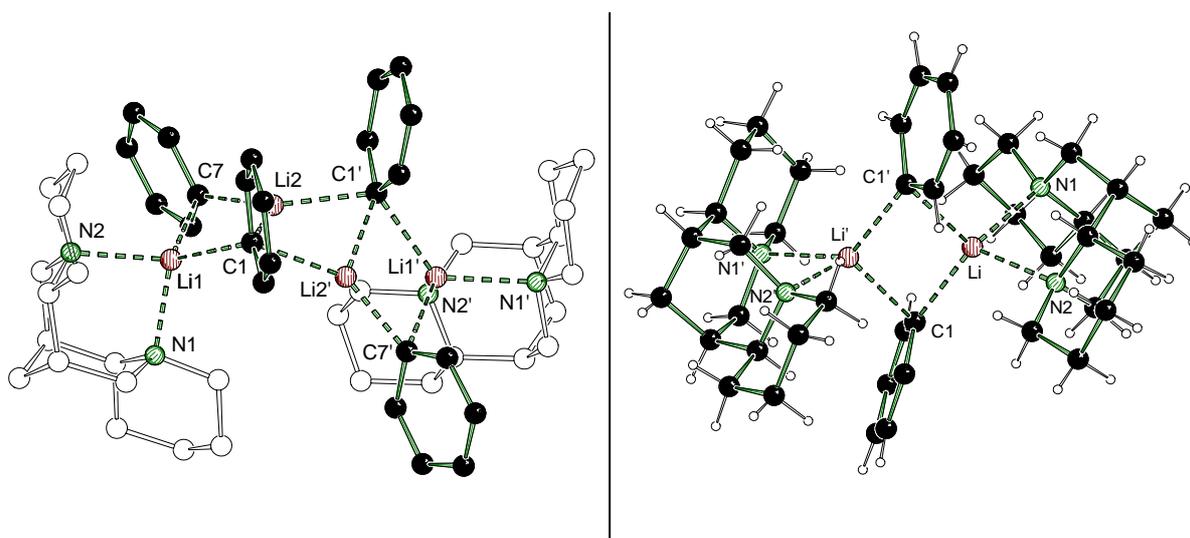


Figure 97: Molecular structures of $[(\text{PhLi})_4 \cdot \{(-)\text{-sparteine}\}_2]$ (left) and $[\text{PhLi} \cdot (-)\text{-sparteine}]_2$ (right) in the crystal.

In the example of (–)-sparteine-coordinated phenyllithium there could be observed the additional influence of stoichiometry on the aggregation level. Phenyllithium crystallizes in the presence of an excess of (–)-sparteine as a symmetric dimer. The crystal structure is analogous to the observed dimeric structures of $[n\text{-BuLi} \cdot (-)\text{-sparteine}]_2$ und $[\text{MeLi} \cdot (-)\text{-sparteine}]_2$ and was not found by *M. Håkansson* and

coworkers during their studies of (–)-sparteine-coordinated organolithium compounds.

A **comparative illustration** of the crystal structures of (–)-sparteine-coordinated “simple” organolithium compounds in the solid state displays a clear correlation of the steric influence of the alkyl and aryllithium base with the aggregation level. The bigger the steric influence the smaller the aggregation level becomes (*Figure 98*). A selective decrease of the aggregation level can be achieved by using bulky organolithium compounds. The first monomeric crystal structure in the solid state was obtained by using the sterically demanding alkyl lithium base *tert*-butyllithium.

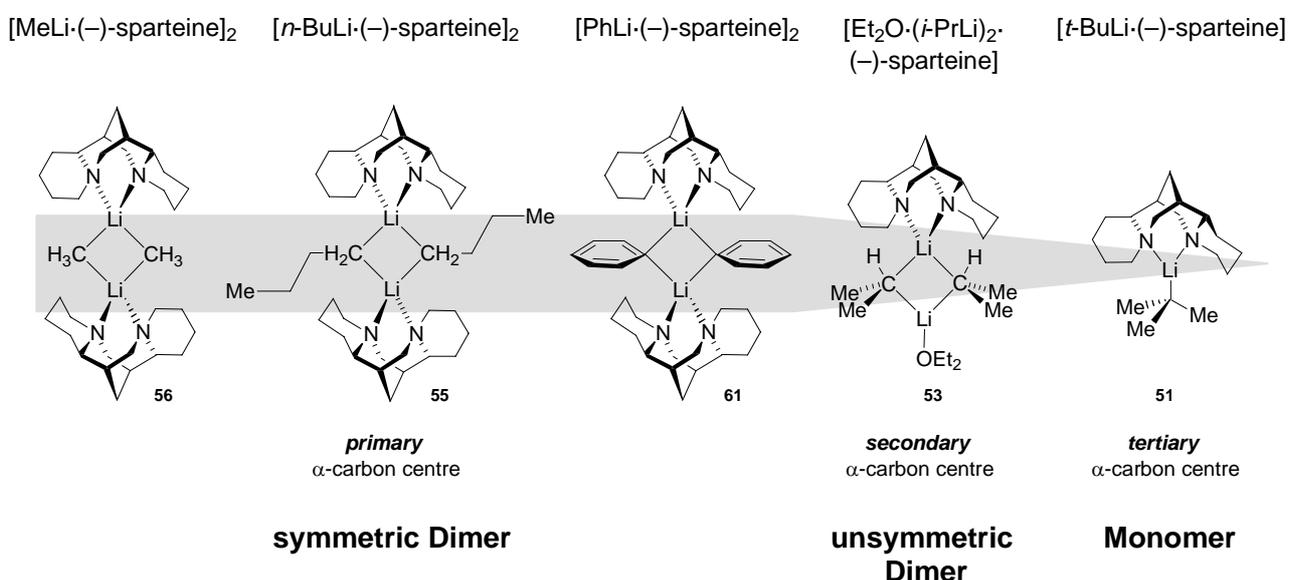


Figure 98

Quantum chemical studies of (–)-sparteine-coordinated methyllithium found an explanation for the dimeric structure in terms of energetic effects (optimal charge arrangements). A monomeric structure could be achieved by using an alkyl lithium compound with bulky groups (*tert*-butyllithium). The angular distortion found for [*t*-BuLi·(–)-sparteine] in the crystal and in quantum chemical studies is not caused by electronic but by steric effects. For the model compound [MeLi·(–)-sparteine] there could be observed a significantly smaller angular distortion (*Figure 99*).

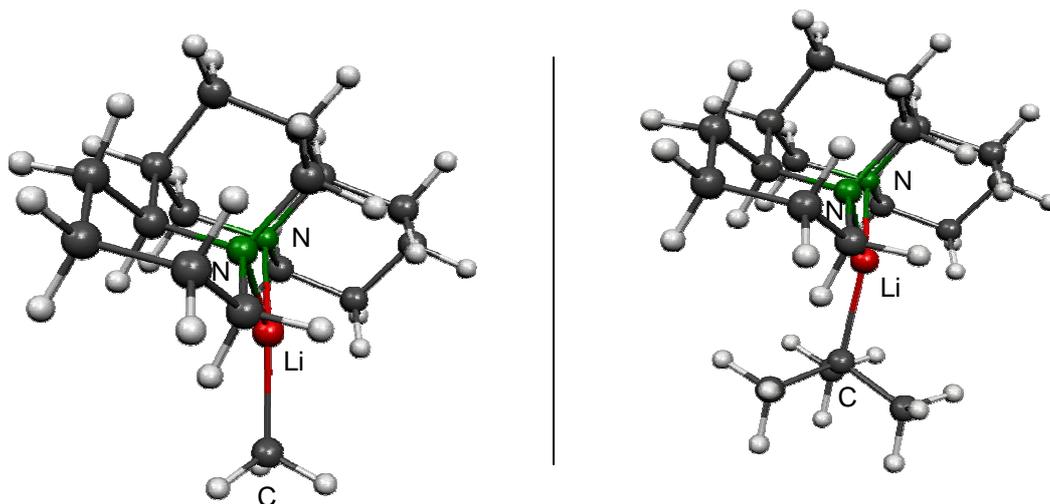


Figure 99: Calculated structures of [MeLi(-)-sparteine] (left) and [*t*-BuLi(-)-sparteine] (right) [B3LYP/6-31+G(d)].

By the characterization of synthetically important lithium alkyl reagents in the solid state it was possible to glean insight into the molecular structures present in the crystal and the factors involved in the formation of these structures. The observed crystal structures could also be well reproduced by quantumchemical studies. This work will hopefully form the basis for further studies, both experimental and theoretical, of these important compounds.

6 Experimentaltteil

6.1 Allgemeine Angaben

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle **chemischen Synthesen** wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon (Argon 4.8 der Firma *Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Das Schutzgas wurde durch einen Trockenturm, beschickt mit Silicagel, sowie durch zwei Trockentürme, beschickt mit P_4O_{10} /Bimsstein, geleitet und dadurch sauerstoff- und wasserfrei gehalten. Auch die Handhabung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre.

Die verwendeten **Lösungsmittel** Dichlormethan, Diethylether, *n*-Pentan, THF und Toluol wurden nach Standardverfahren gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Alle verwendeten **Reagenzien** wurden als Handelsprodukte, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen von *n*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, Phenyllithium, *iso*-Propyllithium, *n*-Butyl-*sec*-butylmagnesium und Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid waren Handelsprodukte der Firma *Sigma-Aldrich GmbH*, Methyllithium der Firma *Merck*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natriumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor. Sofern nicht anders angegeben, wurden Lösungen von HCl, KOH und NaOH in Wasser eingesetzt (die jeweilige Konzentration der Lösung wird an der entsprechenden Stelle angegeben). Das verwendete Wasser war entionisiert. Alle weiteren Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen *ABCR GmbH & Co. KG*, *Chemetall GmbH*, *FLUKA*, *Sigma-Aldrich GmbH* und *Wacker-Chemie GmbH*. Das Spartein-Derivat (+)-**57** [(1*R*,2*S*,9*S*)-11-Methyl-7,11-diazatricyclo[7.3.1.0^{2,7}]tridekan] wurde im Arbeitskreis von P. O'Brien (University of York) synthetisiert und für diese Studien zur Verfügung gestellt. Die für die NMR-

Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Toluol- d^8 , Benzol- d^6 und Chloroform- d waren Handelsprodukte der Firma *Eurisotop*. Anders als Chloroform- d , das ohne weitere Maßnahmen direkt zur Messung eingesetzt wurde, wurden Toluol- d^8 und Benzol- d^6 über Natrium getrocknet. Alle NMR-Probenröhrchen von sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden im zugeschmolzenen Zustand zur Messung abgegeben.

Kugelrohrdestillation: Kugelrohrverdampfer GKR-51 und B-580 mit Glasrohrofen der Firma *Büchi AG*. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

6.1.2 Messtechnik

$^1\text{H-NMR-Spektren}$: Spektrometer AMX-400 (400.13 MHz) und DRX-300 (300.13 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen (interner Standard): Benzol- d^6 (Benzol- d^5 , $\delta = 7.28$), Toluol- d^8 (Toluol- d^7 , $\delta = 2.09$) und Chloroform- d (Chloroform- d , $\delta = 7.24$); Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 22 °C. Die Signalzuordnungen der $^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden durch C,H-COSY-Experimente unterstützt, die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$: Spektrometer AMX-400 (100.6 MHz) und DRX-300 (75.5 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen (interner Standard): Benzol- d^6 (Benzol- d^5 , $\delta = 128.0$), Toluol- d^8 (Toluol- d^7 , $\delta = 20.4$) und Chloroform- d (Chloroform- d , $\delta = 77.05$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ wurden durch DEPT-135-Experimente unterstützt, die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Anzahlen der Kohlenstoff-Atome pro Signal wurden durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

$^{29}\text{Si-NMR-Spektren}$: DRX-300 (59.6 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen: Benzol- d^6 , Toluol- d^8 und Chloroform- d ; externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle $^{29}\text{Si-NMR-Spektren}$ wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

$^7\text{Li-NMR-Spektren}$: Spektrometer DRX-300 (116.6 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen: Benzol- d^6 , Toluol- d^8 ; externer Standard: Lithiumchlorid in D_2O ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle $^7\text{Li-NMR-Spektren}$ wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

$^{119}\text{Sn-NMR-Spektren}$: Spektrometer DRX-300 (111.9 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen: CDCl_3 ; externer Standard: SnMe_4 in C_6D_6 ($\delta = -1.99\text{ppm}$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle $^{119}\text{Sn-NMR-Spektren}$ wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben ($^nJ_{\text{XY}}$: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, m = Multiplett, b = breites Signal. Wird zu einem Singulettssignal eine Kopplungskonstante angegeben, so bezieht sich diese Kopplungskonstante auf ein beobachtetes Satellitensignal.

Elementaranalysen: Gerät Leco CHNS-932 der Firma *Leco Instrument*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Spezifische Optische Drehung: Polarimeter: P-1030 der Firma *Jasco*. Küvettenlänge $l = 1.00$ dm; Messtemperatur 20.0 °C. Die Probenkonzentration wurde bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

Massenspektroskopie (GC/MS-Kopplung): *Gaschromatograph*: Modell MS-8060 der Firma *ThermoQuest*; DB-5M-Kapillarsäule (Firma *Ziemer*; Länge ca. 30 m, ID 0.32 mm); Flussrate 0.67 mL/min; Injektor, Split (30 mL/min), 225 °C; Trägergas Helium. Folgendes Temperaturprogramm lag zugrunde: 80 °C (2 min) – 10 °C/min – 280 °C (5 min); *EI-MS*: Gerät TRIO-1000 der Firma *ThermoQuest* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülonen und den angegebenen ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{28}Si , ^{32}S , ^{120}Sn).

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Flächenzähler-Diffraktometer IPDS der Firma *Stoe & Cie GmbH* und Bruker APEX-CCD (D8 Dreikreis-Goniometer) der Firma *Bruker Analytical X-Ray Systems*. Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die implementierten Programme benutzt. *Stoe IPDS*: Expose (*Stoe & Cie*, 1997; Datensammlung), Cell (*Stoe & Cie*, 1997; Zellbestimmung und –Verfeinerung), Integrate (*Stoe & Cie*, 1999; Integration), Faceit (*Stoe & Cie*, 1997; numerische Absorptionskorrektur). *Bruker APEX*: Smart V. 5.622 (*Bruker AXS*, 2001; Datensammlung, Zellbestimmung und –Verfeinerung), SaintPlus V. 6.02 (*Bruker AXS*, 1999; Integration), Sadabs V. 2.01 (*Bruker AXS*, 1999; empirische Absorptionskorrektur).

Die Einkristalle wurden direkt der (unter Umständen gekühlten) Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Einkristalle erfolgte bei -80 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2*^[115] unter einem Polarisationsmikroskop. Die Kristalle wurden in einem inertem Öl (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) auf einem Glasfaden montiert und der Kristall in kürzester Zeit in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers geführt.

Die Lösung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erfolgte mit dem Programm SHELXS90^[116] mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97^[117]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der Atomkoordinaten in den Anhängen: $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter in den Anhängen: Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$.

Bei den Ortep-Darstellungen (Anhang) wurden in manchen Fällen die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Verbindung **12**·3THF. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Das Wasserstoffatom H(1) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Zuordnung von absoluten Konfigurationen erfolgte über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter). Die Verbindung **12**·3THF kristallisierte in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ aus.

Verbindung **11**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Die Wasserstoffatome H(1a) und H(1b) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Verbindung **12**·TMEDA. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Das Wasserstoffatom H(1a) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Verbindung **13**· $[Li^+ \cdot (TMEDA)_2]$. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasser-

stoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome C(1) und das Schwefelatom S(1) wurden wegen einer Besetzungsfehlordnung mit einem Split-Modell (Besetzungsverhältnis von 0.4 zu 0.6) anisotrop verfeinert. Dabei beziehen sich A und B jeweils auf die beiden gefundenen Lagen des Liganden. Die Verbindung **13**·[Li⁺·(TMEDA)₂] kristallisierte in der chiralen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ aus. Die absolute Konfiguration konnte, trotz der Fehlordnung, über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter) zugeordnet werden.

Verbindung **12**·PMDTA. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Verbindung **19**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Struktur enthält 4.5 Moleküle Toluol, die z. T. fehlgeordnet sind.

Verbindung **20**. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Verbindung [**12**, **14**, **21**, **22**]. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Die Wasserstoffatome H(19), H(32), H(38), H(45), H(58) und H(71) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Struktur enthält ein Molekül Benzylphenylsulfid, 1.5 Moleküle Benzol und 1.5 Moleküle Toluol.

Verbindung (S)-**31a**·(R)-(-)-Mandelsäure. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Das Wasserstoffatom H(1N) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Aufklärung der absoluten Konfigurationen erfolgte über die relative Konfiguration des stereogenen Zentrums der (R)-(-)-Mandelsäure und zusätzlich über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter).

Verbindung (S)-**31b**·(S)-(+)-Mandelsäure. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Das Wasserstoffatom H(1N) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Aufklärung der absoluten Konfigurationen erfolgte über die relative Konfiguration der (S)-(+)-Mandelsäure und zusätzlich über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter).

Verbindung [*rac*-**33a**·THF]₂. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome C(19), C(20), C(21) und C(22) des THF-Moleküls wurden wegen einer Besetzungsfehlordnung mit einem Split-Modell mit jeweils halbbesetzten Atomlagen anisotrop verfeinert. Dabei beziehen sich a und b jeweils auf die beiden gefundenen Lagen des Liganden. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Die dimere Struktur enthält ein Molekül Benzol.

Verbindung *rac*-**33a**·TMEDA. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Die Wasserstoffatome H(1a) und H(1b) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Verbindung [**33b**·THF]₂. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Die Wasserstoffatome H(8a), H(8b), H(9), H(12a) und H(12b) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome C(10), C(11) bzw. C(13), C(18) und das Stickstoffzentrum N(1) bzw. N(2) wurden wegen einer Besetzungsfehlordnung einem Split-Modell mit jeweils halbbesetzten Atomlagen anisotrop verfeinert.

Verbindung **35**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Die Wasserstoffatome H(13) und H(20) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert, wobei für H(20) der Temperaturfaktor festgehalten wurde. Die übrigen Wasserstoffatome

wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome und das Stickstoffatom des Pyrrolidinrings wurden wegen einer Besetzungsfehlordnung einem Split-Modell (Besetzungsverhältnis von 0.3 zu 0.7) anisotrop verfeinert. Eine Verfeinerung in der acentrischen Raumgruppe $P1$ ergab dieselbe Fehlordnung.

Verbindung **52**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration erfolgte über die relative Konfiguration von (–)-Sparte in.

Verbindung **53**. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Die Wasserstoffatome H(1), H(4), H(26) und H(29) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration erfolgte über die relative Konfiguration von (–)-Sparte in.

Verbindung **55**. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine *n*-Butylkette wurde wegen einer Besetzungsfehlordnung mit dem Split-Modell (Besetzungsverhältnis von 0.3 zu 0.7) isotrop verfeinert, wobei die C-C-Abstände, entsprechend den Abständen der anderen *n*-Butylgruppe, festgehalten wurden. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration erfolgte über die relative Konfiguration von (–)-Sparte in.

Verbindung **56**. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Die Wasserstoffatome H(1a), H(1b) und H(1c) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration erfolgte über die relative Konfiguration von (–)-Sparte in.

Verbindung **58**. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Die Wasserstoffatome H(1a), H(1b) und H(1c) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem

Reitermodell verfeinert. Die Aufklärung der absoluten Konfigurationen erfolgte über die relative Konfiguration des Spartein-Derivates (+)-**57**.

Verbindung **60**. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration erfolgte über die relative Konfiguration von (–)-Sparte in.

Verbindung **61**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Aufklärung der absoluten Konfigurationen erfolgte über die relative Konfiguration von (–)-Sparte in. Die Struktur enthält ein Molekül *n*-Pentan.

Verbindung **62**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration erfolgte über die relative Konfiguration von (–)-Sparte in. Eine Charakterisierung des Sauerstoffzentrums erfolgte über die charakteristischen Bindungsabstände. Ersetzt man das Sauerstoff- durch ein Kohlenstoffatom, so kann dieses nicht mehr anisotrop verfeinert werden. Die Struktur enthält ein Molekül *n*-Pentan.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von Priv.-Doz. Dr. C. Strohmann (Diffraktometer: *Stoe IPDS*) und Dr. D. Schildbach (Diffraktometer: *Bruker APEX*) angefertigt.

6.1.4 Zusätzliche Angaben zu den Quantenchemischen Studien

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 98* Revision A.7 auf dem theoretischen Niveau B3LYP unter Verwendung des 6-31+G(d) Basissatzes durchgeführt.^[114] Die Gaussian Job Files (GJF, Eingabedateien) wurden mit dem Interface *Chem3D Ultra V. 6.0* (Firma Cambridge Soft, 2000) erstellt.

Alle dargestellten Grundzustandsgeometrien wurden für sich optimiert, eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung lieferte keine imaginären Frequenzen. Die dabei errechneten Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktenergien angegeben.

Die Visualisierung aller energie-optimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel V. 4.2* (für Windows-32-Systeme)^[67].

Die quantenchemischen Berechnungen wurden durchgeführt von Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Strohmann.

6.2 Experimente zur Metallierung von Benzylphenylsulfid

6.2.1 α -(Phenylthio)benzylithium-3THF (12·3THF)

0.10 g (0.50 mmol) Benzylphenylsulfid (**11**) wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 4 mL *n*-Pentan und 4 Tropfen THF gelöst. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.35 mL (0.60 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt. Noch während des Auftauprozesses erhielt man eine hellgelbe Lösung mit einem gelben Feststoff, aus dem röntgenstrukturfähige Einkristalle isoliert werden konnten. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich um die literaturbekannte Verbindung **12**·3THF handelte.^[54] Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **12**·3THF erfolgt in *Kapitel 4.1.1*.



6.2.2 α -(Phenylthio)benzylithium-TMEDA (12·TMEDA)

0.10 g (0.50 mmol) Benzylphenylsulfid (**11**) wurden in 4 mL *n*-Pentan gelöst und 0.23 g (2.00 mmol, 0.31 mL) TMEDA zugegeben. Das Schlenkgefäß wurde in Alufolie gewickelt, um die Lichteinwirkung möglichst gering zu halten. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.35 mL (0.6 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionsmischung wieder auf RT erwärmt. Nach ca. 2 h erhielt man eine gelbliche Lösung mit hellgelben, nadelförmigen Kristallen, aus denen röntgenstrukturfähige Einkristalle isoliert werden konnten. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich um die Verbindung **12**·TMEDA handelte. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **12**·TMEDA erfolgt in *Kapitel 0*.



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.60$ [s, 9H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1.73 (s, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.66 (s, 1H; PhSCHLiPh), 6.80-7.00 (m, 10H; SC_6H_5 , C_6H_5).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 25 °C): $\delta = 56.2$ (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 44.7 (4C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 34.9 (PhSCHLiPh), 122.8-153.2 (12C) (SC_6H_5 , C_6H_5).

$^7\text{Li-NMR}$ (117 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 25 °C): $\delta = 0.7$.

Nach einer Lichteinwirkung über 10 h auf die Reaktionsmischung mit den Kristallen konnte man beobachten, dass sich sowohl die Reaktionslösung als auch die Kristalle dunkelbraun färbten. Aus dieser Lösung konnte man ebenfalls röntgenstrukturfähige Einkristalle isolieren. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich in diesem Fall um die Verbindung $\mathbf{13}\cdot[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]$ handelte, bei der das Metallkomplexfragment vom „carbanionischen“ Zentrum abgelöst ist und von zwei Molekülen TMEDA koordiniert wird. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\mathbf{13}\cdot[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]$ erfolgt in *Kapitel 0*. Es konnten keine NMR-spektroskopischen Daten ermittelt werden, da die Einkristalle von $\mathbf{13}\cdot[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]$ in gängigen deuterierten Lösungsmitteln nicht löslich waren.

$\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{LiN}_4\text{S}$ (437.63 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

6.2.3 Versuch der Darstellung von α -(Phenylthio)benzylithium-PMDTA: Festkörperstruktur von Lithiumthiophenolat-PMDTA ($\mathbf{14}\cdot\text{PMDTA}$)

0.10 g (0.50 mmol) Benzylphenylsulfid ($\mathbf{11}$) wurden in 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst und 0.10 g (0.60 mmol, 0.13 mL) PMDTA zugegeben. Das Schlenkgefäß wurde in Alufolie gewickelt, um die Lichteinwirkung möglichst gering zu halten. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.35 mL (0.60 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt. Es bildeten sich leicht gelbe, nadelförmige Kristalle, die allerdings für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu klein waren.

Die Reaktionslösung verfärbte sich unter dem Einfluss von Tageslicht braun und die Kristalle zersetzen sich. Nach einer Standzeit von 1.5 Jahren konnten aus dieser braunen Lösung farblose Einkristalle isoliert werden. Eine Einkristall-

Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass das Zersetzungsprodukt Lithiumthiophenolat·PMDTA (**14**·PMDTA) gebildet worden war. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **14**·PMDTA erfolgt in *Kapitel 0*.

$C_{15}H_{28}LiN_3S$ ($289.40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

6.2.4 Versuch der Darstellung von α -(Phenylthio)benzylolithium-(–)-Sparteïn [12-(–)-Sparteïn]

0.10 g (0.50 mmol) Benzylphenylsulfid (**11**) wurden in 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst und 0.14 g (0.60 mmol) (–)-Sparteïn zugegeben. Das Schlenkgefäß wurde in Alufolie gewickelt, um die Lichteinwirkung möglichst gering zu halten. Die Lösung wurde auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.42 mL (0.72 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und man erhielt eine gelbe Lösung. Nach einer Kristallisationszeit von ca. einem Jahr bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ im Dunkeln erhielt man farblose Einkristalle, welche man einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterziehen konnte. Bei der auskristallisierten Verbindung handelt es sich um das Einschubprodukt von Aceton (aus dem Kältebad) in die Lithium-Benzylkohlenstoff-Bindung von α -(Phenylthio)benzylolithium. Eine NMR-spektroskopische Analyse war nicht möglich, da die Lithiumkristalle in gängigen deuterierten Lösungsmitteln unlöslich waren. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **19** erfolgt in *Kapitel 4.1.4*.

19·4.5 Toluol: $C_{96}H_{102}Li_6O_6S_6\cdot 4.5 C_7H_8$ ($1932.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

6.2.5 [(Trimethylsilyl)benzyl]phenylsulfid (**20**)

1.00 g (4.99 mmol) Benzylphenylsulfid (**11**) wurden in 20 mL *n*-Pentan/Toluol (4:1) gelöst und mit einem Äquivalent (–)-Sparteïn (1.17g, 4.99 mmol) versetzt. Die Lösung wurde auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 3.52 mL (5.99 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die

Reaktionslösung auf RT erwärmt. Man erhielt eine klare gelbe Lösung. Dann wurde die Reaktionsmischung wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit 0.65 g (5.99 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und erneut auf RT erwärmt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand in 30 mL Diethylether aufgenommen und dreimal mit 10 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Man erhielt [(Trimethylsilyl)benzyl]phenylsulfid (**20**) in einer Ausbeute von 1.36 g (4.66 mmol, 93 %). **20** kristallisierte aus *n*-Pentan in Form von farblosen Einkristallen, so dass die Festkörperstruktur bestimmt werden konnte. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **20** erfolgt in *Kapitel 4.1.4*.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{SSi}$ ($272.47\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 0.11$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.77 (s, 1H; PhCH_2SPh), 6.95-7.40 [m, 10H; $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$, C_6H_5].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -2.6$ (3C) (SiCH_3), 41.0 [$\text{PhSCH}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}$], 125.3 [C-4 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 125.5 [C-4 von C_6H_5], 127.6 [C-2 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 127.8 (C-2 von C_6H_5), 128.2 (C-3 von C_6H_5), 128.6 [C-3 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 138.3 [C-1 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 141.2 (C-1 von C_6H_5).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 4.8$.

6.2.6 Experimente zur asymmetrischen Deprotonierung von Benzylphenylsulfid in Abhängigkeit vom Lichteinfluss

(A) Die Verbindung *rac*-1,1,2-Triphenyl-2-phenylsulfanyl-ethanol (*rac*-**17**) (Produkt der Abfangreaktion aus lithiiertem Benzylphenylsulfid mit Benzophenon, Probe Nr. 1) wurde dargestellt, indem 0.10 g (0.50 mmol) Benzylphenylsulfid (**11**) in 5 mL *n*-Pentan/Toluol (4:1) gelöst und mit 0.14 g (0.60 mmol) (–)-Sparteine versetzt wurden. Die Reaktionslösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 0.35 mL (0.60 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) metalliert. Man ließ die Reaktionsmischung auf RT aufwärmen und kühlte sie nach 5 h erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab, um die Lithiumverbindung mit 0.11 g (0.60 mmol)

Benzophenon umzusetzen. Das Benzophenon wurde vorher 2 h im HV getrocknet und in einem Lösungsmittelgemisch aus 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst. Nach 12 h bei RT wurden alle leicht flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand in 10 mL Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal gegen je 3 mL 2N HCl ausgeschüttelt und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und zurück blieb ein farbloser Feststoff. Die spektroskopischen Daten von *rac*-**17** stimmten mit den Angaben aus der Literatur überein.^[118]

Die Analyse des Enantiomerenverhältnisses und der Ausbeute erfolgte im ¹H-NMR-Spektrum. Dazu wurden 50.00 mg *rac*-**17** in 500 µL Chloroform-*d* gelöst und mit 20 Mol% Eu(tfc)₃ versetzt. Anhand der *Separierung* des Resonanzsignals der SiCHS-Gruppe [3.26 (Edukt) auf 3.29 und 3.31 ppm (Produkt)] wurde das Enantiomerenverhältnis bestimmt.

Variationen zur Enantiomerenanreicherung:

(B) 0.10 g (0.50 mmol) Benzylphenylsulfid (**11**) wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst (außer Probe Nr. 12, hier wurde Benzylphenylsulfid nur in 4 mL Toluol gelöst), mit 0.14 g (0.60 mmol) (–)-Sparteïn versetzt und auf –78 °C gekühlt.

(1) Die Proben Nr. 2 - 12 wurden anschließend unter Ausschluss von Licht mit 0.35 mL (0.60 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) metalliert.

(a) Die Probe Nr. 2 bewahrte man bei –78 °C für 5 h auf. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei –78 °C mit 0.11 g (0.60 mmol) Benzophenon, welches vorher 2 h im HV getrocknet und in 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst wurde, abgefangen.

(b) Die Proben Nr. 3 - 8 bewahrte man für 6 d bei –30 °C auf.

- Die Proben Nr. 3 - 5 wurden anschließend bei –78 °C mit 0.11 g (0.60 mmol) Benzophenon abgefangen. Das Benzophenon wurde vorher 2 h im HV getrocknet und in einem

Lösungsmittelgemisch aus 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst.

- Die Proben Nr. 6 - 8 ließ man 5 h auf RT erwärmen, bevor man sie bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.11 g (0.60 mmol) Benzophenon, welches vorher 2 h im HV getrocknet und in 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst wurde, umsetzte.

- (c) Die Proben Nr. 9 – 12 ließ man auf RT aufwärmen und kühlte sie nach 5 h wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab, um sie anschließend mit 0.11 g (0.60 mmol) Benzophenon, welches vorher 2 h im HV getrocknet und in 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst wurde, abzufangen.

Die Aufarbeitung und die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgten analog der Beschreibung für die Darstellung des Racemats.

- (2) Die Proben Nr. 13 – 14 wurden in Anwesenheit von Licht mit 0.35 mL (0.60 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) metalliert. Sie wurden auf RT erwärmt und nach 5 h wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, um sie mit 0.11 g (0.60 mmol) Benzophenon abzufangen. Das Benzophenon wurde vorher 2 h im HV getrocknet und in einem Lösungsmittelgemisch aus 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst.

Die Aufarbeitung und die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgten analog zum Racemat [siehe Racemat (A)].

- (C) 0.14 g (0.60 mmol) (–)-Sparteïn wurden in 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst (Proben Nr. 15 – 16) und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, bevor 0.35 mL (0.60 mmol) *t*-BuLi zugegeben wurden. Man ließ die klare gelbliche Reaktionsmischung wieder auf RT aufwärmen, kühlte sie nach 5 h erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab und gab 0.10 g (0.50 mmol) Benzylphenylsulfid, welches vorher 2 h im HV getrocknet wurde, zu. Die Zugabe von Benzylphenylsulfid erfolgte im Dunkeln. Nach 12 h unter Ausschluss von Licht bei RT wurden die Lösung wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, um sie mit 0.11 g (0.60 mmol) Benzophenon abzufangen. Das Benzophenon wurde vorher 2 h im HV getrocknet und in einem Lösungsmittelgemisch aus 3 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst.

Die Aufarbeitung und die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgten analog der Beschreibung für die Darstellung des Racemats.

Tabelle 37: Experimente zur Enantiomerenanreicherung von **17**.

Nr.	Temp.	Abfang-temp.	Hell/ Dunkel	Spartein	Ausbeute	e. r.
1	RT	-78 °C	Hell	TMEDA	87.6 %	0
2	-80 °C	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	0 %	-----
3	6d, -30 °C	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	99.2 %	46:54
4	6d, -30 °C	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	99 %	47:53
5	6d, -30 °C	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	96.1 %	45:54
6	6d, -30 °C, 5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	97.8 %	44:56
7	6d, -30 °C, 5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	98.6 %	42:58
8	6d, -30 °C, 5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	97.8 %	46:54
9	5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	95.9 %	50:50
10	5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	97.7 %	52:48
11	5 h RT	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	98.1 %	49:51
12	5 h RT, Toluol	-78 °C	Dunkel	1.2 Äquiv.	93.9 %	49:51
13	5 h RT	-78 °C	Hell	1.2 Äquiv.	Ca. 99 %	45:55
14	5 h RT	-78 °C	Hell	1.2 Äquiv.	80.7 %	41:59
15	5 h RT	-78 °C	Dunkel	Vorher 1.2 Äquiv.	77.5 %	56:44
16	5 h RT	-78 °C	Dunkel	Vorher 1.2 Äquiv.	77.1 %	56:44

6.2.7 Metallierung von Benzylphenylsulfid ohne koordinierenden Zusatz

0.30 g (1.50 mmol) Benzylphenylsulfid (**11**) wurden in 6 mL Toluol gelöst und die Reaktionslösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1 mL (1.70 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) zur Reaktionslösung gegeben und die Reaktionsmischung wieder auf RT erwärmt. Nach ca. drei Wochen erhielt man eine klare orangefarbene Lösung mit einem hellen Feststoff, aus dem gelbliche, röntgenstrukturfähige Einkristalle isoliert werden konnten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [**12**, **14**, **21**, **22**] erfolgt in *Kapitel 4.1.5*.



Durch eine GC/EI-MS Analyse konnten neben dem Edukt Benzylphenylsulfid in der hydrolysierten Reaktionslösung die folgenden Verbindungen nachgewiesen werden:

EI-MS [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}$, $\text{PhSC}(\text{CH}_3)_3$] (70 eV): $t_{\text{R}} = 4.39 \text{ min}$; m/z (%) = 166 (8) (M^+), 151 (1) ($\text{M}^+ - \text{Me}$), 77 (3) (Ph^+), 57 (35) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$].

EI-MS ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$, PhCHCHPh) (70 eV): $t_{\text{R}} = 8.75 \text{ min}$; m/z (%) = 180 (84) (M^+), 179 (100) ($\text{M}^+ - \text{H}$), 178 (68) ($\text{M}^+ - 2 \text{ H}$), 103 (2) ($\text{M}^+ - \text{Ph}$), 102 (17) ($\text{M}^+ - \text{Ph} - \text{H}$), 89 (25) (PhC^+), 77 (14) (Ph^+).

EI-MS ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$, PhCCPh) (70 eV): $t_{\text{R}} = 10.46 \text{ min}$; m/z (%) = 178 (100) (M^+), 89 (9) (PhC^+), 77 (2) (Ph^+).

EI-MS ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}$, PhCH_2SPh) (70 eV): $t_{\text{R}} = 11.06 \text{ min}$; m/z (%) = 200 (16) (M^+), 109 (6) ($\text{M}^+ - \text{Ph}$), 91 (100) ($\text{M}^+ - \text{SPh}$), 77 (2) (Ph^+).

EI-MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2$, PhSSPh) (70 eV): $t_{\text{R}} = 12.38 \text{ min}$; m/z (%) = 218 (43) (M^+), 141 (3) ($\text{M}^+ - \text{Ph}$), 109 (100) ($\text{M}^+ - \text{SPh}$), 77 (7) (Ph^+).

Einige Einkristalle wurden in *n*-Pentan gelöst und mit Chlortrimethylstannan bei RT umgesetzt. Als Abfangprodukt konnten die entsprechenden Abfangprodukte Trimethylphenylstannan (PhSnMe_3), Trimethyl(phenylthio)stannan (PhSSnMe_3), Benzylphenylsulfid (PhCH_2SPh) und Trimethyl[phenyl(phenylthio)methyl]stannan [$\text{PhSCH}(\text{Ph})\text{SnMe}_3$] durch eine GC/EI-MS Analyse nachgewiesen werden.

EI-MS ($C_9H_{14}Sn$, $PhSnMe_3$) (70 eV): $t_R = 3.32$ min; m/z (%) = 227 (100) ($M^+ - Me$), 212 (3) ($M^+ - 2 Me$), 197 (35) ($M^+ - 3 Me$), 119 (33) (Sn^+), 77 (11) (Ph^+).

EI-MS ($C_9H_{14}SSn$, $PhSSnMe_3$) (70 eV): $t_R = 5.55$ min; m/z (%) = 259 (11) ($M^+ - Me$), 229 (26) ($M^+ - 3 Me$), 110 (100) ($M^+ - SnMe_3$), 77 (39) (Ph^+).

EI-MS ($C_{13}H_{12}S$, $PhCH_2SPh$) (70 eV): $t_R = 7.38$ min; m/z (%) = 200 (15) (M^+), 109 (7) (PhS^+), 91 (100) ($M^+ - SPh$), 77 (2) (Ph^+).

EI-MS [$C_{16}H_{20}SSn$, $PhSCH(Ph)SnMe_3$] (70 eV): $t_R = 9.16$ min; m/z (%) = 364 (4) (M^+), 349 (1) ($M^+ - Me$), 199 (100) ($PhCHSPh^+$), 165 (52) ($SnMe_3^+$), 77 (20) (Ph^+).

6.3 Experimente an 2-silylsubstituierten Pyrrolidinen

6.3.1 *N*-Boc-Pyrrolidin (2)

30.00 g (137.46 mmol) Di-*tert*-Butyldicarbonat wurden in 150 mL THF vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wurde tropfenweise 18.41 g (258.85 mmol) Pyrrolidin zugegeben und nach 15 min. der Ansatz auf RT erwärmt. Nach weiteren 45 min. wurden 80 mL einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde fünfmal gegen je 50 mL Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen einmal mit 50 mL Wasser gewaschen, bevor sie über Natriumsulfat getrocknet wurden. Anschließend wurden das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Bestandteile bei RT im HV entfernt.

Man erhielt *N*-Boc-Pyrrolidin (**2**) als spektroskopisch reines Produkt in einer Ausbeute von 23.43 g (136.82 mmol) als farbloses Öl.^[33,119]

$C_9H_{17}NO_2$ (171.24 $g \cdot mol^{-1}$)

1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$, $CDCl_3$): $\delta = 1.43$ (s, 9H; $OCCH_3$), 1.79 (s, 4H; $NCH_2CH_2CH_2CH_2$), 3.27 (s, 4H; $NCH_2CH_2CH_2CH_2$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 25.3 (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 28.5 (3C) (CH_3), 45.7 (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 78.8 [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 154.6 (NCO).

Elementaranalyse	Ber.: C 63.13 %	H 10.01 %	N 8.18 %.
	Gef.: C 62.8 %	H 10.5 %	N 8.3 %.

6.3.2 Darstellung von *rac*-2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidinen

5.00 g (29.20 mmol) *N*-Boc-Pyrrolidin (**2**) wurden in 40 mL Diethylether vorgelegt und mit 4.07 g (5.36 mL, 35.04 mmol) getrocknetem TMEDA versetzt. Die Reaktionsmischung kühlte man auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und gab bei dieser Temperatur 26.95 mL (35.04 mmol) *s*-BuLi (1.3 molare Lösung in Cyclohexan) zu. Die Reaktionsmischung ließ man 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ rühren, bevor 35.04 mmol des entsprechenden Chlorsilans [8.16 g (7.20 mL) Chlormethyldiphenylsilan bzw. 5.98 g (5.87 mL) Chlordimethyldiphenylsilan] langsam zugetropft wurde. Es stellte sich eine orange Färbung ein. Anschließend erwärmte man die Reaktionsmischung auf RT und hydrolysierte die Lösung mit 30 mL Wasser. Nach der Phasentrennung schüttelte man die wässrige Phase zweimal gegen 30 mL und einmal gegen je 15 mL Diethylether aus. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Natriumsulfat abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind, aufgrund des dynamischen Prozesses der Rotation um die N-C-Bindung, vereinzelte Signale breit oder doppelt vorhanden.

rac-2-(Methyldiphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-30a)

Man erhielt *rac*-2-(Methyldiphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-30a) in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 7.47 g (20.32 mmol, 69.6 %) als leicht gelbes Öl - Siedepunkt: $165\text{ }^\circ\text{C}$ (Ofentemperatur) bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Verbindung *rac*-30a kristallisierte im Anschluss an die Kugelrohrdestillation aus, die Qualität der Kristalle reichte aber für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht aus.

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$ ($367.56\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 0.60\text{-}0.70$ (b, 3H; SiCH_3), 1.20-1.40 (m, 9H; CCH_3), 1.50-2.15 (m, 4H; NC_4H_7), 3.05-3.15 (b, 1H; NC_4H_7), 3.30-3.65 (m, 1H; NC_4H_7), 3.94 (b, 1H; NC_4H_7), 7.25-7.75 [m, 10H; $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -4.2$, -3.6 (SiCH_3), 24.5, 25.6 (NCHCH_2C), 28.3 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 46.6 (NCH), 46.6 (NCH_2C), 78.5, 79.3 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 127.7 (4C) (C-3, 5 von C_6H_5), 129.2 (2C) (C-4 von C_6H_5), 134.8 (6C) (C-1 von C_6H_5 und C-2, 6 von C_6H_5), 154.4, 154.8 (NCO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -9.7$ (b).

EI-MS (70 eV): $t_R = 11.16$ min; m/z (%) = 310 (5) ($\text{M}^+ - t\text{-Bu}$), 266 (29) [$\text{M}^+ - \text{CO}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 197 (53) (SiMePh_2^+), 113 (14) ($\text{M}^+ - \text{SiMePh}_2$, $- t\text{-Bu}$), 69 (38) [$\text{M}^+ - \text{SiMePh}_2$, $- \text{CO}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 57 (100) ($t\text{-Bu}^+$).

Elementaranalyse Ber.:	C 71.89 %	H 7.95 %	N 3.81 %.
Gef.:	C 71.6 %	H 8.1 %	N 3.8 %.

***rac*-2-(Dimethylphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-30b)**

Man erhielt *rac*-2-(Dimethylphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-30b) als hellgelbes Öl in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 5.25 g (17.19 mmol, 58.9 %) – Siedepunkt: 78 °C (Ofentemperatur) bei $7.6 \cdot 10^{-6}$ mbar.

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{SiNO}_2$ (305.49 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 0.30\text{-}0.40$ (m, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.42 (b, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50-2.05 (m, 4H; NC_4H_7), 2.90–3.10 (b, 1H; NC_4H_7), 3.30–3.65 (m, 2H; NC_4H_7), 7.25-7.55 (m, 5H; C_6H_5).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -4.1$, -2.9 (2C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.6, 25.8 (NCH_2C), 28.4, 28.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 28.5 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 46.7, 46.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 47.6 (NCHC), 78.5, 79.2 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 127.7 (2C) (C-3, 5 von C_6H_5), 128.8, 128.9 (C-4 von C_6H_5), 133.8 (2C) (C-2, 6 von C_6H_5), 138.1, 138.2 (C-1 von C_6H_5), 154.7, 154.8 (NCO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -1.9$ (b).

EI-MS (70 eV): t_R = 8.82 min; m/z (%) = 248 (18) ($M^+ - t\text{-Bu}$), 204 (44) ($M^+ - \text{CO}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 135 (100) (SiMe_2Ph^+), 70 (85) ($M^+ - \text{SiMe}_2\text{Ph}$, $-\text{CO}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57 (54) ($t\text{-Bu}^+$).

Elementaranalyse:	Ber.: C 66.84 %	H 8.91 %	N 4.56 %.
	Gef.: C 66.6 %	H 8.9 %	N 4.6 %.

6.3.3 (S)-2-(Methyldiphenylsilyl)-N-Boc-pyrrolidin [(S)-30a (e. r. = 94:6)]

5.00 g (29.20 mmol) *N*-Boc-Pyrrolidin (**2**) wurden in 50 mL Diethylether vorgelegt und mit 8.21 g (8.05 mL, 35.04 mmol) (–)-Sparteïn versetzt. Die Reaktionsmischung kühlte man auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und versetzte sie mit 26.95 mL (35.04 mmol) *s*-BuLi (1.3 molare Lösung in Cyclohexan). Die Reaktionslösung ließ man 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ rühren und stellte den Kolben anschließend über Nacht (14 h) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in den Kühlschrank. Unter fortgesetzter Kühlung tropfte man über einen Zeitraum von 15 min. 7.20 mL (8.16 g, 35.04 mmol) Chlormethyldiphenylsilan zu. Es stellte sich eine orange Färbung ein. Anschließend erwärmte man die Reaktionsmischung innerhalb von 1.5 h auf RT und rührte weitere 2 h bei dieser Temperatur. Man hydrolysierte die Lösung mit 30 mL Wasser. Nach der Phasentrennung schüttelte man die wässrige Phase zweimal gegen je 30 mL und zweimal gegen je 15 mL Diethylether aus. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Natriumsulfat abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhielt (S)-2-(Methyldiphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin [(S)-**30a** (e. r. = 94:6)] in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 9.46 g (25.74 mmol, 88.2 %) als leicht gelbes Öl - Siedepunkt: $165\text{ }^\circ\text{C}$ (Ofentemperatur) bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Spektroskopische Charakterisierung analog zum Racemat.

6.3.4 2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (32)

rac-2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-32)

3.65 g (9.93 mmol) *rac*-2-(Methyldiphenylsilyl)-*N*-Boc-pyrrolidin (*rac*-30a) wurden in 50 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und mittels eines Eisbades auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wurden 5.66 g (3.85 mL, 49.64 mmol) Trifluoressigsäure zugegeben, das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung wurde weitere 60 min. bei RT gerührt. Anschließend versetzte man die Reaktionslösung bei 0 °C mit 15 mL 2 N wässriger Natronlauge bis sich ein pH-Wert >10 einstellte. Die wässrige Phase schüttelte man zweimal gegen je 15 mL und dreimal gegen je 5 mL Dichlormethan aus. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Natriumsulfat abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhielt *rac*-2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-32) in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 1.05 g (3.92 mmol, 39.6 %) als hellgelbes Öl - Siedepunkt: 160 °C (Ofentemperatur) bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

$C_{17}H_{21}NSi$ (267.44 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.62 (s, 3 H; SiCH₃), 1.50-1.80 (m, 4H; NC₄H₇), 1.90-2.00 (m, 1H; NH), 2.70-2.80 (m, 2H; NC₄H₇), 2.95-3.10 (m, 1H; NC₄H₇), 7.30-7.65 [m, 10H; Si(C₆H₅)₂].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -6.0 (SiCH₃), 26.6 (NCHCH₂C), 28.7 (NCHCH₂CH₂C), 47.3 (NCHC), 49.0 (NCH₂C), 127.9 (4C) [C-3, 5 von Si(C₆H₅)₂], 129.5 (2C) [C-4 von Si(C₆H₅)₂], 135.0 (4C) [C-2, 6 von Si(C₆H₅)₂], 135.4, 135.6 (2C) [C-1 von Si(C₆H₅)₂].

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -8.3.

EI-MS (70 eV): t_R = 9.49 min; m/z (%) = 267 (1) (M⁺), 266 (2) (M⁺-H), 197 (9) (SiMePh₂⁺), 70 (100) (M⁺-SiMePh₂).

Elementaranalyse	Ber.: C 76.35 %	H 7.91 %	N 5.24 %.
	Gef.: C 76.3 %	H 8.0 %	N 5.2 %.

(S)-2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(S)-32 (e. r. = 94:6)]

Die Darstellung von (S)-32 (e. r. = 94:6) erfolgte analog zu *rac*-2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-32). Man erhielt (S)-2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(S)-32] in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 0.93 g (3.46 mmol, 35.0 %) als hellgelbes Öl - Siedepunkt: 160 °C (Ofentemperatur) bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Die Charakterisierung stimmte mit dem entsprechenden Racemat *rac*-32 überein.

6.3.5 Bestimmung des Enantiomerenreinheit von (S)-32 (e. r. = 94:6)

Zu 100 mg (0.37 mmol) *rac*-32 wurden 68.27 mg (0.45 mmol) (S)-(+)-Mandelsäure gegeben und in 500 μ L CDCl₃ gelöst.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.56 [s, 3 H; SiCH₃, (*R*)-Enantiomer], 0.59 [s, 3 H; SiCH₃, (*S*)-Enantiomer], 1.15-1.70 (m, 4H; NC₄H₇), 1.85-2.00 (m, 1H; NH), 2.70-2.80 (m, 2H; NC₄H₇), 2.55-3.10 (m, 1H; NC₄H₇), 4.93 (s, 1H; Mandelsäure), 7.10-7.65 [m, 15H; Si(C₆H₅)₂, Mandelsäure].

Zu 100 mg (0.37 mmol) (S)-32 (e. r. = 94:6) wurden 68.27 mg (0.45 mmol) (S)-(+)-Mandelsäure gegeben und in 500 μ L CDCl₃ gelöst.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.56 [s, 3 H; SiCH₃, (*R*)-Enantiomer], 0.59 [s, 3 H; SiCH₃, (*S*)-Enantiomer], 1.15-1.70 (m, 4H; NC₄H₇), 1.85-2.00 (m, 1H; NH), 2.70-2.80 (m, 2H; NC₄H₇), 2.55-3.10 (m, 1H; NC₄H₇), 4.93 (s, 1H; Mandelsäure), 7.10-7.65 [m, 15H; Si(C₆H₅)₂, Mandelsäure].

Im ¹H-NMR-Spektrum konnte eine Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe am Silicium in zwei Singulettensignale (0.56 und 0.59 ppm) beobachtet werden. Für die racemische Verbindung *rac*-32 stellte sich, wie erwartet, ein Integralverhältnis von nahezu 1:1 ein. Im Spektrum des enantiomerenangereicherten

Silans (*S*)-**32** (e. r. = 94:6) erhielt man ein Integralverhältnis von 94:6. Das bedeutet ein Enantiomerenverhältnis e. r. = 94:6.

Die Zuordnung der absoluten Konfiguration konnte an dieser Stelle noch nicht getroffen werden. Im Vorgriff auf die Bestimmung der absoluten Konfiguration (*Kapitel 4.2.3.3*), wird an dieser Stelle erwähnt, dass das Hauptenantiomer die absolute Konfiguration (*S*) besaß.

6.3.6 *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) (Methylierung mit Methyljodid)

0.15 g (0.56 mmol) *rac*-2-(Methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**32**) wurden in 10 mL Ethanol vorgelegt und bei 0 °C mit 79.49 mg (0.56 mmol) Methyljodid versetzt. Die Reaktionsmischung ließ man 60 min. bei RT rühren und entfernte anschließend die leicht flüchtigen Bestandteile im HV. Den leicht gelben, öligen Rückstand löste man in 5 mL Dichlormethan, schüttelte die organische Phase dreimal gegen je 2 mL 2N NaOH aus. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Salz abfiltriert und das Dichlormethan entfernt. Man erhielt ein hellgelbes Öl. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Spektroskopische Charakterisierung des Produktes *rac*-**31a** analog der Reduktion *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**).

6.3.7 Reduktion von 2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidinen

Variante 1 (Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid):

0.60 g (15.81 mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 70 mL THF vorgelegt und 1 h zum Sieden erhitzt. Die Suspension kühlte man anschließend auf 0 °C ab und tropfte über einen Zeitraum von 15 min. eine Lösung aus 2.72 mmol 2-silylsubstituierten *N*-Boc-Pyrrolidin in 10 mL THF zu. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht (18 h) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT hydrolisierte man

unter Eiskühlung das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit ca. 15 mL 5 %iger wässriger KOH-Lösung und erhitzte die Reaktionslösung zum Vervollständigen der Reaktion 1.5 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen filtrierte man den farblosen, flockigen Niederschlag ab und wusch ihn mit 50 mL THF. Die gesammelte Emulsion aus organischer THF-Phase und Wasser wurde anschließend dreimal gegen je 30 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, das Salz abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer bei Normaldruck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Variante 2 (Reduktion mit *i*-Bu₂AlH):

39.28 mmol 2-silylsubstituiertes *N*-Boc-Pyrrolidin wurden in 150 mL THF aufgenommen und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Man versetzte die Reaktionsmischung tropfenweise mit 19.50 g (137.00 mmol, 137.00 mL einer 1 molaren Lösung in Cyclohexan) *i*-Bu₂AlH und ließ diese anschließend auf RT erwärmen. Man erhitzte die Reaktionsmischung 28-32 h unter Rückfluss und kühlte sie im Anschluss auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Bei dieser Temperatur setzte man 8 mL Wasser tropfenweise zu und filtrierte anschließend den ausgefallenen Feststoff ab. Dieser wurde mit 300 mL Diethylether nachgespült und die gesammelten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die leichtflüchtigen Verunreinigungen wurden im HV bei RT entfernt. Anschließend unterzog man das Rohprodukt einer Kugelrohrdestillation.

rac-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-31a)

Man erhielt *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-31a) in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 0.40 g (1.42 mmol, 52.2 %; nach Variante 1), 5.61 g (19.92 mmol, 50.7 %, nach Variante 2, 28 h Refluxierzeit) als farbloses Öl - Siedepunkt: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ofentemperatur) bei $5\cdot 10^{-3}$ mbar.

C₁₈H₂₃NSi (281.47 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.64 (s, 3H; SiCH₃), 1.60-2.25 (m, 6H; NC₄H₇), 2.13 (s, 3H; NCH₃), 3.00-3.10 (m, 1H; NC₄H₇), 7.25-7.70 [m, 10H; Si(C₆H₅)₂].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -6.3$ (SiCH_3), 24.4 (NCHCH_2C), 28.8 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 43.9 (NCH_3), 55.6 (NCHC), 60.0 (NCH_2C), 127.7, 127.8 (4C) [C-3, 5 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 129.1, 129.2 (2C) [C-4 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 134.7, 135.0 (4C) [C-2, 6 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 136.3, 137.1 (2C) [C-1 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -11.3$.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.77$ (s, 3H; SiCH_3), 1.60-2.30 (m, 6H; NC_4H_7), 2.32 (s, 3H; NCH_3), 3.05-3.25 (m, 1H; NC_4H_7), 7.15-8.00 [m, 10H; $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -5.4$ (SiCH_3), 24.9 (NCHCH_2C), 29.2 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 43.9 (NCH_3), 55.7 (NCHC), 60.0 (NCH_2C), 127.6, 127.9 (4C) [C-3, 5 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 129.3, 129.5 (2C) [C-4 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 135.2, 135.5 (4C) [C-2, 6 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 137.4 (2C) [C-1 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, TMS): $\delta = -11.6$.

EI-MS (70 eV): $t_R = 9.21$ min; m/z (%) = 281 (1) (M^+), 277 (1) (M^+-4H), 266 (1) (M^+-Me), 262 (1), (M^+-4H , $-\text{Me}$), 197 (3) (SiMePh_2^+), 105 (6) (M^+-MePh_2 , -7H), 84 (100) ($\text{M}^+-\text{SiMePh}_2$).

Elementaranalyse	Ber.: C 76.81 %	H 8.24 %	N 5.01 %.
	Gef.: C 76.3 %	H 8.2 %	N 4.7 %.

***N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-31a (e. r. = 94:6)]**

Man erhielt *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-31a (e. r. = 94:6)] in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 0.33 g (1.18 mmol, 43.5 %, nach Variante 1), 5.68 g (20.18 mmol, 51.4 %, nach Variante 2, 28 h Refluxierzeit) als farbloses Öl - Siedepunkt: 120 °C (Ofentemperatur) bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Die spektroskopische Charakterisierung entsprach dem Racemat *rac*-31a.

rac-N-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (rac-31b)

Man erhielt *rac-N-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (rac-31b)* als eine farblose Flüssigkeit in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 6.32 g (28.83 mmol, 73.4 %, nach Variante 2, 32 h Refluxierzeit) – Siedepunkt: 60 °C (Ofentemperatur) bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

$C_{13}H_{21}SiN$ (219.40 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.28, 0.36 (s, 6H; Si(CH₃)₂), 1.55-2.05 (m, 6H; NC₄H₇), 2.19 (s, 3H; NCH₃), 2.95–3.15 (m, 1H; NC₄H₇), 7.30–7.60 (m, 5H; C₆H₅).

{¹H}-¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -4.8, -4.2 (2C) [Si(CH₃)₂], 24.3 (NCH₂CH₂CH₂CH), 28.4 (NCH₂CH₂C), 43.7 (NCH₃), 56.9 (NCHC), 60.1 (NCH₂C), 127.7 (2C) [C-3, 5 von C₆H₅], 128.9 (C-4 von C₆H₅), 133.9 (2C) (C-2, 6 von C₆H₅), 138.8 (C-1 von C₆H₅).

{¹H}-²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -5.1.

EI-MS (70 eV): t_R = 5.68 min; m/z (%) = 219 (2) (M⁺), 204 (2) (M⁺-CH₃), 135 (6) (SiMe₂Ph⁺), 84 (100) (M⁺-SiMe₂Ph).

Elementaranalyse:	Ber.: C 71.17 %	H 9.65 %	N 6.38 %.
	Gef.: C 70.1 %	H 9.4 %	N 5.5 %.

6.3.8 Enantiomerenreinheitsbestimmung von *rac-N-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(S)-31a (e. r. = 94:6)]*

Zu 35.00 mg ($1.24 \cdot 10^{-4}$ mol) *rac-N-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (rac-31a)* wurden ein Stoffmengenäquivalent [19.00 mg ($1.24 \cdot 10^{-4}$ mol)] (*R*)-(-)-Mandelsäure gegeben und in 500 μ L CDCl₃ gelöst.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.74 [s, 3H; SiCH₃, (*R*)-Enantiomer], 0.79 [s, 3H; SiCH₃, (*S*)-Enantiomer], 1.75-2.15 (m, 5H; NC₄H₇), 2.32 [s, 3H; NCH₃, (*R*)-Enantiomer], 2.43 [s, 3H; NCH₃, (*S*)-Enantiomer], 2.45-2.90 (m, 1H; NC₄H₇), 3.65-4.00 (m, 1H; NC₄H₇), 4.94 (s, 1H; Mandelsäure), 7.10-7.60 (m, 15H; C₆H₅).

Zu 35.00 mg ($1.24 \cdot 10^{-4}$ mol) *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] wurde ein Stoffmengenäquivalent [19.00 mg ($1.24 \cdot 10^{-4}$ mol)] (*R*)-(-)-Mandelsäure gegeben und in 500 μ L CDCl_3 gelöst.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): δ = 0.74 [s, 3H; SiCH_3 , (*R*)-Enantiomer], 0.79 [s, 3H; SiCH_3 , (*S*)-Enantiomer], 1.75-2.15 (m, 5H; NC_4H_7), 2.26 (s, 3H; NCH_3 , (*R*)-Enantiomer], 2.27 [(s, 3H; NCH_3 , (*S*)-Enantiomer], 2.35-3.00 (m, 1H; NC_4H_7), 3.55-3.95 (m, 1H; NC_4H_7), 4.97 (s, 1H; Mandelsäure), 7.10-7.65 (m, 15H; C_6H_5).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte eine Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe am Silicium in zwei Singulettensignale (0.74 und 0.79 ppm) beobachtet werden. Für die racemische Verbindung *rac*-**31a** stellte sich, wie erwartet, ein Integralverhältnis von nahezu 1:1 ein. Im Spektrum des enantiomerenangereicherten Pyrrolidins (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6) erhielt man ein Integralverhältnis von 94:6. Dadurch konnte das Enantiomerenverhältnis von 94:6 (*Kapitel 4.2.2.1*) bestätigt werden.

6.3.9 Enantiomerenanreicherung von *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a**]

11.40 g (40.50 mmol) enantiomerenangereichertes *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin [(*S*)-**31a** (e. r. = 94:6)] wurden in 25 mL Diethylether aufgenommen. Dazu gab man eine Lösung aus 6.15 g (40.50 mmol) (*R*)-(-)-Mandelsäure in 175 mL Diethylether. Es fiel ein weißer, kristalliner Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde von den Kristallen abgetrennt und diese Kristalle viermal aus Isopropanol in der Siedehitze umkristallisiert. Die Einkristalle wurden NMR-spektroskopisch untersucht und einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Man erhielt *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin·(*R*)-(-)-Mandelsäure [(*S*)-**31a**·(*R*)-(-)-Mandelsäure] in einer Ausbeute von 4.80 g [11.07 mmol, 31.1 % bezogen auf (*S*)-**31a**].

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{Si}$ ($433.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 0.79$ [s, 3H; SiCH_3 , (*S*)-Enantiomer], 1.85–2.15 (m, 4H; NC_4H_7), 2.29 [s, 3H; NCH_3 , (*S*)-Enantiomer], 2.55 (b, 1H; NC_4H_7), 2.74, 3.85 (b, 2H; NC_4H_7), 4.97 (s, 1H; Mandelsäure), 7.15–7.60 (m, 15H; C_6H_5).

$\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -7.7$ (SiCH_3), 23.6 (NCHCH_2C), 28.5 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 42.0 (NCH_3), 57.3 (NCHC), 58.2. (NCH_2C), 74.2 [$\text{CC}(\text{OH})\text{C}$ Mandelsäure], 126.5 (4C) [C-3, 5 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 126.8 (2C) [C-4 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 127.9 (4C) [C-2, 6 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 128.3 (2C) (C-3, 5 Mandelsäure), 130.2 (C-4 Mandelsäure), 134.5 (2C) [C-1 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 134.9 (C-2, 6 Mandelsäure), 142.7 (C-1 Mandelsäure), 177.9 [$\text{C}(\text{O})\text{OHC}$ Mandelsäure].

$\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -10.9$.

Elementaranalyse:	Ber.: C 72.02 %	H 7.21 %	N 3.23 %.
	Gef.: C 72.0 %	H 7.2 %	N 3.2 %.

Freisetzung der enantiomerenreinen Verbindung (*S*)-31a (e. r. $\geq 99:1$)

4.80 g (11.07 mmol) *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin·(*R*)-(–)-Mandelsäure [(*S*)-31a·(*R*)-(–)-Mandelsäure] wurden in ca. 80 mL Diethylether gelöst und diese organische Phase dreimal gegen 25 mL 2N NaOH ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und die leicht flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Man erhielt *N*-Methyl-(*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin in einer Ausbeute von 95.6 % [bezogen auf (*S*)-31a·(*R*)-(–)-Mandelsäure] mit einem Enantiomerenverhältnis $>99:1$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NSi}$ (281.47 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 0.67$ (s, 3H; SiCH_3), 1.60-2.25 (m, 6H; NC_4H_7), 2.16 (s, 3H; NCH_3), 3.05-3.15 (m, 1H; NC_4H_7), 7.25-7.70 [m, 10H; $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$].

$\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -6.3$ (SiCH_3), 24.4 (NCHCH_2C), 28.8 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 43.9 (NCH_3), 55.6 (NCHC), 60.0 (NCH_2C), 127.7 (4C) [C-3, 5 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 129.1, 129.2 (2C) [C-4 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$],

134.7, 135.0 (4C) [C-2, 6 von Si(C₆H₅)₂], 136.3, 137.1 (2C) [C-1 von Si(C₆H₅)₂].

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -11.3.

Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +54.7$ (CH₂Cl₂, 1.10 g/100 mL).

Elementaranalyse	Ber.: C 76.81 %	H 8.24 %	N 5.01 %.
	Gef.: C 76.5 %	H 8.2 %	N 4.97 %.

6.3.10 Racematspaltung von *rac-N-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin* (*rac-31b*)

0.20 g (0.91 mmol) *rac-N-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin* (*rac-31b*) wurden in 5 mL Diethylether aufgenommen. Dazu gab man eine Lösung aus 0.14 g (0.91 mmol) (*S*)-(+)-Mandelsäure in 5 mL Diethylether. Zunächst erhielt man lediglich ein gelbes Öl, aus dem nach 3 d farblose, nadelförmige Einkristalle isoliert werden konnten. Das Lösungsmittel und das verbliebene Öl wurden von den Kristallen abgetrennt. Die Einkristalle wurden einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*S*)-**31b**·(*S*)-(+)-Mandelsäure erfolgt in *Kapitel 4.2.3.4*.

Da man nur einzelne Kristalle gewinnen konnte, wurde die Ausbeute nicht bestimmt.

C₂₁H₃₀NO₃Si (372.55 g·mol⁻¹)

6.3.11 Lithiierung von 2-silylsubstituierten *N*-Methylpyrrolidinen

0.53 mmol 2-silylsubstituiertes *N*-Methylpyrrolidin [*rac-31a*, (*S*)-**31a** (e. r. = 94:6), (*S*)-**31a** (e. r. ≥ 99:1) und *rac-31b*] wurden in ca. 5 mL *n*-Pentan vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend versetzte man die Reaktionsmischung mit 0.59 mmol *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) und ließ sie anschließend auf RT erwärmen. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT aufbewahrt und im Anschluss für mehrere Tage auf -30 °C bzw. -80 °C gekühlt. Da keine kristallinen Produkte

erhalten werden konnten, wurden die Lösungen für die nachfolgenden Abfangreaktionen verwendet.

6.3.12 *rac*-N-Methyl-2-[[{(trimethylsilyl)methyl}diphenylsilyl]pyrrolidin (*rac*-44a) und N-Methyl-(S)-2-[[{(trimethylsilyl)methyl}diphenylsilyl]pyrrolidin [(S)-44a]

Die Reaktionslösungen aus 0.53 mmol *rac*-N-Methyl-2-[(lithiomethyl)diphenylsilyl]pyrrolidin (*rac*-31a) und aus 0.53 mmol N-Methyl-(S)-2-[(Lithiomethyl)diphenylsilyl]pyrrolidin [(S)-31a] in *n*-Pentan wurden auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und jeweils mit 64.10 mg (0.59 mmol) Me_3SiCl versetzt. Anschließend ließ man die Reaktionsmischungen auf RT erwärmen und entfernte die leichter flüchtigen Bestandteile im HV. Eine NMR-spektroskopische Analyse der gelblichen Öle zeigte, dass die Umsetzung nur zu ca. 50 % erfolgt war.

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NSi}_2$ (353.63 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -0.19$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.29, 0.38 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 13.99$ Hz, 2H; SiCH_2Si), 1.48-2.04 (m, 6H; NC_4H_7), 2.17 (s, 3H; NCH_3), 3.00-3.10 (m, 1H; NC_4H_7), 7.20-7.70 [m, 10H; $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -1.4$ (SiCH_2Si), 1.5 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.3 (NCHCH_2C), 28.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 44.5 (NCH_3), 56.4 (NCHC), 59.9 (NCH_2C), 127.5 (4C) [C-3,5 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 129.0 (2C) [C-4 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 135.0 (4C) [C-2,6 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 136.9 (2C) [C-1 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$].

6.3.13 Bis[*rac*-2-((Lithiomethyl)diphenylsilyl)-*N*-methylpyrrolidin·THF]

0.15 g (0.53 mmol) *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) wurden in 5 mL *n*-Pentan und ca. 10 Tropfen THF gelöst. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.35 mL (0.59 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmen und anschließend bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank aufbewahrt. Nach 3 d erhielt man farblose Einkristalle, die man einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterziehen konnte.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [*rac*-**33a**·THF]₂ erfolgt in Kapitel 4.2.4.1.

$\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (662.55 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -1.17$ (s, 2H; SiCH₂Li), 1.00-1.15 (m, 1H, C₄H₇), 1.50-1.60 (m, 4H; OCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.65-2.20 (m, 5H; NC₄H₇), 2.30 (s, 3H; NCH₃), 3.05-3.25 (m, 1H; NC₄H₇), 3.55-3.75 (m, 4H; OCH₂CH₂CH₂CH₂), 7.20-8.20 (m, 10H; C₆H₅).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -18.9$ (SiCH₂Li), 22.8 (NCHCH₂C), 24.9 (OCH₂CH₂C, OC₄H₈), 30.0 (NCH₂CH₂C), 44.6 (NCH₃), 59.4 (NCHC), 60.3 (NCH₂C), 68.1 (OCH₂CH₂C, OC₄H₈), 128.2, 128.5 (4C) [C-3, 5 von Si(C₆H₅)₂], 128.8, 129.1 (2C) [C-4 von Si(C₆H₅)₂], 134.95, 135.01 (4C) [C-2, 6 von Si(C₆H₅)₂], 137.4 (2C) [C-1 von Si(C₆H₅)₂].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (59.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -3.7$.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li}$ -NMR (116.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 3.3$.

6.3.14 *rac*-2-[(Lithiomethyl)diphenylsilyl]-*N*-methylpyrrolidin·TMEDA

0.15 g (0.53 mmol) *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**33a**) wurden in 5 mL *n*-Pentan und 73.90 mg (0.64 mmol) TMEDA gelöst. Dieses Reaktionsgemisch wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.35 mL (0.59 mmol) *t*-BuLi

(1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Danach ließ man die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmen und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank aufbewahrt. Nach 1 d erhielt man farblose Einkristalle, die man einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterziehen konnte.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *rac*-**33a**·TMEDA erfolgt in *Kapitel 4.2.4.1*.

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{LiN}_3\text{Si}$ ($403.61\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

6.3.15 *rac*-*N*-Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (*rac*-**34a**)

2.63 g (9.34 mmol) *rac*-*N*-Methyl-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31a**) wurden in 50 mL *n*-Pentan gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur mit 11.00 mL (18.68 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt und anschließend wieder auf RT erwärmt. Währenddessen wurden 4.08 g (18.68 mmol) Diphenyldisulfid 1 h im HV getrocknet, in 20 mL *n*-Pentan gelöst und anschließend auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung gab man die Reaktionsmischung der Lithiumverbindung *rac*-**33a** in *n*-Pentan, welche vorher ebenfalls auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt worden war. Danach ließ man die vereinigte Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmen und über Nacht bei RT rühren.

Zur Aufarbeitung wurden die leichter flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Zum Rückstand gab man 80 mL Diethylether und schüttelte die organische Phase dreimal gegen je 25 mL Wasser aus. Anschließend extrahierte man die organische Phase zweimal mit je 25 mL 2N HCl und überführte die stickstoffsubstituierten Reaktionskomponenten in die wässrige Phase. Danach wurde der pH-Wert mit 2N wässriger NaOH-Lösung auf pH 12 eingestellt und diese wässrige Phase dreimal gegen je 40 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und im Anschluss daran die leichter flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Rohprodukt wurde einer Kugelrohrdestillation unterzogen. Man erhielt *rac*-*N*-Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (*rac*-**34a**) in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 0.61 g (1.57 mmol, 16.8 %) – Siedepunkt: $221\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ofentemperatur) bei $5\cdot 10^{-4}$ mbar.

$C_{24}H_{27}NSSi$ (389.64 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 1.60-1.80 (m, 2H; NC₄H₇), 1.85-2.15 (m, 3H; NC₄H₇), 2.20 (s, 3H; NCH₃), 2.30-2.45 (m, 1H; NC₄H₇), 2.79, 2.83 (AB-System, ²J_{AB} = 12.0 Hz, 2H; SiCH₂S), 3.00-3.15 (m, 1H; NC₄H₇), 7.00-7.95 [m, 15H; Si(C₆H₅)₂, S(C₆H₅)].

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 14.6 (SiCH₂S), 24.6 (NCHCH₂C), 28.8 (NCHCH₂CH₂C), 44.2 (NCH₃), 54.9 (NCHC), 59.7 (NCH₂C), 124.8 [C-4 von S(C₆H₅)], 126.2 (2C) [C-2, 6 von S(C₆H₅)], 127.8, 127.9 (4C) [C-3, 5 von Si(C₆H₅)₂], 128.7 (2C) [C-3, 5 von S(C₆H₅)], 129.8, 129.9 (2C) [C-4 von Si(C₆H₅)₂], 133.1, 134.1 (2C) [C-1 von Si(C₆H₅)₂], 135.5, 135.7 (4C) [C-2, 6 von Si(C₆H₅)₂], 140.3 [C-1 von S(C₆H₅)].

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -14.1.

EI-MS (70 eV): t_R = 13.95 min; m/z (%) = 389 (1) (M⁺), 385 (1) (M⁺-4H), 304 (1) (SiPh₂CH₂SPh⁺), 280 (1) (M⁺-SPh), 227 (4) (SiPhCH₂SPh⁺), 84 (100) (M⁺-SiPh₂CH₂SPh).

Elementaranalyse	Ber.: C 73.98 %	H 6.98 %	N 3.59 %	S 8.23 %.
	Gef.: C 73.5 %	H 7.2 %	N 3.6 %	S 7.9 %.

6.3.16 Bis[2-{{Lithio(phenylthio)methyl}diphenylsilyl}-N-methylpyrrolidin]

100.00 mg (0.26 mmol) *rac*-N-Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (*rac*-**34a**) wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 5 mL *n*-Pentan und 1 mL Toluol gelöst. Diese Reaktionslösung kühlte man auf -78 °C und versetzte sie bei dieser Temperatur mit 0.18 mL (0.31 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan). Danach ließ man die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmen. Nach 2 h erhielt man nadelförmige farblose Kristalle, die man einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterziehen konnte.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [35]₂ erfolgt in *Kapitel 4.2.4.3*.

$C_{48}H_{52}Li_2N_2S_2Si_2$ (791.19 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₅CD₃, C₆D₅CD₃): δ = 0.80-2.60 (m, 10H; nicht aufgelöst), 3.00-3.15 (m, 1H; NC₄H₇), 6.70-7.95 [m, 15H; Si(C₆H₅)₂, S(C₆H₅)].

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₅CD₃, C₆D₅CD₃): δ = -2.4 [SiCH(Li)S], 24.7 (NCHCH₂C), 29.0 (NCHCH₂CH₂C), 44.1 (NCH₃), 58.9 (NCHC), 59.2 (NCH₂C), 124.9 [C-4 von S(C₆H₅)], 126.5 (2C) [C-2, 6 von S(C₆H₅)], 128.06, 128.14 (4C) [C-3, 5 von Si(C₆H₅)₂], 128.6 (2C) [C-3, 5 von S(C₆H₅)], 129.9, 130.0 (2C) [C-4 von Si(C₆H₅)₂], 135.7, 135.9 (2C) [C-1 von Si(C₆H₅)₂], 136.0, 136.2 (4C) [C-2, 6 von Si(C₆H₅)₂], nicht lokalisiert [C-1 von S(C₆H₅)].

{¹H}⁷Li-NMR (116.6 MHz, C₆D₅CD₃): δ = 2.0.

6.3.17 [*n*-Butyl][{(N-methyl-2-pyrrolidino)diphenylsilyl}{phenylthio}methyl]-magnesium (36)

100.00 mg (0.26 mmol) *rac*-N-Methyl-2-[diphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (*rac*-**34a**) wurden in ca. 5 mL *n*-Pentan gelöst. Diese Reaktionslösung kühlte man auf -78 °C und versetzte sie bei dieser Temperatur mit 0.31 mL (0.31 mmol) Bu₂Mg (1.0 molare Lösung in Heptan). Danach ließ man das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmen. Auch nach mehreren Tagen an RT und anschließendem Abkühlen für mehrere Tage auf -30 °C bzw. -80 °C erhielt man keine Einkristalle. Nach 2 d bei RT erhielt man lediglich einen nichtkristallinen Feststoff, der sich in Abfangexperimenten als Edukt erwies.

6.3.18 *N*-Methyl-2-[[{(tributylstanno)(phenylthio)methyl}diphenylsilyl]pyrrolidin (45)

Abfangreaktion der Lithiumverbindung 35

Eine Lösung aus 0.26 mmol *N*-Methyl-2-[diphenyl{lithio(phenylthio)methyl}silyl]pyrrolidin (**35**) in 5 mL *n*-Pentan wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und anschließend mit 93.10 mg (0.29 mmol) Tributylchlorstannan versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und alle leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der ölige Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Bei einigen NMR-Experimenten war das Stickstoffzentrum auf der NMR-Zeitskala unter diesen Bedingungen aus sterischen Gründen fixiert, so dass eine zusätzliche *Separierung* der Resonanzsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu beobachten war. Dieses Resultat wurde allerdings nicht weiter untersucht. Aus dem ^{13}C - und dem ^{29}Si -NMR-Spektrum konnte ein Diastereomerenverhältnis D1:D2 von 58 zu 42 ermittelt werden.

$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NSSiSn}$ ($552.44\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 0.50\text{--}2.90$ (m, 20H; $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NSSiSn}$), 6.95–7.90 [m, 15H, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 8.5\text{--}9.7$ [$\text{SiCH}(\text{Sn})\text{S}$], 11.4, 11.6, 11.7, 11.8 (3C) (SnCH_2CH_2), 13.6, 13.68, 13.71, 13.8 (3C) ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.4, 24.5, 24.7, 24.8 (NCHCH_2C), 27.31, 27.32 (3C) ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.5, 27.6, 27.9, 28.2 (3C) ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.9, 29.0, 29.2, 29.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 44.70, 44.74, 44.8, 44.9 (NCH_3), 54.8, 55.0 (NCH), 59.37, 59.42, 59.56, 59.62 (NCH_2), 122.1, 122.3, 123.1, 123.2 [C-4 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 124.8, 125.4, 126.1, 127.2 (2C) [C-2, 6 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 127.51, 127.53, 127.58, 127.62, 127.67, 127.72, 127.8, 127.9 (4C) [C-3, 5 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 128.55, 128.60, 128.6, 128.7 (2C) [C-3, 5 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 129.3, 129.37, 129.42, 129.5 (2C) [C-4 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 133.8, 133.9, 134.0, 134.1 (2C) [C-1 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 135.5, 135.6, 135.7, 135.87, 135.90, 135.93, 136.1, 136.2 (4C) [C-2, 6 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 140.1, 140.3, 140.5, 140.7 [C-1 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -11.1, -11.3, -12.3, -12.5$.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, CDCl_3 , SnMe_4): $\delta = 0.8, 0.0, -2.5, -2.8$.

Abfangreaktion der Magnesiumverbindung **36**

Eine Lösung aus 0.26 mmol [*n*-Butyl][{(N-methyl-2-pyrrolidino)diphenylsilyl}{phenylthio}methyl]magnesium (**36**) in 5 mL *n*-Pentan wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 169.21 mg (0.52 mmol) Tributylchlorstannan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf RT erwärmt und alle leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der ölige Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum konnte ein Diastereomerenverhältnis D1:D2 von 41:59 ermittelt werden.

$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NSSiSn}$ ($552.44\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

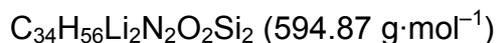
^1H -NMR (400.13 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = 0.50\text{--}2.90$ (m, 20H; $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NSSiSn}$), 6.95–7.90 [m, 15H, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta =$ nicht lokalisiert [$\text{SiCH}(\text{Sn})\text{S}$], nicht lokalisiert (SnCH_2CH_2), nicht lokalisiert (3C) ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 24.5, 24.7 (NCHCH₂C), 27.6 ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.9 (3C) ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.4, 29.7 (NCH₂CH₂C), 44.7, 44.8 (NCH₃), 54.8 (NCH), 59.4, 59.5 (NCH₂), 125.4, 125.6 [C-4 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 127.2 [C-2, 6 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 127.51, 127.53, 127.62, 127.67 (4C) [C-3, 5 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 128.46, 128.55, 128.60, 128.63 (2C) [C-3, 5 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 129.3, 129.37, 129.42, 129.5 (2C) [C-4 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 133.1, 133.9 (2C) [C-1 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 135.6, 135.9 (4C) [C-2, 6 von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 140.5, 140.7 [C-1 von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$].

6.3.19 Bis[2-{(Lithiomethyl)methylphenylsilyl}-*N*-methylpyrrolidin-THF]

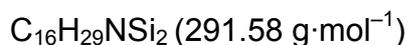
200.00 mg (0.91 mmol) *rac-N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) wurden in 5 mL *n*-Pentan und 4 Tropfen THF gelöst. Diese Reaktionslösung kühlte man auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und versetzte sie bei dieser Temperatur mit 0.59 mL (1.00 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan). Danach ließ man die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmen und stellte sie anschließend über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in den Kühlschrank. Man erhielt farblose Einkristalle, die man einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterziehen konnte.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **[33b·THF]₂** erfolgt in *Kapitel 4.2.5.1*. Eine NMR-spektroskopische Analyse gelang, aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Lithiumkristalle, nicht.



6.3.20 *N*-Methyl-2-[methyl{(trimethylsilyl)methyl}phenylsilyl]pyrrolidin (**44b**)

0.40 g (1.82 mmol) *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) wurden in 20 mL *n*-Pentan gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung gab man 1.29 mL (2.19 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) und die Reaktionsmischung langsam wieder auf RT aufwärmen. Nach 3 h bei RT wurde die Lithiumverbindung erneut auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 0.24 g (2.19 mmol) Me_3SiCl umgesetzt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT wurden die leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand in 30 mL Diethylether gelöst und diese organische Phase dreimal gegen je 15 mL NaOH ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde wiederum dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile im HV wurde das Rohprodukt einer Kugelrohrdestillation unterzogen. Man erhielt *N*-Methyl-2-[methyl(trimethylsilyl)phenylsilyl]pyrrolidin (**44b**) als hellgelbes Öl in einer Ausbeute von 0.15 g (0.51 mmol, 28.27 %) mit einem Diastereomerenverhältnis D1:D2 von 53:47 – Siedepunkt $207\text{ }^\circ\text{C}$ (Ofentemperatur) bei $5\cdot 10^{-3}$ mbar.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -0.14$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1], -0.07 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D2], 0.00-0.22 (AB-Systeme, 2H; nicht aufgelöst, SiCH_2Si), 0.36 (s, 3H; SiCH_3 , D2), 0.41 (s, 3H; SiCH_3 , D1), 1.50-2.05 (m, 6H; NC_4H_7), 2.10 (s, 3H; NCH_3 , D1), 2.23 (s, 3H; NCH_3 , D2), 2.95-3-10 (m, 1H; NC_4H_7), 7.25-7.65 (m, 5H; C_6H_5).

{1H}-¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3 , CDCl_3): $\delta = -5.1$, -4.0 (SiCH_3), -1.2 , -0.6 (SiCH_2Si), 1.4, 1.5 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.1, 24.3 (NCHCH_2C), 28.5, 28.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 43.7, 44.0 (NCH_3), 57.7, 57.9 (NCHC), 60.1, 60.2 (NCH_2C), 127.5, 127.6 (2C) [C-3, 5 von C_6H_5], 128.76, 128.78 (C-4

von C₆H₅), 134.01, 134.05 (2C) (C-2, 6 von C₆H₅), 138.9, 139.0 (C-1 von C₆H₅).

{¹H}-²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -5.2, -4.9 [Si(Me)CH₂Si], 1.10, 1.14 [Si(CH₃)₃].

EI-MS (70 eV): t_R = 8.13 min; m/z (%) = 291 (4) (M⁺), 276 (11) (M⁺-CH₃), 207 (3) [M⁺-Me, -C₄H₇], 177 (9) (M⁺-3Me, -C₄H₇), 84 (69) [M⁺-SiMePh(SiMe₃)], 83 (100) [M⁺-SiMePh(SiMe₃), -H], 42 (41) (SiCH₂⁺).

6.3.21 *N*-Methyl-2-[(tributylstanno)methyl]methylphenylsilylpyrrolidin (46)

0.10 g (0.46 mmol) *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) wurden in 4 mL *n*-Pentan gelöst und auf -100 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gab man 0.33 mL (0.56 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) und ließ die Reaktionsmischung langsam wieder auf RT erwärmen. Nach 3 h bei RT wurde die Lithiumverbindung **33b** erneut auf -78 °C abgekühlt und mit 55.38 mg (0.51 mmol) Bu₃SnCl umgesetzt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT wurden die leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht, die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Es konnte anhand des ¹H-NMR-Spektrums ein Verhältnis der Diastereomeren D1:D2 von 59:41 bestimmt werden.

C₂₅H₄₇NSiSn (508.44 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -0.12, 0.00 (AB-System, ²J_{AB} = 13.10 Hz, 2H; SiCH₂SnBu₃, D1), -0.03, 0.10 (AB-System, ²J_{AB} = 13.13 Hz, 2H; SiCH₂SnBu₃), 0.28 (s, 3H; SiCH₃, D2), 0.34 (s, 3H; SiCH₃, D1), 0.45-2.15 (m, 63H; NC₄H₇, Sn(C₄H₉)₃), 2.11 (s, 3H; NCH₃, D1), 2.23 (s, 3H; NCH₃, D2), 2.95-3.10 (m, 1H; NC₄H₇), 7.20-7.60 (m, 5H; SiC₆H₅).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -12.3, -11.9 (SiCH₂Sn), -7.2 (SiCH₃, D1), -5.9 (SiCH₃, D2), 10.3 (3C) [¹J(C, ^{119/117}Sn) = 156.6 / 163.9 Hz; SnCH₂CH₂CH₂CH₃], 10.4 (3C) [¹J(C, ^{119/117}Sn) = 156.9 / 163.5 Hz; SnCH₂CH₂CH₂CH₃], 13.6 (3C) (SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 24.1 (NCHCH₂C, D1), 24.3 (NCHCH₂C, D2), 27.3 (3C) [¹J(C, ¹¹⁹Sn) = 15.6

Hz; SnCH₂CH₂CH₂CH₃], 27.8 (NCH₂CH₂C, D1), 28.9 (NCH₂CH₂C, D2), 29.0 (3C) [¹J(C, ^{119/117}Sn) = 9.9 / 24.2 Hz; SnCH₂CH₂CH₂CH₃], 43.7 (NCH₃, D1), 43.9 (NCH₃, D2), 58.3 [¹J(C, ¹¹⁹Sn) = 12.7 Hz; NCHC, D1], 58.5 [¹J(C, ¹¹⁹Sn) = 11.3 Hz; NCHC, D2], 60.1 (NCH₂C), 127.53, 127.55 (2C) [C-3, 5 von Si(C₆H₅)₂], 128.66, 128.69 [C-4 von Si(C₆H₅)₂], 138.8 (2C) [C-2, 6 von Si(C₆H₅)₂], 139.47, 139.52 [C-1 von Si(C₆H₅)].

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.8 [²J(Si, ^{119/117}Sn) = 12.2/7.3], -3.0.

¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, CDCl₃, SnMe₄): δ = -0.5, 0.0.

EI-MS (70 eV): t_R = 8.13 min; m/z (%) = 509 (1) (M⁺), 494 (1) (M⁺-Me), 452 (8) (M⁺-Bu), 338 (1) (M⁺-3Bu), 135 (19) (SiMe₂Ph⁺), 84 (43) [M⁺-SiMePh(SnBu₃)], 83 (100) [M⁺-SiMePh(SnBu₃), -H], 42 (12) (SiCH₂⁺).

6.3.22 *N*-Methyl-2-[methylphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (**34b**)

0.50 g (2.29 mmol) *rac*-*N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) wurden in 20 mL *n*-Pentan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur mit 1.62 mL (2.75 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt und anschließend auf RT erwärmt. Währenddessen wurden 0.60 g (2.75 mmol) Diphenyldisulfid 1 h im HV getrocknet, in 20 mL *n*-Pentan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gab man dann die Reaktionsmischung der Lithiumverbindung **33b** in *n*-Pentan, welche vorher ebenfalls auf -78 °C gekühlt worden war. Im Anschluss daran ließ man die vereinigte Reaktionslösung langsam auf RT erwärmen und über Nacht bei RT rühren.

Zur Aufarbeitung wurden die leichter flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum konnte ein Produkt-Edukt-Verhältnis von 72:28 und ein Diastereomeren-Verhältnis D1:D2 von 55:45 bestimmt werden.

Um die Ausbeute zu steigern, wurde die analoge Darstellung mit 2.4 Stoffmengenäquivalenten *t*-BuLi (5.49 mmol, 3.23 mL einer 1.7 molaren Lösung in *n*-Pentan) und 2.4 Stoffmengenäquivalenten Diphenyldisulfid (5.49 mmol, 1.20 g) durchgeführt. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum konnte ein Produkt-Edukt-Verhältnis von 92:8 und ein Diastereomeren-Verhältnis von 58:42 bestimmt werden.

Zur Aufarbeitung wurden die leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand in 50 mL Diethylether gelöst und diese organische Phase dreimal mit je 25 mL Wasser extrahiert. Anschließend schüttelte man die organische Phase zweimal gegen je 25 mL 2N HCl aus und überführte die stickstoffsubstituierten Reaktionskomponenten in die wässrige Phase. Danach wurde der pH-Wert mit 2N NaOH-Lösung auf pH 12 eingestellt und diese wässrige Phase dreimal gegen je 40 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend die leichter flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Rohprodukt wurde dann einer Kugelrohrdestillation unterzogen. Man erhielt *N*-Methyl-2-[methylphenyl(phenylthiomethyl)silyl]pyrrolidin (**34b**) erstmals in spektroskopisch reiner Form in einer Ausbeute von 0.57 g (1.74 mmol, 76.0 %) – Siedepunkt: 215 °C (Ofentemperatur) bei 5·10⁻⁵ mbar.

C₁₉H₂₅NSSi (327.56 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = 0.51 (s, 3H; SiCH₃, D2), 0.54 (s, 3H; SiCH₃, D1), 1.60-2.15 (m, 6H; NC₄H₇), 2.21 (s, 3H; NCH₃, D2), 2.32 (s, 3H; NCH₃, D1), 2.48 (s, 2H; SiCH₂S, D1), 2.57, 2.63 (AB-System, ²J_{AB} = 11.99 Hz, 2H; SiCH₂S), 3.00-3.15 (m, 1H; NC₄H₇).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, CDCl₃): δ = -7.1 (SiCH₃, D1), -5.9 (SiCH₃, D2), 14.8 (SiCH₂S, D2), 15.6 (SiCH₂S, D1), 24.4 (NCHCH₂C, D1), 24.5 (NCHCH₂C, D2), 28.3 (NCH₂CH₂C, D1), 28.4 (NCH₂CH₂C, D2), 43.7 (NCH₃, D1), 43.8 (NCH₃, D2), 55.5 (NCHC, D1), 55.7 (NCHC, D2), 59.7 (NCH₂C, D1), 59.8 (NCH₂C, D2), 124.78 [C-4 von S(C₆H₅), D2], 124.81 [C-4 von S(C₆H₅), D1], 126.1 (2C) [C-2, 6 von S(C₆H₅), D2], 126.2 (2C) [C-2, 6 von S(C₆H₅), D1], 127.9 (4C) [C-3, 5 von Si(C₆H₅)₂], 128.68 (2C) [C-3, 5 von S(C₆H₅), D2], 128.71 (2C) [C-3, 5 von S(C₆H₅), D1], 129.6 (2C) [C-4 von Si(C₆H₅)₂, D2], 129.7 (2C) [C-4 von Si(C₆H₅)₂, D1], 134.29 (2C) [C-1 von Si(C₆H₅)₂, D2], 134.34 (2C) [C-1 von Si(C₆H₅)₂, D1], 135.3 (4C) [C-2, 6 von Si(C₆H₅)₂, D2],

135.4 (4C) [C-2, 6 von Si(C₆H₅)₂, D1], 140.06 [C-1 von S(C₆H₅), D2], 140.09 [C-1 von S(C₆H₅), D1].

¹H/²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -5.9, -6.0.

EI-MS (70 eV): t_R = 11.38 min; m/z (%) = 328 (1) (M⁺), 327 (1) (M⁺-H), 312 (1) (M⁺-H, -Me), 242 (1) (M⁺-H, -Me, -NC₄H₇), 165 (2) (M⁺-H, -Me, -NC₄H₇, -Ph), 151(1) (SiCH₂SPh⁺), 84 (100) (M⁺-SiMePhCH₂SPh, -H), 42 (14) (SiCH₂⁺).

Elementaranalyse Ber.:	C 69.67 %	H 7.69 %	N 4.28 %	S 9.79 %.
Gef.:	C 70.0 %	H 7.7 %	N 4.3 %	S 9.8 %.

6.3.23 Experimente zur Diastereomerenanreicherung von **34b**, **44b** und **46**

0.10 g (0.46 mmol) *rac-N*-Methyl-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin (*rac*-**31b**) wurden in 4 mL Lösungsmittel (verschiedene Lösungsmittel, *Tabelle 38*) gelöst und auf -10, -78 bzw. -110 °C (Metallierungstemperatur, *Tabelle 38*) gekühlt. Anschließend gab man 0.32 mL (0.55 mmol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) bzw. *s*-BuLi (1.3 molare Lösung in Cyclohexan) zu und ließ die Reaktionsmischung wieder auf RT erwärmen. Nach 2 h wurde diese auf -10, -78 bzw. -110 °C (Abfangtemperatur, *Tabelle 38*) gekühlt und die Lithiumverbindung **33b** mit 59.42 mg (0.55 mmol) Me₃SiCl, 0.16 g (0.50 mmol) Bu₃SnCl bzw. 0.11 g (0.50 mmol) PhSSPh abgefangen. Nach 3 h bei RT wurden die leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht.

Im ¹H-NMR konnte eine Verschiebung und Separierung des Resonanzsignals der Methylgruppe am Stickstoffzentrum in zwei Singulettssignale [2.10 (**44b**) bzw. 2.11 (**46**) und 2.23 ppm] beobachtet werden. Durch einen Vergleich der Integralverhältnisse der beiden Singulettssignale zueinander und zu dem Singulettssignal des Eduktes (2.19 ppm) wurden die Diastereomerenverhältnisse und das Produkt-Edukt-Verhältnis bestimmt.

Tabelle 38: Versuche zur Diastereomerenanreicherung von **34b**, **44b** und **46**.

Lösungsmittel	Metallierungs- Temperatur [°C]	Abfang- reagenz	Abfangtem- peratur [°C]	Produkt : Edukt	d. r.
<i>n</i> -Pentan	-100	Me ₃ SiCl	-78	50:50	53:47
	-78		-110	68:32	58:42
	-78 (6d)		-78	68:32	50:50
	-110		-110	85:15	52:48
	-10		-110	80:20	52:48
	-78		-110	83:17	43:57 (s-BuLi)
<i>n</i> -Pentan/THF	-100	Me ₃ SiCl	-78	75:15	50:50
<i>n</i> -Pentan/1.2 Äquiv. TMEDA	-100	Me ₃ SiCl	-78	60:40	50:50
<i>n</i> -Pentan/Et ₂ O	-78	Me ₃ SiCl	-110	92:8 92:8	57:43 45:55 (s-BuLi)
<i>n</i> -Pentan/ Et ₂ O/(-)-Sparteïn	-78	Me ₃ SiCl	-110	63:37	41:59 (s-BuLi)
Toluol	-100	Me ₃ SiCl	-78	93:7	56:44
<i>n</i> -Pentan	-78	Bu ₃ SnCl	-110	100:0	57:43
	-110		-110	91:9	55:45
	-10		-110	83:17	57:43
Toluol	-110	Bu ₃ SnCl	-110	96:4	55:45
	-10		-110	96:4	55:45
<i>n</i> -Pentan	-78	PhSSPh (1.2 Äqu.)	-78	50:50	45 :55
<i>n</i> -Pentan	-78	PhSSPh (2.4 Äqu.)	-78	100:0	42:58

6.4 Festkörperstrukturen (–)-Sparte-in-kordinierter Organolithium- verbindungen

6.4.1 [*t*-BuLi(–)-Sparte-in] (**52**)

50.00 mg ($2.13 \cdot 10^{-4}$ mol) (–)-Sparte-in wurden in 10 mL *n*-Pentan gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt [Bildung von festem (–)-Sparte-in] und bei dieser Temperatur mit 0.19 mL ($3.20 \cdot 10^{-4}$ mol) *t*-BuLi (1.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung über 5 h auf -50 °C erwärmt. Es bildeten sich farblose nadelförmige Kristalle von **52**. Der gebildete Feststoff löste sich beim Erwärmen auf RT wieder auf und aus der gelblichen Lösung kristallisierte bei -30 °C die monomere Lithiumverbindung **52** in Form hellbrauner, tafelförmiger Kristalle aus. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **52** erfolgt in *Kapitel 4.3.1*.

$C_{19}H_{35}LiN_2$ ($298.43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $C_6D_5CD_3$, 25 °C): $\delta = 0.82$ (s, 9H; CH_3), 0.85-2.80 [m, 26H; (–)-Sparte-in].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $C_6D_5CD_3$, 25 °C): $\delta = 24.7$ (3C) (CCH_3 , *t*-BuLi), 18.5, 24.8, 25.0, 25.3, 25.6, 28.3, 29.9 [CCH_2C , (–)-Sparte-in], 35.2, 35.5 [$NCHCH(CH_2)_2$, (–)-Sparte-in], 45.9, 53.2 [NCH_2CH_2 , (–)-Sparte-in], 57.3, 61.2 [NCH_2CH , (–)-Sparte-in], 59.2, 67.1 [NCH , (–)-Sparte-in], $C(CH_3)_3$ von *t*-BuLi nicht lokalisiert.

$^7\text{Li-NMR}$ (117 MHz, $C_6D_5CD_3$, 25 °C): $\delta = 1.5$.

6.4.2 [Et₂O·(*i*-PrLi)₂·(-)-Sparteïn] (53)

140.00 mg ($5.97 \cdot 10^{-4}$ mol) (-)-Sparteïn wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 5 mL *n*-Pentan und 3 Tropfen Et₂O gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 1.28 mL ($8.96 \cdot 10^{-4}$ mol) *i*-PrLi (0.7 molare Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung über 5 h auf -30 °C erwärmt. Es bildeten sich farblose, nadelförmige Kristalle von **53**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **53** erfolgt in *Kapitel 4.3.2*.

C₂₅H₅₀Li₂N₂O (408.77 g·mol⁻¹)

Die NMR-spektroskopischen Daten können der Literaturstelle [97] entnommen werden.

6.4.3 [*n*-BuLi·(-)-Sparteïn]₂ (55)

140.00 mg ($5.97 \cdot 10^{-4}$ mol) (-)-Sparteïn wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 5 mL *n*-Pentan und 3 Tropfen Et₂O gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.56 mL ($8.96 \cdot 10^{-4}$ mol) *n*-BuLi (1.6 molare Lösung in Hexan) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung über 12 h auf -30 °C erwärmt. Es bildeten sich farblose, nadelförmige Kristalle von **55**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **55** erfolgt in *Kapitel 4.3.3*.

C₃₈H₇₀Li₂N₄ (596.88 g·mol⁻¹)

Die NMR-spektroskopischen Daten können der Literaturstelle [98] entnommen werden.

6.4.4 [MeLi(-)-Sparteин]₂ (56)

140.00 mg ($5.97 \cdot 10^{-4}$ mol) (-)-Sparteин wurden in 5 mL *n*-Pentan gelöst, auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.56 mL ($8.96 \cdot 10^{-4}$ mol) MeLi (1.6 molare Lösung in Diethylether) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung über 12 h auf -30 °C erwärmt. Es bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle von **56**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **56** erfolgt in *Kapitel 4.3.4*.



Es konnten keine NMR-spektroskopischen Daten ermittelt werden, da die Einkristalle von **56** in gängigen deuterierten Lösungsmitteln nicht löslich waren.

6.4.5 [MeLi(+)-57]₂ (58)

74.10 mg ($3.81 \cdot 10^{-4}$ mol) (+)-**57** wurden in 5 mL *n*-Pentan gelöst, auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.36 mL ($5.72 \cdot 10^{-4}$ mol) MeLi (1.6 molare Lösung in Diethylether) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung über 12 h auf -30 °C erwärmt. Es bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle von **58**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **58** erfolgt in *Kapitel 4.3.5*.



Es konnten keine NMR-spektroskopischen Daten ermittelt werden, da die Einkristalle von **58** in gängigen deuterierten Lösungsmitteln nicht löslich waren.

6.4.6 [(PhLi)₄·{(-)-Sparteinein}]₂ (60)

100.00 mg ($4.27 \cdot 10^{-4}$ mol) (-)-Sparteinein wurden in 5 mL *n*-Pentan gelöst, auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.26 mL ($4.69 \cdot 10^{-4}$ mol) PhLi [1.8 molare Lösung in Cyclohexan/Diethylether (70:30)] versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung über 12 h auf -30 °C erwärmt. Es bildeten sich farblose Kristalle von **60**·*n*-Pentan. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **60** erfolgt in *Kapitel 4.3.6*.

C₅₄H₇₂Li₄N₄ (804.92 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₅CD₃, 25 °C): δ = 0.60-2.85 [m, 26H; (-)-Sparteinein], 6.75-7.60 (m, 5H; C₆H₅).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₅CD₃, 25 °C): δ = 25.1, 25.5, 26.3, 26.7, 28.0, 29.6, 35.3 [CCH₂C, (-)-Sparteinein], 33.8, 37.1 [NCHCH(CH₂)₂, (-)-Sparteinein], 54.0, 55.8 [NCH₂CH₂, (-)-Sparteinein], 59.5, 62.3 [NCH₂CH, (-)-Sparteinein], 64.4, 66.5 [NCH, (-)-Sparteinein], 127.36 (C-4 von C₆H₅), 127.39 (C-2, 6 von C₆H₅), 128.9 (C-3, 5 von C₆H₅), nicht lokalisiert (C-1 von C₆H₅).

⁷Li-NMR (117 MHz, C₆D₅CD₃, 25 °C): δ = 0.28, 0.35.

6.4.7 [PhLi·(-)-Sparteinein]₂ (61)

100.00 mg ($4.27 \cdot 10^{-4}$ mol) (-)-Sparteinein wurden in 5 mL *n*-Pentan gelöst, auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.14 mL ($2.56 \cdot 10^{-4}$ mol) PhLi [1.8 molare Lösung in Cyclohexan/Diethylether (70:30)] versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung über 12 h auf -30 °C erwärmt. Es bildeten sich gelbliche Kristalle von **61**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **61** erfolgt in *Kapitel 4.3.7*.

C₄₂H₆₂Li₂N₄ (636.83 g·mol⁻¹)

6.4.8 [(PhLi)₂·O·{(-)-Sparteinein}₂] (62)

100.00 mg ($4.27 \cdot 10^{-4}$ mol) (-)-Sparteinein wurden in 5 mL *n*-Pentan gelöst, auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.36 mL ($6.40 \cdot 10^{-4}$ mol) PhLi [1.8 molare Lösung in Cyclohexan/Diethylether (70:30)] versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung über 12 h auf -30 °C erwärmt. Es bildeten sich gelbliche Kristalle von **62**. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **62**·*n*-Pentan erfolgt in *Kapitel 4.3.8*.

C₄₂H₆₂Li₂N₄O (652.83 g·mol⁻¹)

7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262.
- [2] J. Deberitz, G. Boche, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 258.
- [3] a) K. Zieger, H. Colonius, *Annalen* **1930**, *479*, 135; G. Wittig, M. Leo, *Chem. Ber.* **1931**, *64*, 2395; b) H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1957.
- [4] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage; Walter de Gruyter: Berlin, 1995, S. 1154-1158.
- [5] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*; 3., durchgesehene Auflage; C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf (Hrsg.); B. G. Teubner: Stuttgart, 1993, S. 19-73.
- [6] *Lead Structures in Lithium Organic Chemistry*, T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds*; Z. Rappoport and I. Marek (Hrsg.); John Wiley Sons Limited: Chicester, 2003, im Druck.
- [7] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580.
- [8] D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282.
- [9] K. Lehmen, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [10] D. Schildbach, *Dissertation*, Universität Würzburg **2003**.
- [11] C. Lambert, P. von R. Schleyer in *Methoden Org. Chem.*, 4. Auflage; M. Hanack (Hrsg.); H. J. Houben, T. Weyl: 1952-1993; Band E19d, Thieme Verlag: Stuttgart, 1993, S. 15-83.
- [12] K. Strohfeltdt, *Zulassungsarbeit zum Staatsexamen*, Universität Würzburg **1999**.
- [13] M. Braun in *Methoden Org. Chem.*, 4. Auflage; M. Hanack (Hrsg.); H. J. Houben, T. Weyl: 1952-1993; Band E19d, Thieme Verlag: Stuttgart, 1993, S. 932-958.
- [14] A. C. Hopkinson, M. H. Lien, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 998.

- [15] L. R. Subramanian in *Methoden Org. Chem.*, 4. Auflage; M. Hanack (Hrsg.); H. J. Houben, T. Weyl: 1952-1993; Band E19d, Thieme Verlag: Stuttgart, 1993, S. 713-717.
- [16] B. C. Abele, C. Strohmann in *Organosilicon Chemistry III*; 1. Auflage; N. Auner (Hrsg); VCH: Weinheim, 1997, S. 206.
- [17] R. K. Dress, T. Rölle, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 673.
- [18] B. C. Abele, *Dissertation*, Saarbrücken **1997**.
- [19] A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 716.
- [20] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [21] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*; 2., neubearb. Auflage; Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1995, S. 260.
- [22] S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem Soc.* **1991**, *113*, 9708.
- [23] D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422.
- [24] D. J. Gallagher, S. Wu, N. A. Nikolic, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8148.
- [25] M. J. Dearden, C. R. Firkin, J.-P. R. Hermet, P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11870.
- [26] J.-P. R. Hermet, D. W. Porter, M. J. Dearden, J. R. Harrison, T. Koplin, P. O'Brien, J. Parmene, V. Tyurin, A. C. Whitwood, J. Gilday, N. M. Smith, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3977.
- [27] N. G. Rondan, K. N. Houk, P. Beak, W. J. Zajdel, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4108.
- [28] P. Beak, W. J. Zajdel, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 471.
- [29] P. Beak, W. J. Zajdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1010.
- [30] P. Beak, W. K. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1197.
- [31] P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356.
- [32] P. Beak, W. K. Lee, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2578.
- [33] P. Beak, W. K. Lee, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1109.

- [34] a) A. I. Meyers, D. B. Miller, F. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4778; b) A. I. Meyers, D. A. Dickman, T. R. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7974; c) A. I. Meyers, T. K. Highsmith, P. T. Buonora, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2960.
- [35] P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231.
- [36] M. E. Kopach, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6764.
- [37] P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 552.
- [38] a) D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21* P63-4; b) D. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4027; c) D. J. Peterson, J. F. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 209.
- [39] R. E. Gawley, Q. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7515.
- [40] R. E. Gawley, Q. Zhang, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6077.
- [41] R. E. Gawley, Q. Zhang, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5763.
- [42] I. Coldham, S. Dufour, T. F. N. Haxell, S. Howard, G. P. Vennall, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4043.
- [43] a) W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; b) A.-M. Sapse, P. v. R. Schleyer (Eds.) in *Lithium Chemistry: A theoretical and Experimental Overview*; John Wiley & Sons: New York, 1994.
- [44] E. Weiss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 1501.
- [45] E. Weiss, G. Hencken, *J. Organometal. Chem.* **1970**, *21*, 265.
- [46] H. Köster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organometal. Chem.* **1978**, *160*, 1.
- [47] a) M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568; b) N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1573.
- [48] B. Walfort, L. Lameyer, W. Weiss, R. Herbst-Irmer, R. Bertermann, J. Rocha, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1417.
- [49] U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507.

- [50] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson, P. F. Sims, S. D. Winslow, *Organometallics* **1993**, *12*, 1960.
- [51] U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 222.
- [52] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430.
- [53] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157.
- [54] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543.
- [55] S. Schade, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 359.
- [56] S. Schade, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 381.
- [57] S. Nakamura, R. Nakagawa, Y. Watanabe, T. Toru, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 361.
- [58] S. Nakamura, R. Nakagawa, Y. Watanabe, T. Toru, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11340.
- [59] E. Keller, *SCHAKAL99, A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg 1999.
- [60] a) W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 2303.
- [61] a) P. V. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467; **1985**, *107*, 1457; b) D. Seebach, G. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1083.
- [62] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303.
- [63] T. Ruhland, R. W. Hoffmann, S. Schade, G. Boche, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 551.
- [64] M. Kühnen, H. Günther, J.-P. Amoureux, C. Fernández, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 24.
- [65] Für eine normale C(Aryl)-C(sp³)-Bindung werden 1.53(1) Å angegeben: *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed., CRC-Press, Cleveland, Ohio, 1983/84.

- [66] a) Y. Marcus in *Ion Solvation*; Wiley: Chichester, 1985; b) G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 742.
- [67] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, *MOLEKEL 4.0*, Manno (Switzerland), 2000.
- [68] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *210*, 135.
- [69] K. Ruhlandt-Senge, U. Englich, M. O. Senge, S. Chadwick, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5820.
- [70] T. Ruffer, C. Bruhn, A. H. Maulitz, D. Ströhl, D. Steinborn, *Organometallics* **2000**, *19*, 2829.
- [71] K. Uneyama, S. Torii, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 815.
- [72] T. Seibel, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2004**.
- [73] a) B. Goldfuss, P. von Ragué Schleyer, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12183; b) D. R. Armstrong, R. P. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 499; c) L. M. Jackman, D. Cizmeciyan, P. G. Williard, M. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6262.
- [74] a) O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 159; b) C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 713.
- [75] Shuichi Nakamura, Ryo Nakagawa, Yoshihiko Watanabe, Takeshi Toru, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11340.
- [76] Cambridge Structural Database (CSD), Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge, U.K., Stand August 2002.
- [77] B. Goldfuss, M. Steigelmann, F. Rominger, H. Urtel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4456.
- [78] a) J. G. Donkervoort, J. L. Vicario, E. Rijnberg, J. T.B.H. Jastrzebski, H. Kooijman, A. L. Spek, G.van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *463*, 463; b) C. Strohmman, B. Cajus Abele, *Organometallics* **2000**, *19*, 4173; c) P. Wijkens, J. T. B. H. Jastrzebski, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1997**, 2143.

- [79] K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353.
- [80] B. Schiemenz, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2150.
- [81] C. Lambert, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187.
- [82] a) D. Bladauski, W. Broser, H.-J. Hecht, D. Rewicki, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1380; b) D. Bladauski, H. Dietrich, H.-J. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 490.
- [83] C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 3512.
- [84] H.-J. Schmidt, D. Rewicki, *Acta Crystallogr.* **1984**, *A40*, C293.
- [85] H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 105.
- [86] K. P. Zeller, H. Gugel in *Methoden Org. Chem.*, 4. Auflage; M. Hanack (Hrsg.); H. J. Houben, T. Weyl: 1952-1993; Band E19b, Thieme Verlag: Stuttgart, 1993, S. 166-168.
- [87] C. Strohmam, B. C. Abele, D. Schildbach, K. Strohfeltd, *Chem. Commun.* **2000**, 865.
- [88] S. C. Benson, P. Cai, M. Colon, M. A. Haiza, M. Tokles, J. K. Snyder, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5335.
- [89] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 1. Auflage; Spektrum akademischer Verlag: Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996.
- [90] G. Pandey, T. D. Bagul, A. K. Sahoo, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 760.
- [91] F. Stuhlmann, D. E. Kaufmann, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 455.
- [92] M. Calter, T. K. Hollis, L. E. Overman, J. Ziller, G. G. Zipp, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1449.
- [93] J. Wilken, H. Gröger, M. Kossenjans, J. Martens, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 2761.
- [94] J. Hörnig, *Dissertation*, Universität Würzburg **2004**.
- [95] D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282.
- [96] C. Metallinos, V. Snieckus, *Organic Letters* **2002**, *4*, 1953.

- [97] a) D. J. Gallagher, S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5872; b) D. J. Gallagher, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7092.
- [98] J. L. Rutherford, D. Hoffmann, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 264.
- [99] C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeltdt, *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 4531.
- [100] a) W. Bauer, W. R. Winchester, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371; b) H. Luitjes, M. Schakel, M. P. Aarnts, R. F. Schmitz, F. J. J. de Kanter, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9977.
- [101] A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3748.
- [102] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1390.
- [103] a) G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887; b) L. T. Byrne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W. P. Leung, R. I. Papasergio, C. L. Raston, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 105; c) I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2328; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2158; d) B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 80; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 79; e) B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 511; f) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321; g) R. I. Papasergio, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1161; h) D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2600; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2522.
- [104] a) K. B. Wiberg, W. F. Bailey, *J. Mol. Struct.* **2000**, *556*, 239; b) K. B. Wiberg, W. F. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8231.
- [105] N. Kocher, *Dissertation*, Universität Würzburg **2003**.

- [106] Cambridge Structural Database (CSD), Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge, U.K., Stand September 2003.
- [107] J. L. Rutherford, D. Hoffmann, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 264.
- [108] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*; 3., durchgesehene Auflage; C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf (Hrsg.); B. G. Teubner: Stuttgart, 1993, 32-34.
- [109] M. Vestergren, J. Eriksson, G. Hilmersson, M. Håkansson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 172.
- [110] T. Ebner, M. Eichelbaum, P. Fischer, C. O. Meese, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1998**, *322*, 399.
- [111] B. T. Smith, J. A. Wendt, J. Aubé, *J. Org. Lett.* **2002**, *4*, 2577.
- [112] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320.
- [113] C. Strohmam, K. Strohfeltd, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672.
- [114] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [115] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615; b) D. Leusser, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.

- [116] G. M. Sheldrick, SHELXS90, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen 1990.
- [117] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen 1997.
- [118] M. Kimura, K. Kobayashi, Y. Yamamoto, Y. Sawaki, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4303.
- [119] R. K. Dieter, S. J. Li, *J Org. Chem.* **1997**, *62*, 7726.

Anhang – Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Benzylphenylsulfid (11)

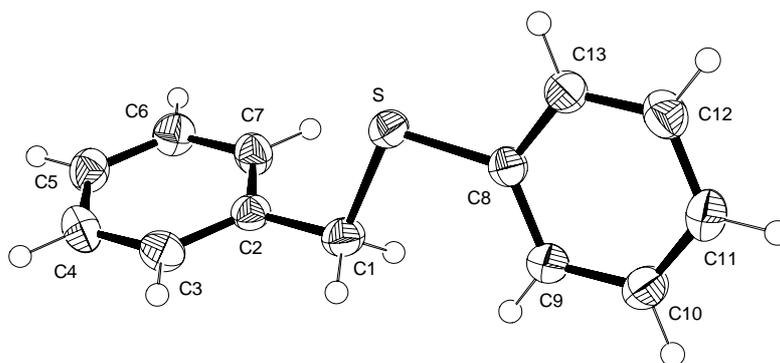


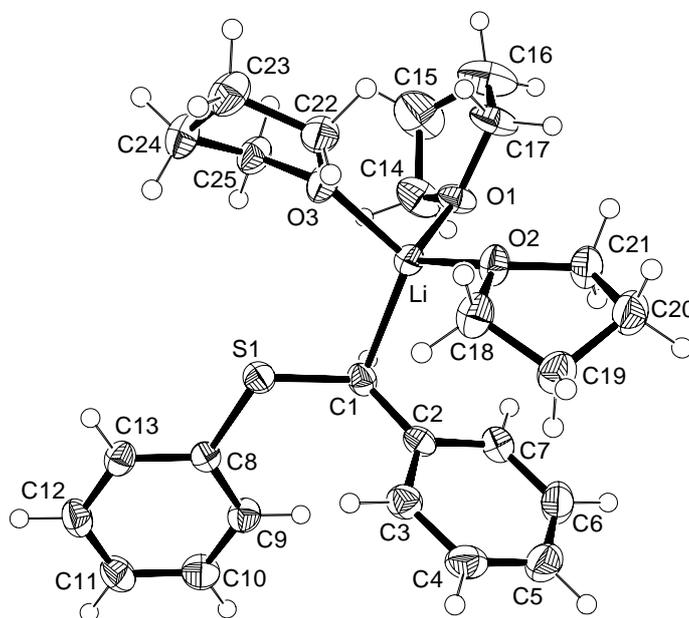
Abbildung 101: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **11** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 39: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **11**.

	x	y	z	U(eq)
S	9212(1)	8445(1)	791(1)	32(1)
C(1)	9696(1)	8989(1)	3548(3)	37(1)
C(2)	10922(1)	8908(1)	3886(3)	30(1)
C(3)	11416(2)	8409(1)	5727(3)	36(1)
C(4)	12544(2)	8348(1)	6051(3)	42(1)
C(5)	13196(2)	8781(1)	4529(3)	39(1)
C(6)	12715(2)	9284(1)	2697(3)	39(1)
C(7)	11585(2)	9347(1)	2371(3)	36(1)
C(8)	7788(1)	8643(1)	551(3)	28(1)
C(9)	7229(1)	9099(1)	2230(3)	33(1)
C(10)	6098(2)	9186(1)	1889(3)	37(1)
C(11)	5515(2)	8826(1)	-88(3)	39(1)
C(12)	6077(2)	8377(1)	-1766(3)	38(1)
C(13)	7202(2)	8291(1)	-1453(3)	33(1)

Tabelle 40: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **11**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S	30(1)	34(1)	32(1)	-6(1)	2(1)	4(1)
C(1)	32(1)	44(1)	34(1)	-8(1)	3(1)	1(1)
C(2)	31(1)	31(1)	30(1)	-5(1)	2(1)	0(1)
C(3)	39(1)	36(1)	33(1)	2(1)	4(1)	-5(1)
C(4)	43(1)	42(1)	38(1)	7(1)	-6(1)	3(1)
C(5)	30(1)	42(1)	44(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C(6)	35(1)	40(1)	43(1)	4(1)	7(1)	-3(1)
C(7)	37(1)	35(1)	35(1)	7(1)	2(1)	2(1)
C(8)	32(1)	24(1)	28(1)	4(1)	3(1)	1(1)
C(9)	33(1)	35(1)	30(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(10)	35(1)	40(1)	39(1)	-1(1)	8(1)	3(1)
C(11)	28(1)	43(1)	46(1)	3(1)	0(1)	4(1)
C(12)	39(1)	37(1)	37(1)	-2(1)	-6(1)	0(1)
C(13)	38(1)	29(1)	32(1)	-2(1)	0(1)	5(1)

 α -(Phenylthio)benzylithium-3THF (12-3THF)**Abbildung 102:**

Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **12-3 THF** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 41: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **12-3THF**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2275(3)	5776(2)	7511(2)	27(1)
C(2)	1724(3)	6167(2)	8226(1)	27(1)
C(3)	2212(3)	6980(2)	8542(2)	33(1)
C(4)	1681(4)	7316(2)	9255(2)	40(1)
C(5)	634(4)	6867(2)	9674(2)	46(1)
C(6)	136(4)	6069(2)	9380(2)	44(1)
C(7)	660(3)	5722(2)	8673(2)	34(1)
C(8)	2449(3)	7159(2)	6346(1)	24(1)
C(9)	1025(3)	7397(2)	6515(2)	32(1)
C(10)	339(4)	8053(2)	6088(2)	39(1)
C(11)	1053(4)	8489(2)	5477(2)	39(1)
C(12)	2446(4)	8258(2)	5299(2)	36(1)
C(13)	3152(3)	7598(2)	5728(2)	30(1)
C(14)	1978(4)	3367(2)	7006(2)	47(1)
C(15)	2456(6)	2480(3)	6729(2)	72(1)
C(16)	2897(5)	2011(2)	7451(2)	63(1)
C(17)	3473(4)	2725(2)	7966(2)	45(1)
C(18)	5011(3)	5485(2)	9319(2)	37(1)
C(19)	4293(4)	5688(2)	10094(2)	38(1)
C(20)	3952(4)	4778(2)	10400(2)	44(1)
C(21)	3567(4)	4268(2)	9662(2)	37(1)
C(22)	7005(3)	4478(2)	7686(2)	37(1)
C(23)	8032(3)	4560(2)	7003(2)	43(1)
C(24)	7082(3)	4834(2)	6309(2)	42(1)
C(25)	5665(3)	4432(2)	6526(1)	35(1)
Li	3728(5)	4673(3)	7922(2)	26(1)
O(1)	2760(2)	3536(1)	7728(1)	32(1)
O(2)	4326(2)	4697(1)	9021(1)	32(1)
O(3)	5573(2)	4552(2)	7364(1)	37(1)
S(1)	3419(1)	6332(1)	6870(1)	28(1)

Tabelle 42: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **12·3THF**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	31(2)	24(2)	26(1)	1(1)	0(1)	-6(1)
C(2)	27(1)	25(2)	29(1)	4(1)	-6(1)	4(1)
C(3)	35(2)	29(2)	34(2)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(4)	51(2)	32(2)	36(2)	-6(1)	-6(2)	8(2)
C(5)	53(2)	54(2)	31(2)	2(2)	5(2)	16(2)
C(6)	45(2)	52(2)	36(2)	11(2)	9(2)	3(2)
C(7)	37(2)	32(2)	32(2)	5(1)	-1(1)	-2(2)
C(8)	27(2)	24(2)	22(1)	-2(1)	-3(1)	-3(1)
C(9)	23(2)	38(2)	34(2)	2(1)	0(1)	1(1)
C(10)	30(2)	44(2)	44(2)	6(2)	-4(1)	9(2)
C(11)	46(2)	35(2)	36(2)	9(1)	-6(1)	3(2)
C(12)	47(2)	34(2)	27(1)	6(1)	-1(1)	-6(2)
C(13)	28(2)	34(2)	28(1)	-3(1)	2(1)	-5(1)
C(14)	52(2)	42(2)	47(2)	4(2)	-25(2)	0(2)
C(15)	118(4)	45(2)	52(2)	-13(2)	-18(2)	-5(3)
C(16)	61(3)	39(2)	90(3)	-15(2)	-28(2)	10(2)
C(17)	51(2)	30(2)	53(2)	0(1)	-20(2)	15(2)
C(18)	33(2)	45(2)	34(2)	-3(1)	2(1)	-11(2)
C(19)	43(2)	39(2)	32(2)	-7(1)	3(1)	-7(2)
C(20)	60(2)	42(2)	30(2)	-2(1)	9(2)	-5(2)
C(21)	44(2)	37(2)	28(1)	0(1)	5(1)	-9(2)
C(22)	27(2)	49(2)	35(2)	9(1)	-1(1)	12(2)
C(23)	27(2)	63(2)	39(2)	-2(2)	1(1)	2(2)
C(24)	44(2)	54(2)	29(2)	1(1)	9(1)	-2(2)
C(25)	33(2)	49(2)	22(1)	-1(1)	1(1)	5(2)
Li	28(3)	28(3)	23(2)	0(2)	2(2)	2(2)
O(1)	35(1)	26(1)	35(1)	-1(1)	-12(1)	7(1)
O(2)	36(1)	37(1)	22(1)	0(1)	2(1)	-8(1)
O(3)	27(1)	60(2)	24(1)	6(1)	3(1)	7(1)
S(1)	23(1)	29(1)	33(1)	4(1)	0(1)	1(1)

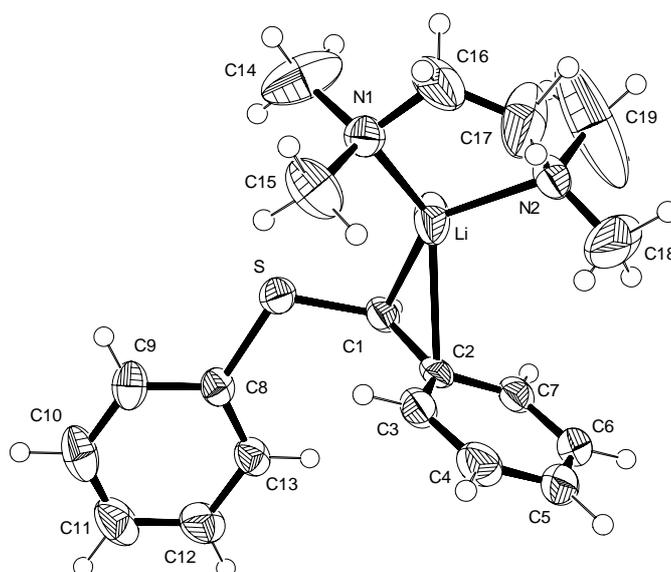
α -(Phenylthio)benzylithium-TMEDA (12-TMEDA)

Abbildung 103: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **12**-TMEDA im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 43: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **12**-TMEDA.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8937(3)	3486(2)	2346(3)	35(1)
C(2)	8154(2)	4305(2)	2377(2)	32(1)
C(3)	8273(3)	5073(2)	3115(3)	40(1)
C(4)	7451(3)	5814(3)	3138(3)	51(1)
C(5)	6483(3)	5827(3)	2437(4)	54(1)
C(6)	6347(3)	5075(3)	1713(3)	47(1)
C(7)	7149(3)	4343(2)	1678(3)	37(1)
C(8)	11252(2)	4305(2)	2410(3)	33(1)
C(9)	12375(3)	4423(3)	2876(3)	44(1)
C(10)	13171(3)	5053(3)	2435(3)	55(1)
C(11)	12867(3)	5573(3)	1532(4)	60(1)
C(12)	11753(3)	5468(3)	1057(3)	54(1)
C(13)	10946(3)	4836(2)	1505(3)	38(1)
C(14)	9486(6)	1969(4)	5396(4)	95(2)
C(15)	9171(4)	3615(3)	5761(4)	66(1)
C(16)	7577(4)	2511(4)	5888(3)	76(2)

C(17)	6532(4)	2802(6)	5438(4)	118(3)
C(18)	5548(5)	3685(5)	4122(7)	149(4)
C(19)	5802(7)	2025(7)	3907(8)	209(6)
Li	8006(5)	3010(6)	3759(5)	59(2)
N(1)	8637(2)	2751(2)	5308(2)	40(1)
N(2)	6313(2)	2906(2)	4308(2)	42(1)
S	10290(1)	3464(1)	3018(1)	42(1)

Tabelle 44: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **12**-TMEDA.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	28(2)	32(2)	46(2)	0(2)	7(1)	-3(1)
C(2)	28(2)	30(2)	37(2)	6(1)	9(1)	-6(1)
C(3)	32(2)	36(2)	53(2)	-2(2)	3(1)	-6(1)
C(4)	46(2)	33(2)	75(3)	-9(2)	12(2)	-5(2)
C(5)	32(2)	38(2)	92(3)	8(2)	9(2)	4(2)
C(6)	31(2)	48(2)	61(2)	15(2)	2(2)	-2(2)
C(7)	33(2)	40(2)	37(2)	5(1)	5(1)	-7(1)
C(8)	26(2)	36(2)	36(2)	-6(1)	9(1)	3(1)
C(9)	29(2)	58(2)	46(2)	-10(2)	4(1)	7(2)
C(10)	30(2)	68(3)	68(3)	-24(2)	10(2)	-6(2)
C(11)	39(2)	60(2)	83(3)	-5(2)	25(2)	-10(2)
C(12)	47(2)	54(2)	62(2)	9(2)	23(2)	-1(2)
C(13)	30(2)	41(2)	44(2)	-2(2)	11(1)	-1(1)
C(14)	156(6)	70(3)	58(3)	5(2)	6(3)	53(3)
C(15)	69(3)	64(3)	66(3)	-25(2)	14(2)	-24(2)
C(16)	69(3)	123(4)	37(2)	26(2)	-6(2)	-45(3)
C(17)	43(2)	252(8)	61(3)	72(4)	20(2)	26(4)
C(18)	66(3)	162(6)	223(8)	130(6)	74(4)	65(4)
C(19)	109(5)	279(11)	242(10)	-201(9)	89(6)	-126(7)
Li	31(3)	108(5)	38(3)	18(3)	1(2)	-6(3)
N(1)	41(2)	41(2)	37(2)	0(1)	-6(1)	-6(1)
N(2)	34(1)	57(2)	34(2)	1(1)	2(1)	-12(1)
S	31(1)	46(1)	49(1)	13(1)	9(1)	5(1)

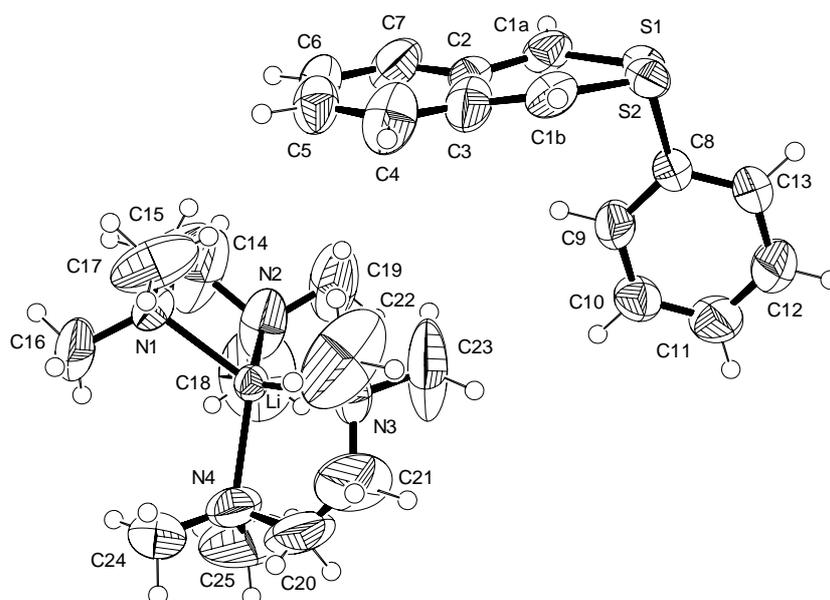
Verbindung 13·[Li⁺·(TMEDA)₂]

Abbildung 104: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **13**·[Li⁺·(TMEDA)₂] im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 45: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **13**·[Li⁺·(TMEDA)₂].

	x	y	z	U(eq)
C(1A)	1943(7)	5692(4)	1712(4)	61(2)
C(1B)	3457(10)	6057(5)	807(5)	55(2)
C(2)	3223(5)	5953(3)	2003(3)	77(1)
C(3)	4172(6)	6151(3)	1470(3)	79(1)
C(4)	5407(7)	6540(3)	1686(3)	92(2)
C(5)	5710(5)	6704(3)	2436(2)	72(1)
C(6)	4820(5)	6468(3)	2976(3)	69(1)
C(7)	3569(5)	6111(3)	2764(3)	88(2)
C(8)	2140(4)	4425(2)	590(2)	50(1)
C(9)	3122(5)	4055(3)	1038(3)	83(1)
C(10)	3529(5)	3241(3)	921(2)	67(1)
C(11)	2951(5)	2787(3)	364(3)	79(1)
C(12)	1959(7)	3151(4)	-77(4)	113(2)
C(13)	1549(4)	3975(3)	38(2)	69(1)
C(14)	7177(8)	4524(7)	4648(4)	173(5)
C(15)	7828(12)	5198(4)	4426(4)	158(4)

C(16)	10301(9)	5218(5)	4313(6)	198(5)
C(17)	8878(9)	5934(3)	3454(4)	126(3)
C(18)	7353(11)	3021(7)	4572(4)	189(5)
C(19)	5685(7)	3774(6)	3847(4)	148(3)
C(20)	10193(9)	3127(6)	2328(4)	153(4)
C(21)	9184(10)	3450(7)	1922(3)	180(5)
C(22)	8273(14)	4777(5)	1801(3)	188(5)
C(23)	6762(8)	3649(9)	2016(4)	192(5)
C(24)	11718(6)	3628(5)	3271(4)	125(3)
C(25)	10195(12)	2474(4)	3517(6)	173(4)
Li	8615(5)	4069(3)	3342(3)	39(1)
N(1)	8986(3)	5199(2)	3907(2)	57(1)
N(2)	7081(5)	3812(4)	4156(2)	104(2)
N(3)	8113(4)	3998(2)	2183(2)	65(1)
N(4)	10340(5)	3273(2)	3129(2)	82(1)
S(1)	1475(2)	5463(2)	800(1)	56(1)
S(2)	1917(4)	5563(3)	521(2)	57(1)

Tabelle 46: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **13**·[Li⁺·(TMEDA)₂].

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1A)	54(3)	65(4)	65(4)	-17(3)	20(3)	2(3)
C(1B)	75(6)	39(4)	51(4)	6(4)	14(4)	-4(4)
C(2)	56(2)	57(2)	119(4)	-40(3)	-21(3)	14(2)
C(3)	116(4)	44(2)	76(3)	5(2)	-35(3)	-1(2)
C(4)	140(5)	64(3)	72(3)	19(2)	-14(3)	-35(3)
C(5)	84(3)	55(2)	76(3)	6(2)	-16(2)	-22(2)
C(6)	73(3)	61(2)	72(3)	-11(2)	-7(2)	-14(2)
C(7)	75(3)	83(3)	107(4)	-43(3)	22(3)	-14(3)
C(8)	46(2)	55(2)	50(2)	0(2)	-6(2)	-1(2)
C(9)	102(3)	64(3)	82(3)	-14(2)	-47(3)	17(2)
C(10)	70(3)	54(2)	75(3)	8(2)	-13(2)	6(2)
C(11)	80(3)	46(2)	111(4)	-1(2)	-10(3)	1(2)
C(12)	120(5)	81(4)	139(5)	-48(4)	-60(4)	18(3)
C(13)	57(2)	76(3)	74(2)	-15(2)	-22(2)	7(2)
C(14)	135(6)	258(10)	127(5)	-130(7)	93(5)	-104(6)
C(15)	297(12)	65(3)	113(5)	-26(3)	119(6)	0(5)
C(16)	172(8)	159(7)	264(11)	-132(8)	-153(8)	58(6)

C(17)	203(7)	61(3)	113(4)	13(3)	66(5)	19(4)
C(18)	201(9)	262(12)	104(5)	55(6)	56(6)	-87(9)
C(19)	95(4)	225(9)	125(5)	-71(6)	33(4)	-79(5)
C(20)	175(7)	183(7)	100(5)	-75(5)	-25(5)	112(6)
C(21)	194(8)	295(12)	53(3)	-66(5)	-8(4)	124(8)
C(22)	383(16)	125(5)	54(3)	29(3)	-15(6)	-13(8)
C(23)	119(5)	367(15)	90(4)	-84(7)	-6(4)	-100(8)
C(24)	76(4)	149(6)	149(6)	-64(5)	-6(4)	31(4)
C(25)	239(11)	79(4)	200(9)	26(5)	28(8)	78(6)
Li	40(3)	44(3)	33(2)	-4(2)	0(2)	-2(2)
N(1)	70(2)	50(2)	50(2)	-11(1)	0(2)	-1(1)
N(2)	89(3)	153(4)	72(2)	-27(3)	37(2)	-67(3)
N(3)	71(2)	86(2)	39(1)	-4(2)	-11(1)	-13(2)
N(4)	100(3)	69(2)	77(2)	-14(2)	-9(2)	36(2)
S(1)	50(1)	57(1)	61(1)	-5(1)	-10(1)	12(1)
S(2)	53(2)	64(2)	55(2)	-4(2)	-7(1)	17(2)

Lithiumthiophenolat-PMDTA (14·PMDTA)

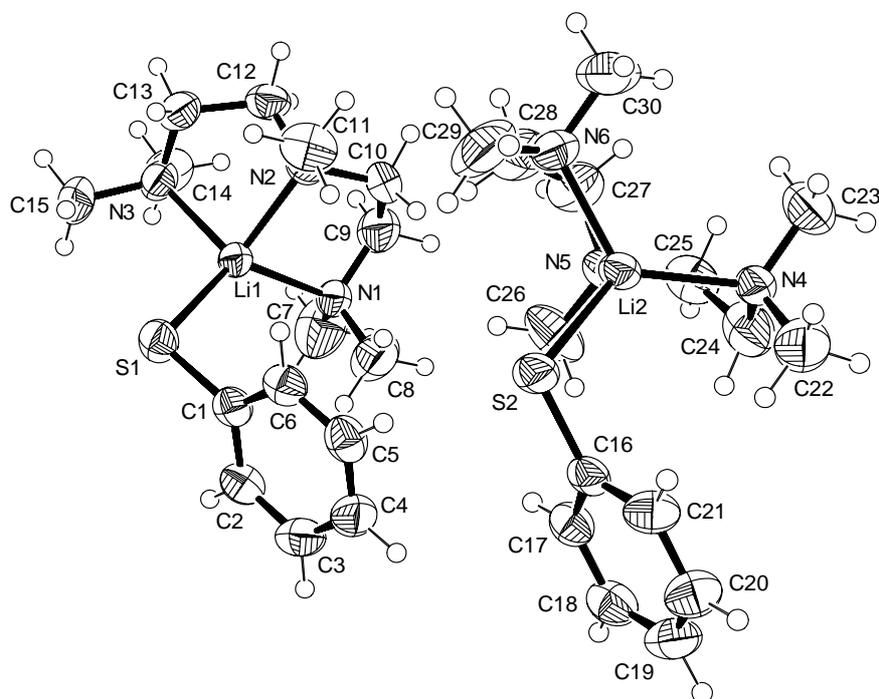


Abbildung 105:

Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **14·PMDTA** (zwei unabhängige Moleküle) im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 47: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 14-PMDTA.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7162(4)	3739(2)	6320(2)	44(1)
C(2)	5932(4)	3960(2)	5928(2)	51(1)
C(3)	4647(4)	4114(3)	6094(2)	60(1)
C(4)	4536(4)	4030(3)	6648(2)	60(1)
C(5)	5719(4)	3823(2)	7040(2)	53(1)
C(6)	7014(4)	3679(2)	6877(2)	48(1)
C(7)	6672(7)	1004(5)	5291(3)	105(2)
C(8)	5900(5)	1665(3)	6053(3)	87(2)
C(9)	7560(5)	496(3)	6197(2)	73(1)
C(10)	8312(4)	684(3)	6782(2)	56(1)
C(11)	9833(6)	1734(3)	7332(2)	70(1)
C(12)	10782(4)	849(2)	6679(2)	54(1)
C(13)	11663(4)	1433(2)	6381(2)	55(1)
C(14)	10836(5)	1031(4)	5416(2)	73(1)
C(15)	11574(5)	2458(3)	5639(3)	81(2)
C(16)	3267(4)	3751(2)	8486(2)	42(1)
C(17)	2573(4)	3670(2)	7932(2)	49(1)
C(18)	1123(4)	3846(2)	7769(2)	57(1)
C(19)	333(4)	4097(3)	8158(2)	64(1)
C(20)	1002(4)	4184(3)	8704(2)	63(1)
C(21)	2442(4)	4014(2)	8872(2)	54(1)
C(22)	2715(6)	1887(3)	9399(3)	81(1)
C(23)	4135(6)	655(3)	9516(2)	75(1)
C(24)	2926(5)	1073(3)	8585(2)	75(1)
C(25)	3953(5)	637(2)	8245(2)	62(1)
C(26)	4693(7)	1648(3)	7622(2)	82(2)
C(27)	6476(5)	792(3)	8230(2)	73(1)
C(28)	7653(7)	1370(4)	8491(3)	90(2)
C(29)	8366(5)	2506(4)	9132(4)	117(3)
C(30)	7957(6)	1151(4)	9487(2)	91(2)
Li(1)	8927(5)	2046(3)	6079(2)	41(1)
Li(2)	5305(6)	2051(3)	8846(2)	42(1)
N(1)	7106(3)	1249(2)	5865(1)	45(1)
N(2)	9501(3)	1285(2)	6796(1)	44(1)
N(3)	10881(3)	1703(2)	5841(2)	52(1)

N(4)	3696(3)	1346(2)	9127(1)	45(1)
N(5)	5083(4)	1226(2)	8158(1)	51(1)
N(6)	7496(3)	1719(2)	9020(2)	55(1)
S(1)	8808(1)	3558(1)	6110(1)	51(1)
S(2)	5105(1)	3546(1)	8704(1)	49(1)

Tabelle 48: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **14-PMDDTA**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	50(2)	29(1)	53(2)	-4(1)	8(2)	-2(1)
C(2)	63(2)	44(2)	46(2)	0(2)	8(2)	4(2)
C(3)	56(2)	52(2)	68(3)	2(2)	2(2)	11(2)
C(4)	54(2)	50(2)	80(3)	2(2)	20(2)	9(2)
C(5)	67(2)	42(2)	54(2)	-1(2)	20(2)	-2(2)
C(6)	55(2)	37(2)	48(2)	-4(1)	3(2)	-2(1)
C(7)	92(4)	136(6)	85(4)	-26(4)	11(3)	-35(4)
C(8)	57(3)	59(3)	147(5)	-5(3)	26(3)	-2(2)
C(9)	57(2)	56(2)	104(4)	5(2)	10(2)	-11(2)
C(10)	57(2)	53(2)	60(2)	17(2)	15(2)	-3(2)
C(11)	85(3)	66(3)	54(3)	-11(2)	2(2)	7(2)
C(12)	51(2)	42(2)	64(2)	2(2)	1(2)	7(2)
C(13)	41(2)	53(2)	69(3)	-3(2)	9(2)	2(2)
C(14)	66(3)	95(3)	61(3)	-9(2)	22(2)	11(2)
C(15)	53(2)	74(3)	124(5)	24(3)	40(3)	1(2)
C(16)	47(2)	25(1)	54(2)	3(1)	5(1)	-1(1)
C(17)	56(2)	38(2)	51(2)	1(1)	8(2)	-2(1)
C(18)	62(2)	46(2)	56(2)	3(2)	-6(2)	-4(2)
C(19)	48(2)	58(2)	80(3)	2(2)	-1(2)	11(2)
C(20)	58(2)	63(2)	67(3)	-8(2)	13(2)	12(2)
C(21)	57(2)	47(2)	55(2)	-6(2)	4(2)	13(2)
C(22)	79(3)	66(3)	103(4)	9(3)	32(3)	12(2)
C(23)	85(3)	67(3)	72(3)	19(2)	10(2)	-2(2)
C(24)	78(3)	67(3)	75(3)	6(2)	-3(2)	-24(2)
C(25)	80(3)	40(2)	59(2)	-10(2)	-4(2)	-9(2)
C(26)	140(5)	57(2)	48(3)	3(2)	13(3)	4(3)
C(27)	74(3)	59(2)	88(3)	-15(2)	21(2)	15(2)
C(28)	79(3)	104(4)	92(4)	2(3)	35(3)	35(3)
C(29)	44(2)	83(4)	223(9)	11(4)	17(4)	-3(2)

C(30)	72(3)	125(5)	75(3)	28(3)	12(2)	41(3)
Li(1)	37(3)	36(3)	50(3)	3(2)	8(2)	-1(2)
Li(2)	43(3)	35(3)	48(3)	4(2)	6(2)	4(2)
N(1)	40(1)	42(1)	54(2)	1(1)	7(1)	-5(1)
N(2)	50(2)	39(1)	44(2)	0(1)	7(1)	-1(1)
N(3)	42(2)	50(2)	67(2)	0(2)	16(1)	-1(1)
N(4)	42(2)	40(1)	53(2)	8(1)	6(1)	-2(1)
N(5)	66(2)	39(1)	48(2)	-5(1)	7(1)	7(1)
N(6)	40(2)	57(2)	66(2)	4(2)	8(1)	8(1)
S(1)	55(1)	37(1)	66(1)	-4(1)	18(1)	-2(1)
S(2)	44(1)	33(1)	69(1)	4(1)	5(1)	1(1)

Verbindung 19

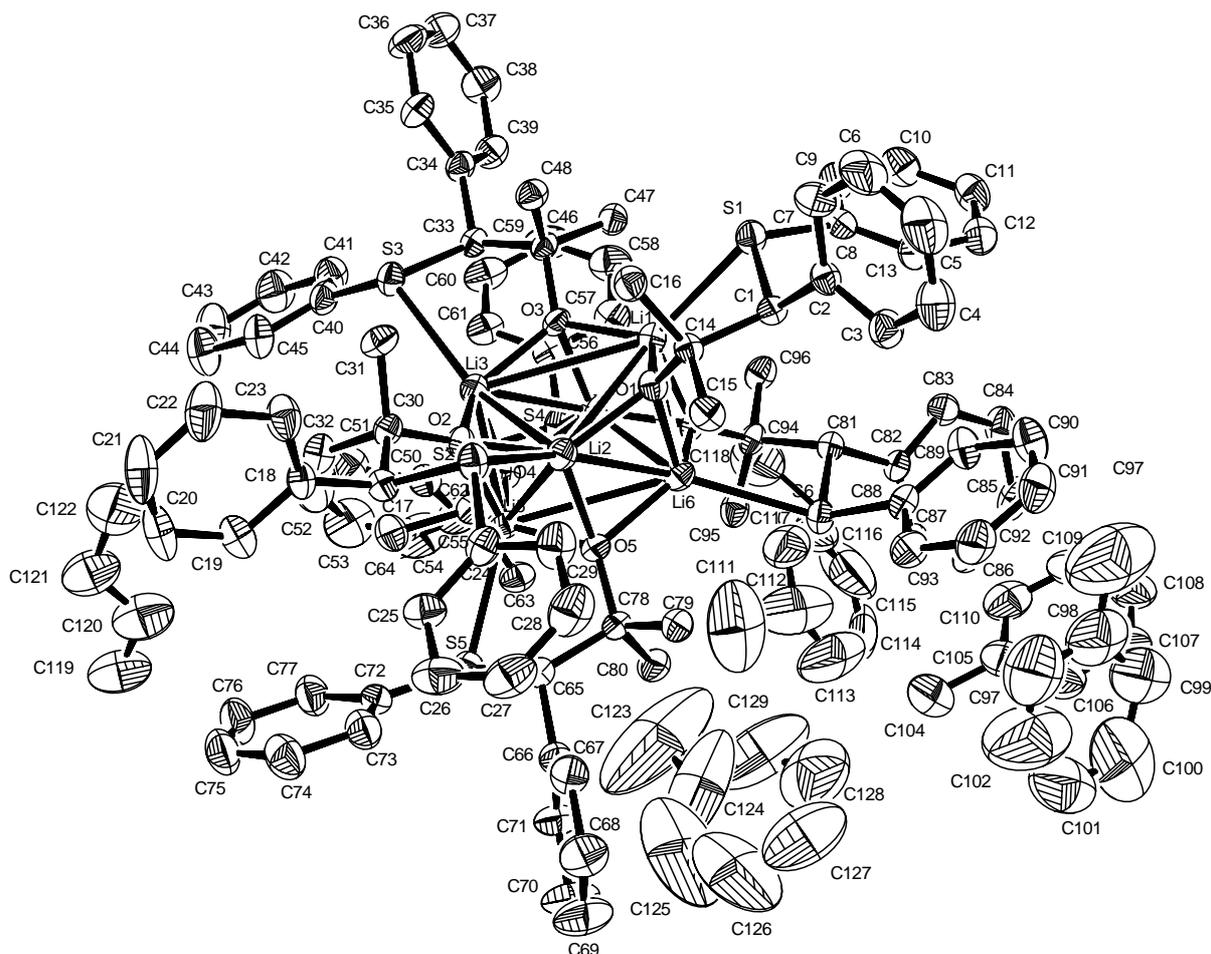


Abbildung 106:

Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **19.4.5** Toluol im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 49: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) u. äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **19-4.5Toluol**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2004(2)	6533(2)	3386(1)	24(1)
C(2)	1113(2)	6411(2)	3534(1)	28(1)
C(3)	383(2)	5701(2)	3288(1)	37(1)
C(4)	-464(2)	5587(2)	3368(2)	53(1)
C(5)	-595(2)	6181(3)	3702(2)	64(1)
C(6)	122(3)	6887(3)	3960(2)	58(1)
C(7)	973(2)	7000(2)	3882(1)	43(1)
C(8)	3014(2)	6302(2)	4602(1)	30(1)
C(9)	3792(2)	6498(2)	5115(1)	39(1)
C(10)	3867(2)	5979(2)	5579(1)	45(1)
C(11)	3170(2)	5255(2)	5545(1)	43(1)
C(12)	2398(2)	5051(2)	5036(1)	41(1)
C(13)	2317(2)	5573(2)	4570(1)	36(1)
C(14)	2124(2)	7010(2)	2792(1)	24(1)
C(15)	1287(2)	6580(2)	2240(1)	32(1)
C(16)	2200(2)	7898(2)	2916(1)	33(1)
C(17)	3156(2)	8667(2)	850(1)	28(1)
C(18)	3065(2)	9384(2)	494(1)	30(1)
C(19)	3387(2)	9543(2)	-41(1)	42(1)
C(20)	3329(2)	10210(3)	-359(2)	58(1)
C(21)	2969(3)	10736(3)	-155(2)	68(1)
C(22)	2648(3)	10593(2)	368(2)	60(1)
C(23)	2690(2)	9921(2)	688(2)	43(1)
C(24)	1272(2)	7685(2)	451(1)	33(1)
C(25)	1309(2)	7779(2)	-167(1)	40(1)
C(26)	536(2)	7397(2)	-667(2)	52(1)
C(27)	-261(2)	6926(2)	-558(2)	53(1)
C(28)	-302(2)	6817(2)	57(2)	56(1)
C(29)	453(2)	7200(2)	557(2)	45(1)
C(30)	4025(2)	8881(2)	1435(1)	27(1)
C(31)	4010(2)	9494(2)	1928(1)	36(1)
C(32)	4850(2)	9249(2)	1186(1)	36(1)
C(33)	6512(2)	9094(2)	3735(1)	26(1)
C(34)	7084(2)	9671(2)	4329(1)	29(1)
C(35)	7004(2)	10424(2)	4436(2)	39(1)
C(36)	7522(2)	10928(2)	4990(2)	49(1)

C(37)	8133(2)	10687(2)	5439(2)	50(1)
C(38)	8222(2)	9946(2)	5336(2)	48(1)
C(39)	7699(2)	9440(2)	4785(1)	37(1)
C(40)	7391(2)	10021(2)	2873(1)	35(1)
C(41)	8210(2)	10060(2)	3284(2)	42(1)
C(42)	9009(2)	10423(2)	3115(2)	56(1)
C(43)	8993(3)	10745(3)	2546(2)	64(1)
C(44)	8185(2)	10707(3)	2135(2)	60(1)
C(45)	7388(2)	10353(2)	2296(2)	47(1)
C(46)	5552(2)	8519(2)	3776(1)	25(1)
C(47)	5717(2)	8054(2)	4355(1)	32(1)
C(48)	4958(2)	9012(2)	3844(1)	31(1)
C(49)	7122(2)	7705(2)	2504(1)	28(1)
C(50)	8005(2)	7817(2)	2345(1)	34(1)
C(51)	8476(2)	8565(2)	2182(2)	47(1)
C(52)	9296(2)	8700(3)	2048(2)	69(1)
C(53)	9658(3)	8086(3)	2083(2)	84(2)
C(54)	9205(3)	7347(3)	2252(2)	79(1)
C(55)	8376(2)	7206(2)	2381(2)	52(1)
C(56)	7826(2)	7523(2)	3817(1)	32(1)
C(57)	7776(2)	7154(2)	4370(2)	45(1)
C(58)	8443(3)	7472(2)	4935(2)	56(1)
C(59)	9173(2)	8162(2)	4957(2)	56(1)
C(60)	9230(2)	8537(2)	4414(2)	50(1)
C(61)	8563(2)	8227(2)	3844(2)	41(1)
C(62)	6239(2)	7388(2)	1926(1)	28(1)
C(63)	6082(2)	6520(2)	1665(1)	37(1)
C(64)	6372(2)	7957(2)	1411(1)	39(1)
C(65)	2730(2)	6212(2)	321(1)	27(1)
C(66)	2158(2)	5632(2)	-269(1)	31(1)
C(67)	1256(2)	5571(2)	-518(1)	39(1)
C(68)	716(2)	5054(2)	-1059(2)	55(1)
C(69)	1067(3)	4606(3)	-1354(2)	70(1)
C(70)	1953(3)	4647(3)	-1109(2)	65(1)
C(71)	2502(2)	5161(2)	-567(1)	44(1)
C(72)	3856(2)	7327(2)	-315(1)	33(1)
C(73)	3065(2)	7358(2)	-732(1)	43(1)
C(74)	3117(3)	7858(2)	-1224(2)	54(1)
C(75)	3940(3)	8327(2)	-1294(2)	56(1)

C(76)	4717(3)	8307(2)	-882(2)	56(1)
C(77)	4685(2)	7812(2)	-396(2)	47(1)
C(78)	2735(2)	5814(2)	962(1)	27(1)
C(79)	1747(2)	5451(2)	983(1)	35(1)
C(80)	3150(2)	5140(2)	1002(1)	36(1)
C(81)	3460(2)	4858(2)	3333(1)	24(1)
C(82)	3537(2)	4071(2)	3582(1)	26(1)
C(83)	3662(2)	3974(2)	4224(1)	34(1)
C(84)	3749(2)	3263(2)	4456(2)	43(1)
C(85)	3716(2)	2636(2)	4054(2)	48(1)
C(86)	3588(2)	2723(2)	3420(2)	43(1)
C(87)	3494(2)	3426(2)	3183(1)	32(1)
C(88)	1551(2)	4209(2)	2751(1)	30(1)
C(89)	1461(2)	4013(2)	3348(2)	40(1)
C(90)	604(2)	3645(2)	3430(2)	50(1)
C(91)	-164(2)	3473(2)	2926(2)	52(1)
C(92)	-77(2)	3676(2)	2341(2)	49(1)
C(93)	771(2)	4033(2)	2248(1)	40(1)
C(94)	4370(2)	5483(2)	3261(1)	25(1)
C(95)	4782(2)	5100(2)	2844(1)	33(1)
C(96)	5023(2)	5735(2)	3931(1)	34(1)
C(97)	1389(6)	1880(7)	3403(5)	216(5)
C(98)	1410(4)	1471(5)	2856(4)	112(2)
C(99)	1514(3)	732(5)	2876(3)	104(2)
C(100)	1527(3)	322(7)	2258(5)	177(4)
C(101)	1417(4)	799(7)	1762(4)	133(3)
C(102)	1313(7)	1511(8)	1849(6)	212(6)
C(103)	1278(4)	1913(5)	2289(5)	133(3)
C(104)	5034(4)	1741(3)	2722(2)	94(2)
C(105)	4757(3)	1326(3)	3278(2)	61(1)
C(106)	3921(3)	742(2)	3207(2)	60(1)
C(107)	3683(3)	365(3)	3716(2)	67(1)
C(108)	4271(3)	565(3)	4299(2)	68(1)
C(109)	5110(3)	1140(3)	4393(2)	69(1)
C(110)	5363(3)	1527(3)	3887(2)	70(1)
C(111)	7066(8)	3817(12)	2729(9)	186(9)
C(112)	7547(4)	3215(6)	3301(4)	167(4)
C(113)	7615(7)	2447(8)	3189(7)	224(8)
C(114)	8091(10)	2178(5)	3685(6)	199(7)

C(115)	8740(9)	2679(6)	4236(4)	195(5)
C(116)	8718(6)	3443(5)	4307(3)	133(3)
C(117)	8104(4)	3658(3)	3862(3)	96(2)
C(118)	9586(8)	4333(8)	4757(6)	116(4)
C(119)	10055(3)	9244(4)	-24(3)	93(2)
C(120)	9644(4)	9423(4)	388(3)	104(2)
C(121)	9583(4)	10210(4)	428(3)	90(2)
C(122)	9185(8)	10437(8)	891(5)	108(4)
C(123)	5247(10)	4184(8)	1068(11)	432(17)
C(124)	4221(15)	3668(8)	715(16)	338(19)
C(125)	3720(20)	3509(16)	88(13)	360(20)
C(126)	2823(15)	3049(11)	6(7)	237(11)
C(127)	2520(6)	2705(5)	476(7)	160(4)
C(128)	3126(10)	2868(6)	1079(6)	165(3)
C(129)	3973(9)	3356(8)	1181(8)	211(7)
Li(1)	4009(3)	7130(3)	3264(2)	29(1)
Li(2)	3042(3)	7335(3)	1830(2)	29(1)
Li(3)	5134(3)	8271(3)	2403(2)	29(1)
Li(4)	5291(3)	7030(3)	2902(2)	30(1)
Li(5)	4354(3)	7235(3)	1484(2)	31(1)
Li(6)	3204(3)	6123(3)	2313(2)	28(1)
O(1)	2899(1)	6982(1)	2640(1)	25(1)
O(2)	4075(1)	8172(1)	1713(1)	26(1)
O(3)	5127(1)	7963(1)	3231(1)	26(1)
O(4)	5485(1)	7401(1)	2122(1)	27(1)
O(5)	3228(1)	6417(1)	1475(1)	26(1)
O(6)	4222(1)	6170(1)	3000(1)	26(1)
S(1)	2997(1)	7030(1)	4050(1)	31(1)
S(2)	2173(1)	8156(1)	1134(1)	31(1)
S(3)	6324(1)	9616(1)	3026(1)	31(1)
S(4)	6948(1)	7038(1)	3126(1)	33(1)
S(5)	3899(1)	6701(1)	312(1)	32(1)
S(6)	2596(1)	4666(1)	2575(1)	29(1)

Tabelle 50: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **19-4.5** Toluol.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	23(1)	25(2)	26(1)	1(1)	6(1)	8(1)
C(2)	27(1)	31(2)	30(1)	8(1)	12(1)	13(1)
C(3)	32(2)	38(2)	42(2)	5(1)	14(1)	8(1)
C(4)	33(2)	58(2)	68(2)	15(2)	21(2)	9(2)
C(5)	42(2)	83(3)	88(3)	25(2)	40(2)	31(2)
C(6)	64(2)	67(3)	69(2)	10(2)	41(2)	37(2)
C(7)	47(2)	46(2)	45(2)	0(2)	23(2)	20(2)
C(8)	33(1)	35(2)	26(1)	6(1)	10(1)	16(1)
C(9)	32(2)	44(2)	36(2)	7(1)	6(1)	10(1)
C(10)	41(2)	59(2)	33(2)	10(2)	3(1)	20(2)
C(11)	51(2)	49(2)	37(2)	18(2)	15(1)	25(2)
C(12)	42(2)	40(2)	44(2)	9(2)	16(1)	14(2)
C(13)	36(2)	36(2)	37(2)	9(1)	10(1)	12(1)
C(14)	23(1)	26(2)	26(1)	5(1)	9(1)	11(1)
C(15)	26(1)	39(2)	29(1)	4(1)	6(1)	11(1)
C(16)	38(2)	29(2)	38(2)	8(1)	16(1)	17(1)
C(17)	28(1)	29(2)	28(1)	5(1)	9(1)	12(1)
C(18)	30(1)	30(2)	32(1)	12(1)	10(1)	12(1)
C(19)	38(2)	53(2)	37(2)	15(2)	14(1)	17(2)
C(20)	50(2)	72(3)	55(2)	39(2)	24(2)	17(2)
C(21)	60(2)	64(3)	93(3)	55(2)	29(2)	29(2)
C(22)	61(2)	47(2)	90(3)	35(2)	32(2)	31(2)
C(23)	47(2)	43(2)	53(2)	22(2)	24(2)	25(2)
C(24)	32(2)	28(2)	41(2)	8(1)	7(1)	14(1)
C(25)	41(2)	40(2)	38(2)	-2(1)	7(1)	17(2)
C(26)	58(2)	54(2)	40(2)	-7(2)	-1(2)	26(2)
C(27)	42(2)	48(2)	57(2)	-8(2)	-7(2)	16(2)
C(28)	35(2)	50(2)	68(2)	6(2)	0(2)	6(2)
C(29)	31(2)	45(2)	50(2)	11(2)	4(1)	9(2)
C(30)	27(1)	23(2)	31(1)	5(1)	7(1)	10(1)
C(31)	40(2)	27(2)	40(2)	-3(1)	6(1)	13(1)
C(32)	29(1)	32(2)	45(2)	11(1)	8(1)	10(1)
C(33)	24(1)	22(2)	31(1)	2(1)	7(1)	5(1)
C(34)	23(1)	26(2)	34(1)	0(1)	7(1)	3(1)
C(35)	36(2)	26(2)	47(2)	-1(1)	7(1)	5(1)
C(36)	53(2)	30(2)	54(2)	-11(2)	10(2)	5(2)

C(37)	44(2)	43(2)	44(2)	-10(2)	2(2)	-2(2)
C(38)	35(2)	54(2)	42(2)	0(2)	0(1)	9(2)
C(39)	28(1)	34(2)	42(2)	0(1)	6(1)	6(1)
C(40)	31(2)	26(2)	46(2)	4(1)	16(1)	3(1)
C(41)	32(2)	42(2)	50(2)	5(2)	16(1)	6(1)
C(42)	38(2)	57(3)	68(2)	5(2)	19(2)	6(2)
C(43)	46(2)	60(3)	84(3)	21(2)	33(2)	4(2)
C(44)	53(2)	63(3)	65(2)	25(2)	30(2)	11(2)
C(45)	44(2)	44(2)	53(2)	20(2)	20(2)	10(2)
C(46)	21(1)	20(1)	30(1)	-1(1)	7(1)	3(1)
C(47)	32(1)	28(2)	33(1)	4(1)	9(1)	7(1)
C(48)	27(1)	28(2)	37(2)	-1(1)	10(1)	8(1)
C(49)	23(1)	28(2)	37(1)	4(1)	11(1)	11(1)
C(50)	23(1)	39(2)	40(2)	1(1)	12(1)	9(1)
C(51)	36(2)	51(2)	58(2)	7(2)	22(2)	12(2)
C(52)	45(2)	75(3)	88(3)	11(2)	38(2)	6(2)
C(53)	43(2)	98(4)	121(4)	-3(3)	48(2)	18(2)
C(54)	50(2)	83(3)	119(4)	-13(3)	35(2)	35(2)
C(55)	35(2)	51(2)	76(2)	-8(2)	15(2)	20(2)
C(56)	26(1)	36(2)	39(2)	2(1)	7(1)	16(1)
C(57)	43(2)	47(2)	45(2)	7(2)	7(2)	19(2)
C(58)	59(2)	63(3)	44(2)	3(2)	3(2)	29(2)
C(59)	44(2)	67(3)	51(2)	-14(2)	-6(2)	26(2)
C(60)	30(2)	52(2)	62(2)	-13(2)	4(2)	12(2)
C(61)	30(2)	41(2)	49(2)	-4(2)	9(1)	11(1)
C(62)	24(1)	29(2)	33(1)	2(1)	8(1)	11(1)
C(63)	36(2)	35(2)	40(2)	-3(1)	11(1)	14(1)
C(64)	35(2)	45(2)	41(2)	10(1)	16(1)	15(1)
C(65)	27(1)	24(2)	29(1)	2(1)	7(1)	8(1)
C(66)	30(1)	29(2)	28(1)	2(1)	5(1)	7(1)
C(67)	36(2)	41(2)	38(2)	6(1)	5(1)	13(1)
C(68)	34(2)	63(3)	49(2)	-3(2)	-6(2)	7(2)
C(69)	52(2)	72(3)	59(2)	-27(2)	-10(2)	6(2)
C(70)	61(2)	65(3)	58(2)	-31(2)	3(2)	19(2)
C(71)	38(2)	48(2)	39(2)	-13(2)	3(1)	12(2)
C(72)	43(2)	30(2)	30(1)	2(1)	16(1)	12(1)
C(73)	49(2)	43(2)	41(2)	11(2)	17(2)	19(2)
C(74)	65(2)	59(3)	46(2)	19(2)	18(2)	31(2)
C(75)	79(3)	51(2)	51(2)	24(2)	32(2)	28(2)

C(76)	61(2)	56(3)	57(2)	20(2)	33(2)	13(2)
C(77)	45(2)	49(2)	43(2)	11(2)	18(2)	7(2)
C(78)	29(1)	20(2)	28(1)	0(1)	7(1)	6(1)
C(79)	34(2)	31(2)	33(2)	1(1)	10(1)	2(1)
C(80)	45(2)	27(2)	37(2)	4(1)	11(1)	16(1)
C(81)	22(1)	23(2)	28(1)	4(1)	7(1)	9(1)
C(82)	22(1)	23(2)	31(1)	5(1)	6(1)	7(1)
C(83)	33(2)	34(2)	31(1)	4(1)	5(1)	9(1)
C(84)	40(2)	42(2)	40(2)	18(2)	4(1)	12(2)
C(85)	49(2)	28(2)	60(2)	20(2)	2(2)	14(2)
C(86)	48(2)	25(2)	55(2)	4(2)	10(2)	15(2)
C(87)	37(2)	26(2)	34(1)	5(1)	8(1)	11(1)
C(88)	27(1)	22(2)	40(2)	4(1)	8(1)	6(1)
C(89)	35(2)	44(2)	45(2)	14(2)	16(1)	14(1)
C(90)	41(2)	60(2)	54(2)	20(2)	24(2)	16(2)
C(91)	30(2)	49(2)	74(2)	11(2)	21(2)	5(2)
C(92)	29(2)	49(2)	57(2)	1(2)	6(2)	2(2)
C(93)	30(2)	41(2)	40(2)	0(1)	4(1)	6(1)
C(94)	21(1)	19(1)	34(1)	5(1)	5(1)	7(1)
C(95)	30(1)	29(2)	45(2)	8(1)	17(1)	11(1)
C(96)	29(1)	30(2)	38(2)	4(1)	3(1)	9(1)
C(97)	126(7)	202(10)	271(12)	-83(10)	45(7)	5(6)
C(98)	57(3)	120(6)	131(6)	-25(5)	15(3)	2(3)
C(99)	68(3)	128(6)	106(4)	-4(4)	17(3)	27(3)
C(100)	36(3)	267(12)	163(7)	43(8)	5(4)	-12(4)
C(101)	83(4)	187(9)	110(5)	-18(6)	36(4)	16(5)
C(102)	156(8)	219(13)	253(13)	-90(11)	98(8)	26(8)
C(103)	83(4)	128(7)	163(7)	11(6)	29(5)	8(4)
C(104)	130(4)	86(4)	74(3)	6(3)	50(3)	30(3)
C(105)	69(3)	61(3)	66(2)	-3(2)	31(2)	29(2)
C(106)	65(2)	55(3)	66(2)	-4(2)	24(2)	25(2)
C(107)	83(3)	55(3)	80(3)	1(2)	38(2)	33(2)
C(108)	92(3)	64(3)	67(3)	0(2)	31(2)	43(3)
C(109)	83(3)	78(3)	62(2)	-5(2)	18(2)	50(3)
C(110)	58(2)	66(3)	92(3)	-15(3)	25(2)	26(2)
C(111)	50(6)	230(20)	232(18)	102(16)	13(9)	17(9)
C(112)	64(4)	204(9)	202(8)	-101(8)	58(4)	-9(4)
C(113)	153(8)	175(12)	287(15)	-135(11)	166(10)	-96(8)
C(114)	369(18)	43(4)	248(12)	19(6)	266(14)	13(7)

C(115)	405(16)	153(8)	150(7)	88(6)	186(9)	170(10)
C(116)	241(9)	138(6)	93(4)	42(4)	79(5)	133(7)
C(117)	102(4)	73(4)	125(5)	-12(3)	64(4)	21(3)
C(118)	117(9)	132(11)	108(8)	11(8)	38(7)	51(8)
C(119)	74(3)	104(4)	99(4)	-27(4)	2(3)	45(3)
C(120)	93(4)	101(5)	105(4)	-20(3)	4(3)	37(3)
C(121)	79(3)	84(4)	103(4)	-14(3)	10(3)	37(3)
C(122)	115(9)	108(10)	108(8)	7(7)	41(7)	40(7)
C(123)	272(15)	179(11)	890(40)	-212(19)	380(20)	-24(11)
C(124)	340(20)	85(7)	760(50)	11(16)	470(30)	54(10)
C(125)	740(60)	270(30)	430(30)	190(20)	490(40)	370(40)
C(126)	480(30)	235(18)	193(10)	88(11)	204(16)	280(20)
C(127)	135(7)	111(6)	229(11)	-40(8)	11(8)	66(5)
C(128)	208(11)	96(6)	198(10)	15(6)	48(9)	69(7)
C(129)	145(9)	127(9)	324(17)	-84(11)	-15(10)	62(7)
Li(1)	28(2)	25(3)	33(2)	5(2)	10(2)	7(2)
Li(2)	29(2)	27(3)	32(2)	4(2)	7(2)	11(2)
Li(3)	31(2)	25(3)	29(2)	3(2)	8(2)	7(2)
Li(4)	28(2)	28(3)	36(2)	4(2)	8(2)	11(2)
Li(5)	27(2)	30(3)	35(2)	-3(2)	8(2)	11(2)
Li(6)	27(2)	24(2)	31(2)	2(2)	5(2)	10(2)
O(1)	19(1)	28(1)	29(1)	4(1)	9(1)	9(1)
O(2)	27(1)	23(1)	30(1)	6(1)	7(1)	10(1)
O(3)	25(1)	19(1)	28(1)	-1(1)	4(1)	3(1)
O(4)	20(1)	30(1)	32(1)	4(1)	10(1)	9(1)
O(5)	26(1)	22(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	5(1)
O(6)	25(1)	19(1)	34(1)	8(1)	8(1)	8(1)
S(1)	27(1)	32(1)	28(1)	5(1)	4(1)	5(1)
S(2)	27(1)	32(1)	32(1)	10(1)	7(1)	9(1)
S(3)	28(1)	27(1)	36(1)	6(1)	9(1)	5(1)
S(4)	26(1)	33(1)	37(1)	6(1)	5(1)	8(1)
S(5)	30(1)	32(1)	28(1)	3(1)	8(1)	5(1)
S(6)	25(1)	28(1)	31(1)	8(1)	6(1)	6(1)

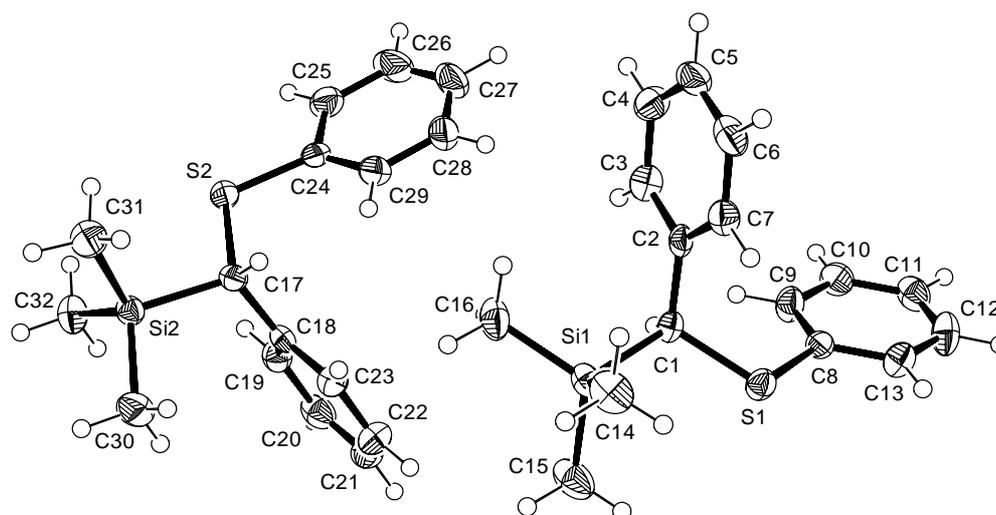
[(Trimethylsilyl)benzyl]phenylsulfid (20)

Abbildung 107: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **20** (zwei unabhängige Moleküle) im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 51: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **20**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3978(4)	5571(2)	3276(2)	24(1)
C(2)	3808(4)	5771(2)	2460(2)	26(1)
C(3)	5341(5)	5533(2)	1921(2)	35(1)
C(4)	5179(6)	5672(2)	1160(2)	42(1)
C(5)	3484(6)	6062(2)	932(2)	42(1)
C(6)	1944(5)	6304(2)	1462(2)	41(1)
C(7)	2098(5)	6162(2)	2220(2)	33(1)
C(8)	5636(4)	7476(2)	4038(2)	26(1)
C(9)	7607(5)	7331(2)	3731(2)	35(1)
C(10)	9261(5)	8091(2)	3766(2)	37(1)
C(11)	8965(5)	9005(2)	4117(2)	38(1)
C(12)	7019(5)	9152(2)	4429(2)	44(1)
C(13)	5345(5)	8392(2)	4387(2)	35(1)
C(14)	-658(5)	4504(2)	3303(2)	43(1)
C(15)	2833(6)	4185(2)	4382(2)	51(1)
C(16)	2962(6)	3445(2)	2620(2)	42(1)
C(17)	6749(4)	471(2)	1762(2)	26(1)
C(18)	7496(4)	1008(2)	2579(2)	27(1)
C(19)	9480(5)	946(2)	2895(2)	33(1)

C(20)	10082(5)	1402(2)	3656(2)	41(1)
C(21)	8715(6)	1930(2)	4112(2)	46(1)
C(22)	6758(6)	1996(2)	3796(2)	46(1)
C(23)	6152(5)	1538(2)	3037(2)	35(1)
C(24)	9314(5)	1716(2)	941(2)	30(1)
C(25)	11153(5)	1975(2)	546(2)	41(1)
C(26)	11624(7)	2891(3)	403(2)	56(1)
C(27)	10298(7)	3558(2)	656(2)	56(1)
C(28)	8490(6)	3307(2)	1053(2)	46(1)
C(29)	7982(5)	2390(2)	1196(2)	36(1)
C(30)	3848(5)	-922(2)	2556(2)	43(1)
C(31)	3909(5)	-1226(2)	778(2)	40(1)
C(32)	7748(5)	-1576(2)	1726(2)	38(1)
S(1)	3448(1)	6539(1)	4046(1)	30(1)
S(2)	8786(1)	507(1)	1040(1)	34(1)
Si(1)	2230(1)	4408(1)	3400(1)	28(1)
Si(2)	5564(1)	-846(1)	1702(1)	27(1)

Tabelle 52: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **20**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	23(1)	20(1)	27(2)	0(1)	0(1)	3(1)
C(2)	28(2)	15(1)	32(2)	1(1)	3(1)	0(1)
C(3)	33(2)	33(2)	38(2)	4(1)	0(1)	6(1)
C(4)	49(2)	38(2)	35(2)	3(2)	9(2)	4(2)
C(5)	58(2)	29(2)	35(2)	11(1)	-2(2)	-6(2)
C(6)	46(2)	30(2)	47(2)	13(2)	-10(2)	4(1)
C(7)	33(2)	28(2)	38(2)	6(1)	3(1)	7(1)
C(8)	30(2)	23(1)	22(1)	4(1)	-2(1)	1(1)
C(9)	35(2)	25(2)	42(2)	1(1)	7(1)	2(1)
C(10)	34(2)	35(2)	40(2)	9(1)	5(1)	0(1)
C(11)	42(2)	29(2)	39(2)	8(1)	-9(2)	-6(1)
C(12)	49(2)	23(2)	55(2)	-3(2)	-6(2)	3(1)
C(13)	36(2)	32(2)	34(2)	-1(1)	1(1)	5(1)
C(14)	26(2)	48(2)	54(2)	16(2)	-4(2)	-1(1)
C(15)	61(2)	40(2)	47(2)	17(2)	-18(2)	-16(2)
C(16)	49(2)	23(2)	49(2)	3(1)	-10(2)	2(1)
C(17)	29(2)	26(1)	24(2)	7(1)	3(1)	6(1)

C(18)	31(2)	20(1)	30(2)	10(1)	4(1)	0(1)
C(19)	31(2)	30(2)	38(2)	7(1)	2(1)	1(1)
C(20)	42(2)	39(2)	41(2)	15(2)	-11(2)	-9(2)
C(21)	68(2)	33(2)	29(2)	3(1)	1(2)	-12(2)
C(22)	63(2)	38(2)	35(2)	2(2)	13(2)	9(2)
C(23)	42(2)	31(2)	34(2)	6(1)	7(1)	10(1)
C(24)	41(2)	28(2)	19(1)	3(1)	3(1)	-1(1)
C(25)	46(2)	39(2)	33(2)	3(1)	8(2)	-5(2)
C(26)	67(3)	50(2)	44(2)	18(2)	6(2)	-21(2)
C(27)	88(3)	30(2)	44(2)	13(2)	-10(2)	-16(2)
C(28)	73(3)	28(2)	35(2)	6(1)	-8(2)	4(2)
C(29)	45(2)	33(2)	29(2)	8(1)	0(1)	1(1)
C(30)	44(2)	42(2)	42(2)	13(2)	7(2)	-1(2)
C(31)	41(2)	40(2)	38(2)	7(2)	-11(2)	1(2)
C(32)	37(2)	29(2)	47(2)	5(1)	-4(2)	6(1)
S(1)	30(1)	26(1)	32(1)	2(1)	8(1)	1(1)
S(2)	44(1)	26(1)	31(1)	6(1)	14(1)	6(1)
Si(1)	27(1)	24(1)	33(1)	8(1)	-8(1)	-2(1)
Si(2)	27(1)	25(1)	28(1)	6(1)	-2(1)	1(1)

Verbindung [12, 14, 21, 22]

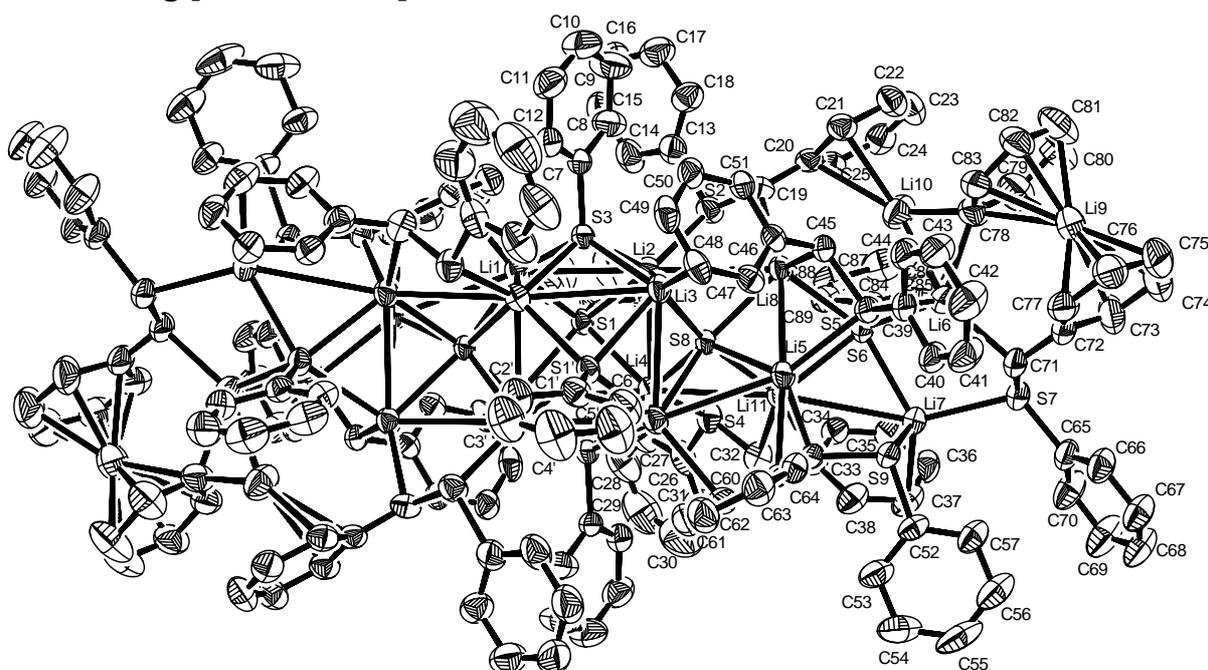


Abbildung 108:

Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung [12, 14, 21, 22] im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 53: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von [12, 14, 21, 22].

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2460(3)	6905(3)	-243(3)	46(1)
C(2)	1893(3)	6632(4)	126(3)	57(2)
C(3)	1074(4)	7137(4)	30(4)	76(2)
C(4)	819(4)	7909(4)	-415(5)	87(2)
C(5)	1382(4)	8181(4)	-775(5)	83(2)
C(6)	2196(4)	7688(3)	-687(4)	58(2)
C(7)	4840(3)	4321(3)	-2061(3)	42(1)
C(8)	4123(4)	4358(4)	-2257(3)	60(2)
C(9)	4111(4)	4075(5)	-2879(4)	78(2)
C(10)	4799(5)	3762(5)	-3308(4)	75(2)
C(11)	5506(4)	3749(4)	-3127(3)	65(2)
C(12)	5528(4)	4031(3)	-2501(3)	49(1)
C(13)	2068(3)	5357(4)	-1435(3)	52(1)
C(14)	1822(4)	6193(4)	-1652(4)	67(2)
C(15)	1571(4)	6582(5)	-2383(4)	81(2)
C(16)	1571(4)	6148(5)	-2875(4)	76(2)
C(17)	1801(4)	5321(5)	-2653(4)	71(2)
C(18)	2052(3)	4913(4)	-1928(3)	58(2)
C(19)	2766(3)	3795(3)	-420(3)	44(1)
C(20)	2190(3)	3457(3)	-363(3)	42(1)
C(21)	2439(3)	2671(3)	-530(3)	48(1)
C(22)	1928(4)	2296(3)	-450(3)	56(2)
C(23)	1147(4)	2670(4)	-180(4)	60(2)
C(24)	878(3)	3438(4)	-18(3)	56(2)
C(25)	1386(3)	3826(3)	-104(3)	47(1)
C(26)	2263(3)	6605(4)	2252(4)	58(2)
C(27)	1936(4)	7345(4)	1738(4)	70(2)
C(28)	1600(5)	8073(5)	1986(6)	89(2)
C(29)	1592(6)	8070(6)	2716(7)	109(3)
C(30)	1954(6)	7322(7)	3247(6)	118(3)
C(31)	2289(5)	6590(5)	2985(5)	92(2)
C(32)	3103(4)	4836(3)	2640(3)	51(1)
C(33)	2597(3)	4514(3)	3143(3)	47(1)
C(34)	1785(4)	4740(4)	3026(3)	52(1)
C(35)	1350(4)	4361(4)	3470(3)	60(2)

C(36)	1692(4)	3734(4)	4075(3)	60(2)
C(37)	2475(4)	3515(4)	4237(3)	63(2)
C(38)	2925(4)	3897(4)	3782(3)	58(2)
C(39)	5283(3)	432(3)	1604(3)	44(1)
C(40)	5624(4)	26(3)	2295(3)	51(1)
C(41)	6157(4)	-805(4)	2396(3)	66(2)
C(42)	6355(5)	-1216(4)	1816(4)	75(2)
C(43)	6016(4)	-786(3)	1129(3)	65(2)
C(44)	5481(4)	33(3)	1023(3)	52(1)
C(45)	4389(3)	1910(3)	551(3)	38(1)
C(46)	5037(3)	1977(3)	56(3)	39(1)
C(47)	5796(3)	1835(3)	288(3)	42(1)
C(48)	6370(3)	1969(3)	-230(3)	49(1)
C(49)	6216(4)	2251(3)	-975(3)	54(2)
C(50)	5484(3)	2374(3)	-1219(3)	48(1)
C(51)	4912(3)	2241(3)	-719(3)	41(1)
C(52)	4625(3)	1831(3)	4235(3)	46(1)
C(53)	4918(4)	2287(4)	4485(3)	59(2)
C(54)	5042(5)	2143(4)	5242(4)	82(2)
C(55)	4856(5)	1549(5)	5733(4)	91(3)
C(56)	4568(5)	1102(4)	5475(4)	78(2)
C(57)	4459(4)	1233(4)	4735(3)	58(2)
C(58)	4653(3)	2803(3)	2777(3)	41(1)
C(59)	5495(3)	2639(3)	2664(3)	42(1)
C(60)	5723(4)	3293(3)	2568(3)	50(1)
C(61)	6518(4)	3168(4)	2449(3)	60(2)
C(62)	7123(4)	2400(4)	2417(4)	66(2)
C(63)	6909(4)	1754(4)	2489(3)	61(2)
C(64)	6124(3)	1859(3)	2600(3)	49(1)
C(65)	2666(3)	1045(3)	4677(3)	50(1)
C(66)	3203(4)	241(3)	4922(3)	59(2)
C(67)	3277(4)	-89(4)	5686(3)	67(2)
C(68)	2820(5)	387(4)	6193(4)	77(2)
C(69)	2293(5)	1191(4)	5941(4)	84(2)
C(70)	2205(4)	1516(4)	5189(3)	69(2)
C(71)	3268(4)	832(3)	3196(3)	51(1)
C(72)	3240(4)	93(3)	3125(3)	58(2)
C(73)	2578(5)	-88(5)	3352(4)	83(2)
C(74)	2571(6)	-809(5)	3256(5)	103(3)

C(75)	3201(7)	-1352(5)	2914(5)	98(3)
C(76)	3870(5)	-1202(4)	2683(4)	77(2)
C(77)	3882(4)	-484(3)	2778(3)	63(2)
C(78)	2520(4)	1274(3)	1300(3)	60(2)
C(79)	1791(4)	1189(4)	1435(4)	80(2)
C(80)	1679(5)	559(5)	1231(5)	97(3)
C(81)	2294(5)	-9(5)	903(5)	90(2)
C(82)	3025(5)	31(4)	757(4)	69(2)
C(83)	3132(4)	656(4)	950(3)	60(2)
C(84)	1741(3)	3674(3)	1756(3)	42(1)
C(85)	1197(3)	3326(4)	2002(3)	54(1)
C(86)	375(4)	3809(5)	1895(4)	68(2)
C(87)	98(4)	4623(5)	1558(4)	71(2)
C(88)	636(4)	4970(4)	1324(3)	64(2)
C(89)	1454(3)	4495(3)	1418(3)	48(1)
Li(1)	4439(5)	6068(5)	-1251(5)	42(2)
Li(2)	3725(5)	4864(5)	-315(5)	42(2)
Li(3)	5411(5)	3385(5)	-167(5)	43(2)
Li(4)	3868(5)	5329(5)	1057(5)	41(2)
Li(5)	4929(5)	2579(5)	1637(5)	42(2)
Li(6)	3154(6)	1572(5)	2032(5)	50(2)
Li(7)	2879(6)	2723(6)	3277(5)	51(2)
Li(8)	3558(5)	3244(5)	573(5)	40(2)
Li(9)	2741(8)	-81(7)	2058(7)	78(3)
Li(10)	2084(8)	2590(6)	848(6)	72(3)
Li(11)	3601(5)	3829(5)	1999(5)	43(2)
S(1)	3514(1)	6235(1)	-169(1)	36(1)
S(2)	2422(1)	4851(1)	-498(1)	46(1)
S(3)	4875(1)	4605(1)	-1216(1)	36(1)
S(4)	2686(1)	5665(1)	1908(1)	49(1)
S(5)	4553(1)	1492(1)	1493(1)	40(1)
S(6)	2797(1)	3055(1)	1876(1)	39(1)
S(7)	2539(1)	1508(1)	3698(1)	50(1)
S(8)	4379(1)	3901(1)	826(1)	34(1)
S(9)	4404(1)	2002(1)	3280(1)	43(1)
C(90)	9116(4)	9579(4)	704(4)	121(4)
C(91)	8295(4)	9969(3)	869(4)	132(4)
C(92)	7946(4)	9589(5)	1451(4)	115(3)
C(93)	8417(5)	8819(5)	1869(3)	114(3)

C(94)	9238(5)	8429(4)	1703(4)	146(4)
C(95)	9587(3)	8810(4)	1121(4)	112(3)
C(96)	2194(4)	3263(4)	6656(3)	102(3)
C(97)	2060(4)	3289(4)	7407(3)	116(4)
C(98)	1284(5)	3513(4)	7717(3)	119(3)
C(99)	643(4)	3710(5)	7276(4)	177(6)
C(100)	778(4)	3683(6)	6526(4)	200(7)
C(101)	1554(5)	3460(5)	6216(3)	159(6)
C(102)	3004(8)	2997(7)	6367(6)	140(4)
C(103)	9847(10)	2726(10)	5451(11)	670(50)
C(104)	9367(9)	3463(15)	5675(5)	400(30)
C(105)	9137(6)	4203(10)	5158(11)	264(15)
C(106)	9388(8)	4206(9)	4417(9)	208(8)
C(107)	9868(8)	3469(14)	4193(6)	180(8)
C(108)	10098(6)	2729(9)	4710(13)	470(30)
C(110)	4104(11)	5572(8)	5399(6)	146(12)
C(111)	3296(12)	5869(9)	5628(7)	172(13)
C(112)	2787(9)	5616(11)	5382(9)	215(19)
C(113)	3085(11)	5065(10)	4907(8)	142(9)
C(114)	3892(12)	4768(7)	4678(6)	140(10)
C(115)	4402(9)	5022(8)	4924(7)	151(11)
C(116)	4370(60)	5970(40)	5704(15)	640(90)
C(117)	-156(9)	9471(11)	7532(8)	249(17)
C(118)	169(11)	10008(10)	7567(9)	185(11)
C(119)	802(10)	10041(8)	7086(9)	118(6)
C(120)	1110(8)	9536(10)	6570(8)	191(12)
C(121)	785(8)	8999(8)	6536(7)	119(6)
C(122)	152(8)	8966(8)	7017(8)	90(4)
C(123)	-241(19)	8580(20)	6823(18)	199(12)
C(124)	2204(14)	8710(11)	5282(12)	173(10)
C(125)	2994(12)	8114(15)	5385(10)	164(9)
C(126)	3184(12)	7302(13)	5378(12)	191(11)
C(127)	2584(17)	7086(12)	5267(13)	290(20)
C(128)	1794(15)	7683(18)	5164(13)	198(12)
C(129)	1604(11)	8495(15)	5171(14)	550(60)
S(10)	9501(4)	10060(4)	-180(5)	156(3)

Tabelle 54: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung [12, 14, 21, 22].

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	44(3)	39(3)	56(3)	-10(2)	-7(2)	-17(2)
C(2)	47(3)	47(3)	72(4)	-8(3)	-1(3)	-20(3)
C(3)	44(4)	65(4)	115(6)	-16(4)	1(4)	-22(3)
C(4)	43(4)	59(4)	141(7)	-10(4)	-12(4)	-9(3)
C(5)	63(4)	43(4)	125(6)	4(4)	-22(4)	-13(3)
C(6)	54(4)	37(3)	81(4)	-4(3)	-15(3)	-17(3)
C(7)	60(3)	32(3)	36(3)	0(2)	-8(2)	-25(2)
C(8)	63(4)	77(4)	52(3)	-20(3)	-5(3)	-36(3)
C(9)	75(5)	110(6)	68(4)	-35(4)	-12(4)	-46(4)
C(10)	93(5)	89(5)	52(4)	-27(4)	-2(4)	-40(4)
C(11)	81(5)	68(4)	44(3)	-14(3)	9(3)	-33(4)
C(12)	58(3)	45(3)	47(3)	-6(2)	-1(3)	-27(3)
C(13)	41(3)	58(4)	56(3)	0(3)	-12(3)	-25(3)
C(14)	63(4)	60(4)	84(5)	9(3)	-29(3)	-36(3)
C(15)	84(5)	75(5)	90(5)	25(4)	-37(4)	-51(4)
C(16)	76(5)	93(5)	65(4)	13(4)	-23(4)	-50(4)
C(17)	67(4)	92(5)	54(4)	-8(4)	-13(3)	-36(4)
C(18)	51(3)	65(4)	53(4)	-5(3)	-9(3)	-22(3)
C(19)	41(3)	46(3)	46(3)	-12(2)	-9(3)	-16(3)
C(20)	43(3)	42(3)	38(3)	-4(2)	-13(2)	-16(2)
C(21)	48(3)	46(3)	49(3)	-8(2)	-11(2)	-17(3)
C(22)	58(4)	44(3)	69(4)	-7(3)	-16(3)	-23(3)
C(23)	54(4)	52(4)	81(4)	-4(3)	-15(3)	-31(3)
C(24)	44(3)	62(4)	53(3)	-1(3)	-7(3)	-19(3)
C(25)	43(3)	47(3)	46(3)	-7(2)	-12(2)	-15(3)
C(26)	49(3)	50(3)	84(5)	-25(3)	16(3)	-28(3)
C(27)	66(4)	48(4)	102(5)	-18(4)	-4(4)	-26(3)
C(28)	78(5)	60(5)	139(8)	-30(5)	-7(5)	-34(4)
C(29)	100(7)	79(6)	160(10)	-54(7)	11(7)	-38(5)
C(30)	129(8)	134(9)	121(8)	-74(8)	29(6)	-68(7)
C(31)	117(7)	83(5)	94(6)	-45(5)	23(5)	-51(5)
C(32)	50(3)	49(3)	50(3)	-8(3)	3(3)	-18(3)
C(33)	58(4)	44(3)	39(3)	-12(2)	0(2)	-19(3)
C(34)	65(4)	54(3)	41(3)	-11(3)	2(3)	-30(3)
C(35)	71(4)	65(4)	49(3)	-10(3)	3(3)	-37(3)
C(36)	79(5)	56(4)	50(4)	-16(3)	17(3)	-34(3)

C(37)	80(5)	54(4)	39(3)	-8(3)	6(3)	-18(3)
C(38)	64(4)	60(4)	42(3)	-10(3)	6(3)	-20(3)
C(39)	57(3)	32(3)	43(3)	-1(2)	-2(2)	-23(2)
C(40)	73(4)	34(3)	42(3)	-5(2)	-1(3)	-22(3)
C(41)	89(5)	45(3)	45(3)	4(3)	-9(3)	-18(3)
C(42)	106(6)	31(3)	61(4)	-5(3)	-1(4)	-8(3)
C(43)	102(5)	34(3)	50(4)	-12(3)	0(3)	-21(3)
C(44)	73(4)	35(3)	47(3)	-6(2)	-1(3)	-23(3)
C(45)	48(3)	32(3)	38(3)	-4(2)	-3(2)	-21(2)
C(46)	48(3)	25(2)	45(3)	-9(2)	-1(2)	-16(2)
C(47)	46(3)	31(3)	50(3)	-13(2)	-1(2)	-15(2)
C(48)	50(3)	32(3)	71(4)	-16(3)	3(3)	-21(2)
C(49)	61(4)	36(3)	69(4)	-17(3)	16(3)	-27(3)
C(50)	65(4)	32(3)	49(3)	-8(2)	4(3)	-24(3)
C(51)	49(3)	31(3)	44(3)	-7(2)	-1(2)	-19(2)
C(52)	50(3)	45(3)	33(3)	-3(2)	-9(2)	-13(3)
C(53)	76(4)	53(3)	39(3)	-4(3)	-13(3)	-19(3)
C(54)	103(6)	71(5)	62(4)	-20(4)	-32(4)	-19(4)
C(55)	120(7)	77(5)	37(4)	4(4)	-23(4)	-10(5)
C(56)	102(6)	63(4)	43(4)	7(3)	-4(4)	-21(4)
C(57)	69(4)	48(3)	43(3)	6(3)	-6(3)	-19(3)
C(58)	55(3)	32(3)	36(3)	3(2)	-12(2)	-22(2)
C(59)	57(3)	38(3)	31(3)	6(2)	-15(2)	-23(3)
C(60)	61(4)	41(3)	48(3)	4(2)	-20(3)	-25(3)
C(61)	67(4)	52(4)	69(4)	4(3)	-21(3)	-35(3)
C(62)	57(4)	71(4)	74(4)	2(3)	-17(3)	-36(4)
C(63)	59(4)	48(3)	67(4)	0(3)	-13(3)	-20(3)
C(64)	61(4)	43(3)	44(3)	5(2)	-9(3)	-27(3)
C(65)	61(4)	44(3)	42(3)	3(2)	1(3)	-27(3)
C(66)	75(4)	41(3)	51(3)	-1(3)	5(3)	-22(3)
C(67)	79(4)	49(3)	52(4)	6(3)	-1(3)	-18(3)
C(68)	102(5)	64(4)	42(3)	5(3)	9(3)	-26(4)
C(69)	105(6)	51(4)	53(4)	-3(3)	18(4)	-5(4)
C(70)	75(4)	46(3)	54(4)	6(3)	7(3)	-7(3)
C(71)	72(4)	44(3)	43(3)	1(2)	-1(3)	-34(3)
C(72)	92(5)	47(3)	42(3)	1(3)	-2(3)	-41(3)
C(73)	124(6)	75(5)	77(5)	-19(4)	23(4)	-72(5)
C(74)	164(9)	90(6)	95(6)	-26(5)	25(6)	-96(6)
C(75)	169(9)	63(5)	86(6)	-14(4)	2(6)	-74(6)

C(76)	117(6)	48(4)	68(4)	-7(3)	-17(4)	-36(4)
C(77)	93(5)	43(3)	51(4)	-5(3)	-13(3)	-29(3)
C(78)	80(4)	45(3)	59(4)	-5(3)	-21(3)	-28(3)
C(79)	69(5)	71(5)	106(6)	-20(4)	-14(4)	-29(4)
C(80)	80(5)	71(5)	157(8)	-29(5)	-35(5)	-36(4)
C(81)	99(6)	68(5)	123(7)	-23(5)	-37(5)	-43(5)
C(82)	92(5)	54(4)	71(4)	-19(3)	-14(4)	-36(4)
C(83)	83(4)	53(3)	50(3)	-5(3)	-14(3)	-35(3)
C(84)	44(3)	45(3)	37(3)	-11(2)	1(2)	-18(2)
C(85)	56(4)	66(4)	49(3)	-13(3)	2(3)	-35(3)
C(86)	44(4)	102(6)	68(4)	-31(4)	13(3)	-37(4)
C(87)	41(4)	87(5)	69(4)	-20(4)	-3(3)	-10(4)
C(88)	53(4)	58(4)	60(4)	-16(3)	-9(3)	-3(3)
C(89)	52(3)	47(3)	44(3)	-9(2)	-2(2)	-19(3)
Li(1)	44(5)	34(4)	50(5)	-2(4)	-8(4)	-19(4)
Li(2)	49(5)	29(4)	47(5)	-2(4)	-12(4)	-17(4)
Li(3)	50(5)	32(4)	47(5)	0(4)	-6(4)	-22(4)
Li(4)	43(5)	39(4)	46(5)	-8(4)	-1(4)	-21(4)
Li(5)	51(5)	29(4)	45(5)	0(3)	-9(4)	-19(4)
Li(6)	67(6)	47(5)	40(5)	-3(4)	-7(4)	-28(5)
Li(7)	70(6)	51(5)	39(5)	1(4)	-5(4)	-37(5)
Li(8)	43(5)	32(4)	46(5)	-2(4)	-5(4)	-19(4)
Li(9)	107(9)	62(7)	85(8)	-10(6)	-10(7)	-54(7)
Li(10)	97(8)	54(6)	54(6)	-4(5)	1(6)	-26(6)
Li(11)	51(5)	34(4)	44(5)	-1(4)	-6(4)	-21(4)
S(1)	38(1)	28(1)	43(1)	-2(1)	-5(1)	-16(1)
S(2)	47(1)	42(1)	51(1)	-4(1)	-14(1)	-20(1)
S(3)	45(1)	30(1)	36(1)	-3(1)	-6(1)	-20(1)
S(4)	51(1)	40(1)	53(1)	-8(1)	4(1)	-20(1)
S(5)	53(1)	31(1)	37(1)	-5(1)	-4(1)	-18(1)
S(6)	42(1)	34(1)	40(1)	-1(1)	-2(1)	-20(1)
S(7)	66(1)	42(1)	42(1)	2(1)	-4(1)	-29(1)
S(8)	41(1)	27(1)	34(1)	0(1)	-5(1)	-18(1)
S(9)	58(1)	39(1)	34(1)	1(1)	-6(1)	-26(1)
C(90)	113(8)	69(6)	155(9)	-42(6)	-26(7)	0(5)
C(91)	153(11)	81(6)	146(10)	-39(7)	-26(8)	-22(7)
C(92)	163(10)	111(8)	96(7)	-32(6)	-4(7)	-77(8)
C(93)	115(8)	129(9)	105(7)	-24(7)	-6(6)	-57(7)
C(94)	150(12)	143(10)	154(11)	-37(9)	-28(9)	-60(9)

C(95)	114(7)	113(8)	111(7)	-23(6)	-7(6)	-49(7)
C(96)	131(8)	60(5)	86(6)	-10(4)	-10(6)	-15(5)
C(97)	176(10)	60(5)	74(6)	-20(4)	-44(6)	-2(6)
C(98)	130(8)	82(6)	94(7)	-6(5)	-22(6)	-3(6)
C(99)	187(13)	198(14)	113(9)	-66(9)	-46(9)	-26(11)
C(100)	144(12)	290(20)	142(12)	-108(12)	-40(9)	-26(12)
C(101)	123(9)	217(13)	88(7)	-64(8)	-31(7)	-4(9)
C(102)	178(12)	99(7)	120(9)	-14(6)	-28(8)	-38(8)
C(103)	150(20)	470(50)	1640(160)	-620(80)	210(50)	-200(30)
C(104)	370(40)	780(70)	192(19)	170(30)	-140(20)	-470(50)
C(105)	151(14)	470(40)	300(30)	-300(30)	93(17)	-160(20)
C(106)	131(14)	250(20)	280(30)	-65(17)	-58(14)	-95(14)
C(107)	129(14)	360(30)	148(11)	-90(16)	11(9)	-173(18)
C(108)	88(13)	440(50)	810(80)	90(50)	-120(30)	-140(20)
C(110)	340(40)	102(13)	46(9)	14(9)	-64(16)	-140(20)
C(111)	190(30)	160(20)	150(30)	-1(19)	60(20)	-90(20)
C(112)	140(20)	360(50)	114(19)	-120(30)	-51(16)	-30(30)
C(113)	200(30)	109(17)	92(16)	-1(13)	-3(16)	-54(18)
C(114)	290(30)	100(15)	72(12)	15(10)	-48(17)	-120(20)
C(115)	320(40)	128(17)	64(11)	20(11)	-33(15)	-160(20)
C(116)	1700(300)	710(120)	62(17)	30(30)	-70(50)	-1000(170)
S(10)	127(5)	110(4)	239(8)	-36(5)	-12(5)	-55(4)

***N*-Methyl (*S*)-2-(methyldiphenylsilyl)pyrrolidin·(*R*)-(-)-Mandelsäure
 [(*S*)-31a·(*R*)-(-)-Mandelsäure]**

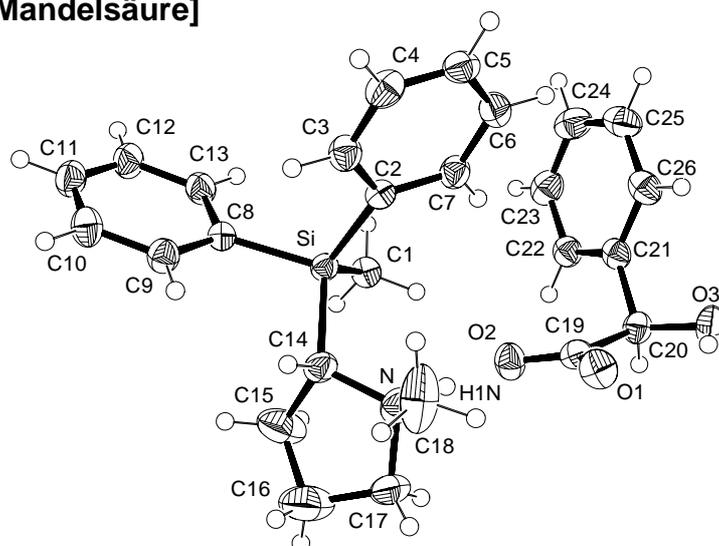


Abbildung 109: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (*S*)-31a·(*R*)-(-)-Mandelsäure im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 55: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*S*)-31a·(*R*)-(-)-Mandelsäure.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9442(2)	264(2)	470(1)	30(1)
C(2)	7438(2)	1127(2)	1454(1)	27(1)
C(3)	6223(2)	946(2)	1819(1)	35(1)
C(4)	5335(3)	1896(2)	1988(1)	39(1)
C(5)	5630(2)	3047(2)	1794(1)	36(1)
C(6)	6825(3)	3258(2)	1443(1)	38(1)
C(7)	7732(2)	2301(2)	1273(1)	33(1)
C(8)	7211(2)	-1474(2)	1041(1)	29(1)
C(9)	6840(3)	-2301(2)	1480(1)	34(1)
C(10)	5796(3)	-3195(2)	1383(1)	38(1)
C(11)	5089(3)	-3281(2)	849(1)	39(1)
C(12)	5435(3)	-2474(2)	414(1)	40(1)
C(13)	6482(3)	-1590(2)	506(1)	35(1)
C(14)	9899(2)	-801(2)	1710(1)	34(1)
C(15)	10891(4)	-1820(3)	1462(2)	62(1)
C(16)	12135(4)	-1869(4)	1896(2)	74(1)
C(17)	12438(3)	-578(3)	2005(2)	70(1)

C(18)	10517(5)	514(3)	2539(1)	72(1)
C(19)	11848(2)	2887(2)	1530(1)	31(1)
C(20)	12213(2)	3953(2)	1124(1)	32(1)
C(21)	11001(2)	4138(2)	679(1)	30(1)
C(22)	10954(3)	3436(2)	176(1)	33(1)
C(23)	9815(3)	3562(2)	-222(1)	41(1)
C(24)	8706(3)	4389(2)	-123(1)	44(1)
C(25)	8750(3)	5102(2)	373(1)	44(1)
C(26)	9895(3)	4978(2)	772(1)	37(1)
N	10991(2)	70(2)	1964(1)	40(1)
O(1)	11795(2)	3108(2)	2064(1)	42(1)
O(2)	11666(2)	1875(1)	1287(1)	38(1)
O(3)	12460(2)	5000(2)	1464(1)	44(1)
Si	8515(1)	-189(1)	1160(1)	25(1)

Tabelle 56: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung (S)-**31a**·(R)-(-)-Mandelsäure.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	33(1)	31(1)	27(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(2)	26(1)	29(1)	26(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(3)	35(1)	34(1)	35(1)	1(1)	5(1)	-4(1)
C(4)	32(1)	49(1)	36(1)	-7(1)	9(1)	-4(1)
C(5)	32(1)	40(1)	38(1)	-11(1)	-4(1)	5(1)
C(6)	39(1)	30(1)	45(1)	-3(1)	2(1)	0(1)
C(7)	29(1)	32(1)	37(1)	-2(1)	5(1)	-4(1)
C(8)	28(1)	25(1)	33(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
C(9)	37(1)	34(1)	31(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
C(10)	46(1)	33(1)	35(1)	1(1)	8(1)	-6(1)
C(11)	38(1)	32(1)	46(1)	-7(1)	1(1)	-6(1)
C(12)	45(1)	33(1)	42(1)	-4(1)	-11(1)	-7(1)
C(13)	41(1)	30(1)	35(1)	5(1)	-6(1)	-2(1)
C(14)	32(1)	38(1)	31(1)	7(1)	-7(1)	-4(1)
C(15)	70(2)	56(2)	59(2)	-13(2)	-17(2)	28(2)
C(16)	59(2)	81(2)	82(2)	-7(2)	-17(2)	28(2)
C(17)	41(1)	58(2)	111(3)	34(2)	-34(2)	-9(1)
C(18)	113(3)	64(2)	38(2)	-12(1)	18(2)	-40(2)
C(19)	27(1)	36(1)	31(1)	4(1)	-2(1)	-1(1)
C(20)	31(1)	31(1)	34(1)	1(1)	2(1)	-5(1)

C(21)	33(1)	27(1)	31(1)	8(1)	5(1)	-3(1)
C(22)	32(1)	30(1)	36(1)	3(1)	6(1)	-2(1)
C(23)	41(1)	46(1)	37(1)	6(1)	0(1)	-8(1)
C(24)	34(1)	54(1)	45(1)	16(1)	-2(1)	-4(1)
C(25)	36(1)	44(1)	51(1)	14(1)	9(1)	8(1)
C(26)	41(1)	32(1)	38(1)	7(1)	10(1)	2(1)
N	41(1)	42(1)	35(1)	7(1)	-9(1)	-9(1)
O(1)	50(1)	42(1)	33(1)	4(1)	3(1)	-1(1)
O(2)	50(1)	32(1)	33(1)	4(1)	-3(1)	-6(1)
O(3)	53(1)	34(1)	46(1)	-2(1)	-4(1)	-14(1)
Si	25(1)	26(1)	25(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)

***N*-Methyl-(*S*)-2-(dimethylphenylsilyl)pyrrolidin-(*S*)-(+)-Mandelsäure
 [(*S*)-31b-(*S*)-(+)-Mandelsäure]**

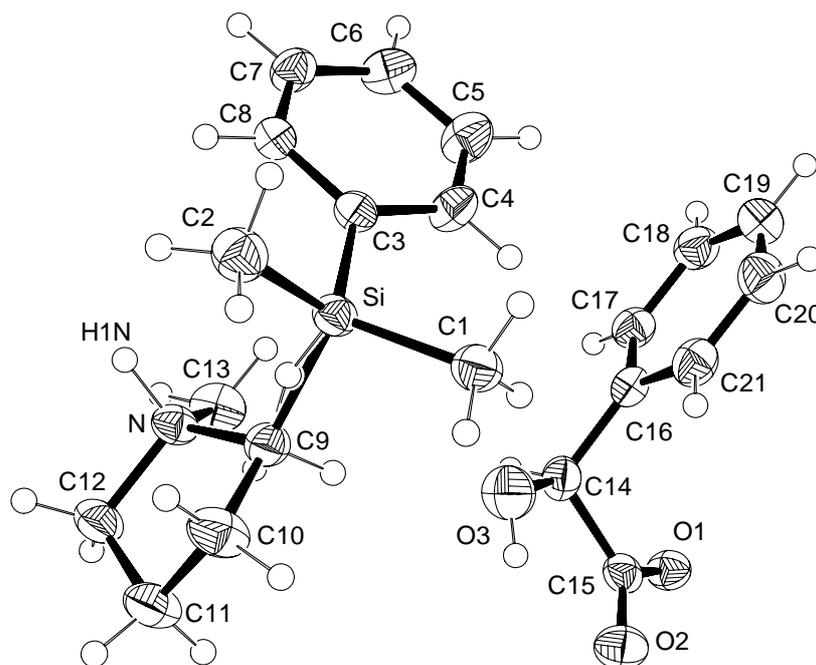


Abbildung 110:

Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (*S*)-**31b**-(*S*)-(+)-Mandelsäure im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 57: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (S)-**31b**-(S)-(+)-Mandelsäure.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2977(3)	2350(3)	7743(1)	37(1)
C(2)	2765(3)	-768(3)	7879(1)	41(1)
C(3)	3429(3)	1073(3)	8823(1)	30(1)
C(4)	4074(3)	2334(3)	8988(1)	38(1)
C(5)	4881(4)	2461(3)	9461(1)	44(1)
C(6)	5040(4)	1339(3)	9781(1)	41(1)
C(7)	4400(3)	88(3)	9631(1)	36(1)
C(8)	3618(3)	-48(3)	9152(1)	33(1)
C(9)	84(3)	1195(3)	8276(1)	32(1)
C(10)	-953(3)	799(4)	7816(1)	44(1)
C(11)	-2659(3)	822(3)	8040(1)	44(1)
C(12)	-2440(3)	140(3)	8561(1)	39(1)
C(13)	-660(3)	1297(3)	9209(1)	42(1)
C(14)	1056(3)	5725(3)	8938(1)	33(1)
C(15)	250(3)	7062(3)	8755(1)	30(1)
C(16)	2850(3)	5948(3)	9040(1)	30(1)
C(17)	3405(3)	6168(3)	9541(1)	34(1)
C(18)	5037(4)	6416(3)	9638(1)	40(1)
C(19)	6126(3)	6444(3)	9229(1)	45(1)
C(20)	5583(3)	6229(3)	8731(1)	44(1)
C(21)	3958(3)	5986(3)	8635(1)	38(1)
N	-717(2)	465(2)	8725(1)	30(1)
O(1)	368(2)	8081(2)	9052(1)	35(1)
O(2)	-451(2)	7031(2)	8326(1)	42(1)
O(3)	793(3)	4689(2)	8562(1)	50(1)
Si	2371(1)	930(1)	8182(1)	29(1)

Tabelle 58: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung (S)-**31b**·(S)-(+)-Mandelsäure.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	32(1)	42(2)	35(1)	4(1)	-2(1)	0(1)
C(2)	38(1)	43(2)	43(2)	-3(1)	1(1)	1(1)
C(3)	23(1)	32(1)	35(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(4)	47(2)	27(1)	39(1)	1(1)	-3(1)	6(1)
C(5)	59(2)	31(1)	41(1)	-8(1)	-8(1)	3(1)
C(6)	48(2)	44(2)	30(1)	-3(1)	-4(1)	9(1)
C(7)	41(1)	35(1)	31(1)	6(1)	-4(1)	1(1)
C(8)	28(1)	32(1)	41(2)	5(1)	0(1)	-1(1)
C(9)	30(1)	36(1)	32(1)	5(1)	1(1)	0(1)
C(10)	33(1)	67(2)	33(1)	4(2)	0(1)	0(1)
C(11)	28(1)	60(2)	44(1)	4(2)	-5(1)	0(1)
C(12)	24(1)	48(2)	44(2)	4(1)	-1(1)	-3(1)
C(13)	42(1)	50(2)	35(1)	-10(1)	3(1)	6(1)
C(14)	37(1)	30(1)	33(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
C(15)	24(1)	37(1)	29(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
C(16)	34(1)	24(1)	30(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C(17)	37(1)	34(1)	31(1)	2(1)	2(1)	4(1)
C(18)	43(1)	36(1)	39(2)	2(1)	-7(1)	0(1)
C(19)	34(1)	45(2)	57(2)	7(2)	0(1)	-2(1)
C(20)	39(1)	48(2)	46(2)	5(1)	13(1)	1(1)
C(21)	43(1)	36(1)	34(1)	4(1)	5(1)	2(1)
N	23(1)	38(1)	28(1)	1(1)	3(1)	2(1)
O(1)	36(1)	32(1)	36(1)	-3(1)	-3(1)	4(1)
O(2)	43(1)	51(1)	31(1)	-2(1)	-7(1)	2(1)
O(3)	56(1)	35(1)	60(1)	-14(1)	-12(1)	-2(1)
Si	24(1)	33(1)	30(1)	2(1)	1(1)	0(1)

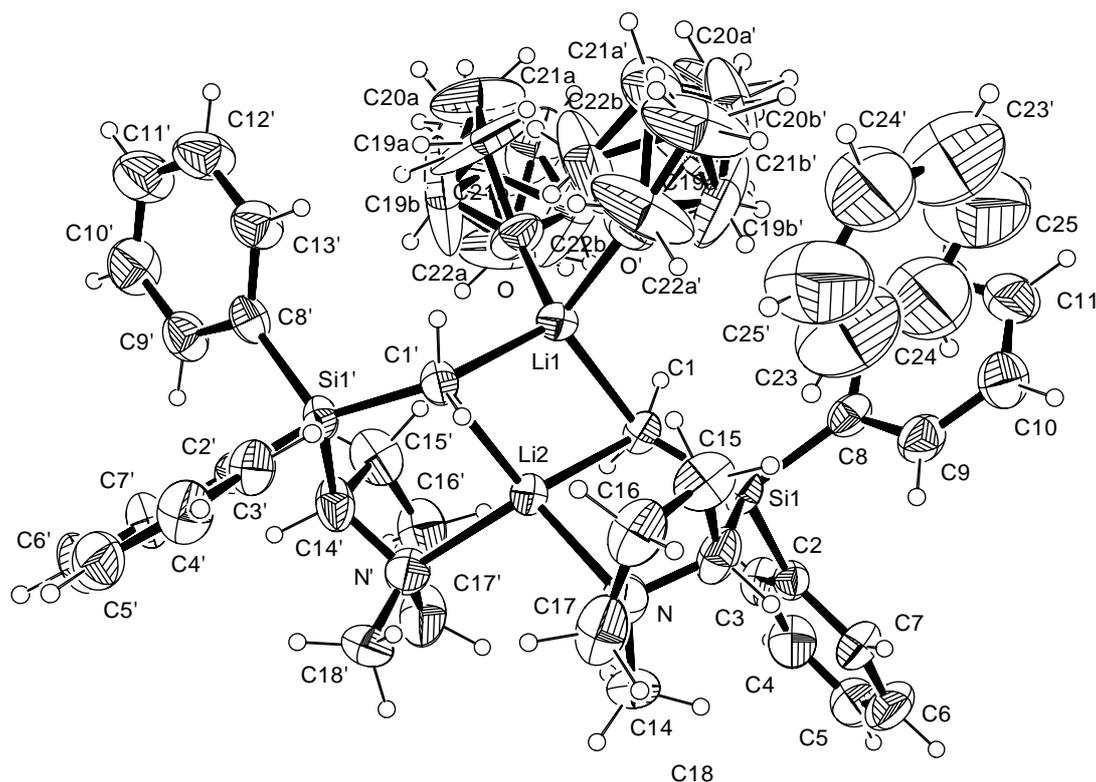
Bis[*rac*-2-[(Lithiomethyl)diphenylsilyl]-*N*-methylpyrrolidin·THF]

Abbildung 111: Thermische Auslenkungsellipsoide (30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung [*rac*-33a·THF]₂ im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 59: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von [*rac*-33a·THF]₂.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	2856(1)	3970(1)	1320(1)	54(1)
Li(1)	5000	2954(4)	2500	60(2)
Li(2)	5000	4258(4)	2500	58(2)
N	3983(2)	4934(2)	2646(2)	83(1)
O	5468(2)	2270(2)	1938(2)	95(1)
C(1)	3913(2)	3610(2)	1393(2)	59(1)
C(2)	2122(2)	4513(2)	286(2)	55(1)
C(3)	2284(3)	4512(2)	-443(2)	73(1)
C(4)	1758(4)	4916(3)	-1193(3)	93(1)
C(5)	1062(3)	5321(3)	-1246(3)	96(2)
C(6)	863(3)	5329(3)	-553(4)	100(2)
C(7)	1390(3)	4934(2)	201(3)	80(1)
C(8)	2011(3)	3301(2)	1348(2)	64(1)

C(9)	1403(3)	3446(2)	1681(3)	82(1)
C(10)	762(4)	2956(3)	1666(4)	108(2)
C(11)	713(5)	2309(3)	1301(5)	122(2)
C(12)	1292(5)	2159(3)	965(5)	112(2)
C(13)	1926(3)	2637(2)	984(3)	85(1)
C(14)	3162(3)	4518(3)	2355(3)	84(1)
C(15)	3521(4)	4065(3)	3243(3)	94(2)
C(16)	4136(4)	4531(3)	3982(3)	108(2)
C(17)	4258(4)	5212(3)	3525(3)	112(2)
C(18)	3686(4)	5545(2)	1966(4)	92(1)
C(19A)	5983(18)	1639(10)	2439(10)	259(16)
C(19B)	6257(13)	2010(20)	1980(30)	290(20)
C(20A)	6070(20)	1226(9)	1881(16)	173(13)
C(20B)	6158(14)	1380(19)	1556(11)	166(14)
C(21A)	5362(15)	1403(17)	970(20)	204(17)
C(21B)	5810(40)	1644(12)	1020(30)	210(20)
C(22A)	5480(20)	2246(9)	1165(16)	194(13)
C(22B)	4903(14)	1928(18)	1208(19)	360(30)
C(23)	2805(12)	3094(9)	4968(11)	240(8)
C(24)	2067(10)	2745(9)	4286(10)	213(5)
C(25)	1776(13)	2106(10)	4273(14)	250(7)

Tabelle 60: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung [*rac*-**33a**·THF]₂.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Si(1)	44(1)	68(1)	45(1)	-7(1)	18(1)	11(1)
Li(1)	61(4)	51(4)	65(4)	0	28(4)	0
Li(2)	48(4)	61(4)	59(4)	0	21(3)	0
N	71(2)	85(2)	92(2)	-40(2)	37(2)	-5(2)
O	91(2)	78(2)	91(2)	-22(2)	24(2)	28(2)
C(1)	49(2)	70(2)	52(2)	-7(2)	20(1)	8(2)
C(2)	47(2)	58(2)	56(2)	-4(1)	22(1)	-2(1)
C(3)	63(2)	94(3)	63(2)	5(2)	30(2)	2(2)
C(4)	90(3)	118(4)	69(2)	23(2)	36(2)	1(3)
C(5)	81(3)	99(3)	82(3)	26(3)	17(2)	4(3)
C(6)	76(3)	103(4)	105(3)	26(3)	29(3)	36(3)
C(7)	64(2)	94(3)	77(2)	11(2)	30(2)	23(2)
C(8)	63(2)	75(2)	56(2)	14(2)	31(2)	19(2)

C(9)	80(3)	85(3)	98(3)	10(2)	57(2)	16(2)
C(10)	105(4)	115(4)	144(5)	21(4)	91(4)	6(3)
C(11)	134(5)	87(4)	183(6)	19(4)	107(5)	0(3)
C(12)	138(5)	75(3)	165(5)	6(3)	107(4)	-2(3)
C(13)	96(3)	80(3)	99(3)	2(2)	63(3)	6(2)
C(14)	58(2)	114(3)	71(2)	-28(2)	24(2)	16(2)
C(15)	113(4)	118(4)	62(2)	5(2)	50(2)	22(3)
C(16)	96(4)	148(5)	72(3)	-1(3)	34(3)	21(3)
C(17)	78(3)	157(5)	84(3)	-63(4)	25(2)	1(3)
C(18)	98(3)	56(2)	123(4)	0(2)	54(3)	9(2)
C(19A)	310(20)	176(15)	102(9)	-51(10)	-54(13)	203(18)
C(19B)	95(11)	430(50)	370(40)	-310(40)	135(18)	-130(20)
C(20A)	330(40)	99(9)	190(20)	31(12)	200(30)	97(15)
C(20B)	114(11)	300(40)	73(9)	-34(12)	37(9)	106(17)
C(21A)	125(13)	190(20)	240(30)	-160(20)	41(15)	18(14)
C(21B)	420(60)	98(12)	290(40)	20(20)	310(50)	30(20)
C(22A)	400(40)	108(10)	230(20)	56(13)	270(30)	93(17)
C(22B)	125(13)	450(40)	290(30)	-310(30)	-75(15)	140(20)
C(23)	254(17)	280(16)	132(8)	36(12)	48(10)	69(15)
C(24)	191(11)	217(14)	173(11)	51(10)	40(9)	5(10)
C(25)	293(18)	184(13)	228(19)	-3(12)	87(16)	14(13)

***rac*-N-Methyl-2-[(lithiomethyl)diphenylsilyl]pyrrolidin·TMEDA (*rac*-33a·TMEDA)**

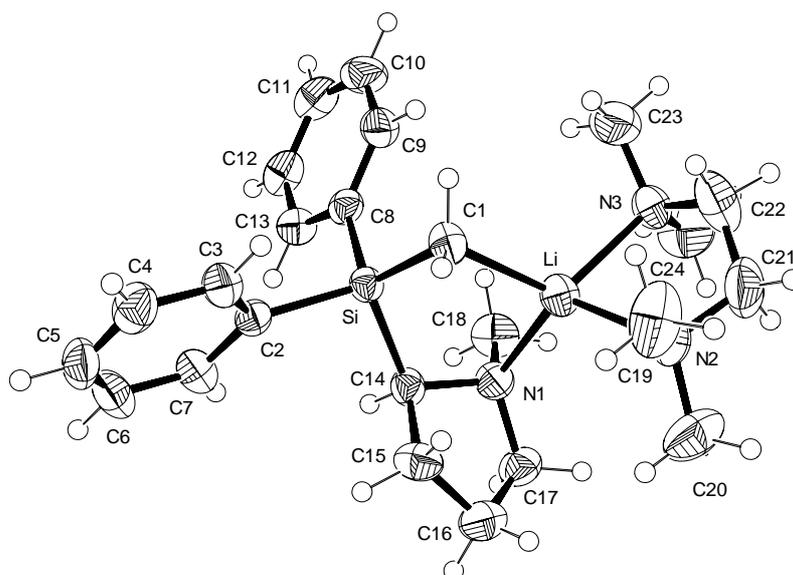


Abbildung 112: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung *rac*-33a·TMEDA im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 61: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von *rac-33a*-TMEDA.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7960(4)	2055(2)	7602(1)	35(1)
C(2)	6816(3)	2429(2)	9187(1)	29(1)
C(3)	5959(3)	3131(2)	8897(2)	40(1)
C(4)	5292(4)	3720(2)	9341(2)	51(1)
C(5)	5440(4)	3621(2)	10105(2)	53(1)
C(6)	6259(4)	2930(3)	10414(2)	53(1)
C(7)	6932(4)	2345(2)	9969(1)	41(1)
C(8)	6527(3)	656(2)	8482(1)	31(1)
C(9)	5827(3)	338(2)	7808(2)	39(1)
C(10)	4946(4)	-395(2)	7776(2)	54(1)
C(11)	4725(4)	-856(2)	8415(2)	54(1)
C(12)	5413(4)	-567(2)	9092(2)	49(1)
C(13)	6282(3)	170(2)	9119(2)	39(1)
C(14)	9644(3)	1446(2)	9028(1)	33(1)
C(15)	10619(3)	2292(2)	9148(2)	49(1)
C(16)	12248(4)	1984(3)	9244(2)	63(1)
C(17)	12199(3)	1042(2)	8977(2)	44(1)
C(18)	10250(4)	9(2)	8599(2)	51(1)
C(19)	10935(5)	2849(3)	6567(2)	81(1)
C(20)	13128(4)	2227(3)	7235(2)	81(1)
C(21)	11839(5)	1457(3)	6212(2)	72(1)
C(22)	10532(6)	926(3)	5978(2)	79(1)
C(23)	8488(4)	67(3)	6318(2)	75(1)
C(24)	10975(4)	-395(3)	6697(2)	71(1)
Li	10047(5)	1362(3)	7450(2)	35(1)
N(1)	10665(3)	935(2)	8596(1)	38(1)
N(2)	11643(3)	2046(2)	6844(1)	42(1)
N(3)	10039(3)	367(2)	6563(1)	42(1)
Si	7703(1)	1677(1)	8519(1)	28(1)

Tabelle 62: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung *rac*-**33a**-TMEDA.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	36(2)	42(2)	26(1)	7(1)	6(1)	8(1)
C(2)	25(1)	31(2)	32(1)	-3(1)	8(1)	-6(1)
C(3)	38(2)	38(2)	46(2)	-1(1)	6(1)	2(1)
C(4)	45(2)	43(2)	66(2)	-7(2)	13(2)	6(2)
C(5)	50(2)	48(2)	64(2)	-22(2)	27(2)	-8(2)
C(6)	67(2)	60(3)	36(2)	-14(2)	20(2)	-13(2)
C(7)	51(2)	42(2)	30(1)	-4(1)	9(1)	-2(2)
C(8)	24(1)	33(2)	35(1)	-5(1)	5(1)	3(1)
C(9)	39(2)	37(2)	41(2)	-11(1)	3(1)	3(1)
C(10)	44(2)	53(3)	65(2)	-21(2)	-7(2)	3(2)
C(11)	38(2)	33(2)	93(3)	-8(2)	9(2)	-1(2)
C(12)	42(2)	38(2)	69(2)	4(2)	13(2)	2(2)
C(13)	37(2)	36(2)	45(2)	0(1)	6(1)	-3(1)
C(14)	32(2)	45(2)	24(1)	2(1)	4(1)	5(1)
C(15)	41(2)	46(2)	56(2)	-8(2)	-5(2)	-5(2)
C(16)	39(2)	77(3)	71(2)	-19(2)	-1(2)	-5(2)
C(17)	28(2)	58(2)	44(2)	2(1)	-3(1)	8(2)
C(18)	60(2)	30(2)	62(2)	4(2)	2(2)	4(2)
C(19)	86(3)	61(3)	103(3)	46(2)	45(2)	22(2)
C(20)	52(2)	89(4)	100(3)	20(2)	5(2)	-30(2)
C(21)	72(3)	91(4)	61(2)	-8(2)	41(2)	-11(2)
C(22)	124(4)	72(3)	45(2)	-8(2)	30(2)	-14(3)
C(23)	58(2)	96(4)	67(2)	-31(2)	-9(2)	7(2)
C(24)	68(3)	51(3)	93(3)	-11(2)	6(2)	15(2)
Li	38(3)	34(3)	33(2)	2(2)	10(2)	3(2)
N(1)	30(1)	47(2)	37(1)	3(1)	2(1)	8(1)
N(2)	42(2)	37(2)	49(1)	8(1)	14(1)	1(1)
N(3)	48(2)	38(2)	42(1)	-3(1)	10(1)	10(1)
Si	26(1)	33(1)	25(1)	2(1)	4(1)	2(1)

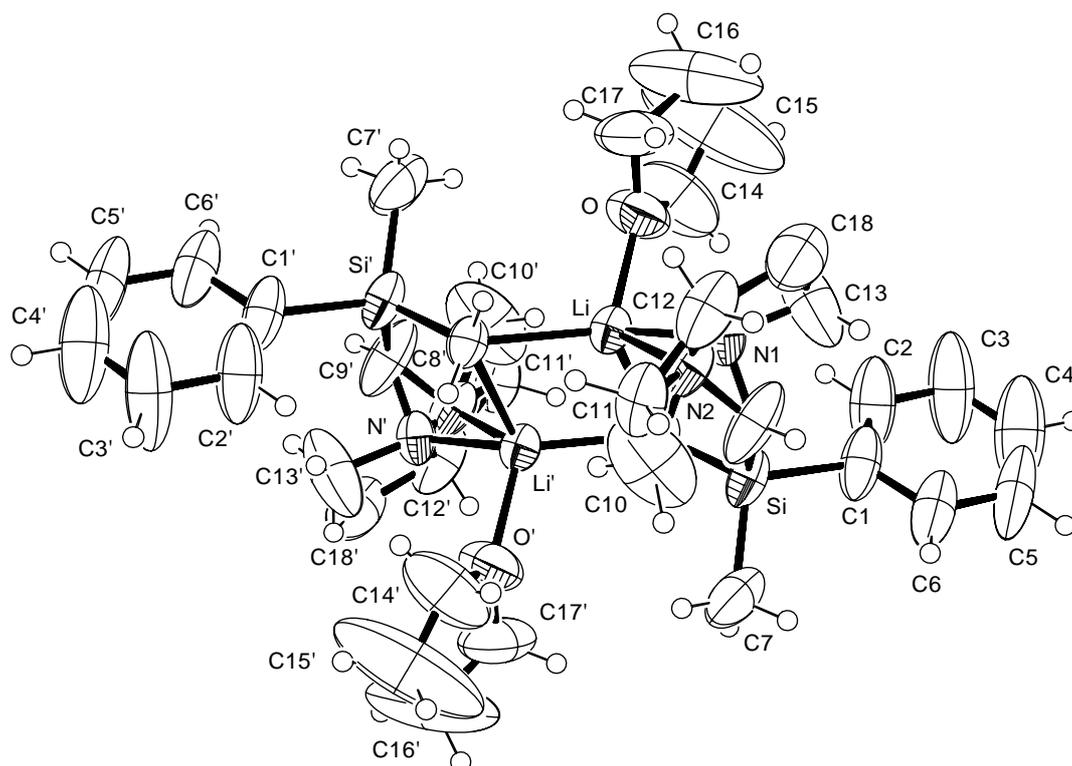
Bis[2-[(Lithiomethyl)methylphenylsilyl]-*N*-methylpyrrolidin-THF]


Abbildung 113: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **[33b·THF]₂** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 63: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **[33b·THF]₂**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2350(7)	2919(4)	1148(4)	81(2)
C(2)	2839(11)	2491(6)	1833(4)	116(3)
C(3)	2583(15)	3106(7)	2440(5)	156(5)
C(4)	1776(15)	4130(8)	2368(7)	159(5)
C(5)	1235(11)	4595(6)	1706(6)	131(4)
C(6)	1534(8)	4003(5)	1078(5)	99(2)
C(7)	1176(8)	2259(7)	-420(4)	108(2)
C(8)	3484(6)	530(4)	494(3)	52(1)
C(9)	4479(8)	3009(5)	90(4)	96(3)
C(10)	4676(15)	2524(8)	-841(4)	148(4)
C(11)	6039(15)	2848(11)	-869(6)	75(3)
C(12)	7015(9)	3244(6)	-70(5)	92(2)

C(13)	6049(12)	3326(7)	1019(4)	131(4)
C(14)	7074(14)	172(11)	1961(4)	158(4)
C(15)	8190(30)	540(19)	2479(6)	307(14)
C(16)	9433(15)	960(20)	2224(8)	254(9)
C(17)	9034(8)	787(7)	1401(5)	116(3)
C(18)	7267(15)	3803(12)	740(12)	117(6)
Li	5965(8)	697(6)	345(4)	50(2)
N(1)	5945(10)	2634(7)	365(5)	52(2)
N(2)	5808(10)	2551(8)	-101(7)	64(2)
O	7453(5)	480(4)	1278(2)	90(1)
Si	2866(2)	2080(1)	345(1)	62(1)

Tabelle 64: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung [33b·THF]₂.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	97(4)	47(3)	121(5)	-8(3)	78(4)	-4(3)
C(2)	207(9)	64(3)	112(5)	-2(4)	117(6)	1(4)
C(3)	307(14)	73(5)	133(7)	-14(4)	153(9)	-2(6)
C(4)	263(13)	84(6)	182(10)	-23(6)	173(11)	-13(7)
C(5)	152(7)	55(4)	219(10)	-35(5)	119(8)	3(4)
C(6)	101(5)	55(3)	161(7)	-18(4)	77(5)	1(3)
C(7)	95(5)	103(5)	125(6)	2(4)	16(4)	51(4)
C(8)	55(3)	48(2)	59(3)	-1(2)	26(2)	3(2)
C(9)	111(5)	53(3)	150(6)	46(4)	91(5)	35(3)
C(10)	259(13)	102(6)	70(5)	41(4)	3(6)	-44(7)
C(11)	113(9)	63(6)	61(6)	16(5)	52(7)	15(6)
C(12)	92(5)	61(4)	142(7)	22(4)	74(5)	8(3)
C(13)	186(9)	124(6)	100(5)	-56(5)	73(6)	-88(6)
C(14)	208(10)	206(10)	49(4)	-2(5)	-5(5)	-34(9)
C(15)	380(30)	420(30)	85(7)	61(11)	-62(12)	-240(20)
C(16)	134(10)	410(30)	173(13)	59(15)	-73(10)	-71(13)
C(17)	65(4)	105(5)	159(7)	9(5)	-30(4)	-8(4)
C(18)	65(8)	72(8)	215(19)	-34(10)	32(10)	-14(6)
Li	53(4)	42(4)	56(4)	0(3)	18(3)	3(3)
N(1)	69(5)	47(4)	49(5)	-2(4)	32(4)	-6(4)
N(2)	62(5)	49(5)	92(7)	16(5)	41(6)	8(4)
O	77(3)	117(3)	66(2)	-10(2)	-7(2)	-11(2)
Si	66(1)	51(1)	78(1)	4(1)	41(1)	15(1)

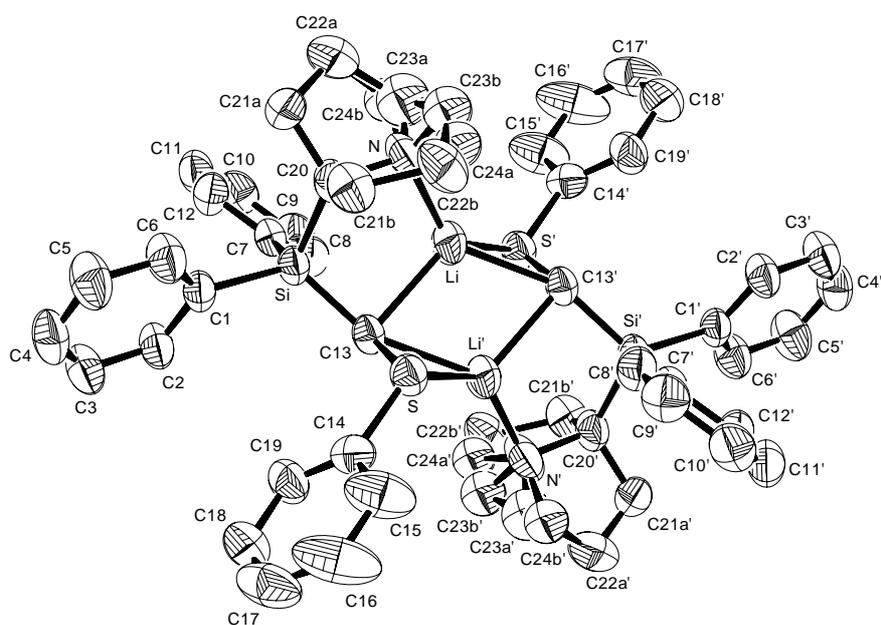
Bis[*rac*-*N*-Methyl-2-{diphenyl[(lithio(phenylthio)methyl)silyl]pyrrolidin}]


Abbildung 114: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung [35]₂ im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 65: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von [35]₂.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2424(3)	3429(3)	6695(3)	48(1)
C(2)	1730(4)	3700(4)	5587(3)	60(1)
C(3)	2425(4)	3779(4)	4617(4)	70(1)
C(4)	3842(4)	3558(4)	4716(4)	69(1)
C(5)	4539(4)	3275(5)	5776(4)	76(1)
C(6)	3847(4)	3218(4)	6763(3)	66(1)
C(7)	-154(3)	2068(3)	7413(3)	48(1)
C(8)	-1542(4)	2199(4)	7619(3)	57(1)
C(9)	-2639(4)	1203(4)	7240(4)	64(1)
C(10)	-2378(4)	38(4)	6636(3)	68(1)
C(11)	-1030(4)	-110(4)	6413(3)	67(1)
C(12)	54(4)	887(4)	6787(3)	58(1)
C(13)	667(4)	4843(3)	8539(3)	46(1)
C(14)	2355(3)	7215(3)	8046(4)	54(1)
C(15)	3320(4)	8331(5)	8441(5)	95(2)
C(16)	3762(5)	9119(6)	7623(7)	120(2)

C(17)	3262(5)	8855(5)	6429(6)	93(2)
C(18)	2294(5)	7789(5)	6043(4)	82(1)
C(19)	1837(4)	6975(4)	6853(4)	66(1)
C(20)	2619(4)	2774(4)	9248(3)	59(1)
C(21A)	3190(30)	1473(16)	9100(20)	71(4)
C(21B)	3927(5)	3592(6)	9765(5)	69(2)
C(22A)	2610(19)	737(16)	9956(16)	97(5)
C(22B)	3834(7)	3928(8)	11143(6)	80(2)
C(23A)	1750(20)	1660(20)	10584(19)	96(6)
C(23B)	2896(7)	2688(8)	11357(6)	77(2)
C(24A)	3182(18)	3450(20)	11358(17)	69(5)
C(24B)	1051(6)	1205(6)	10212(6)	68(2)
Li	419(6)	3891(6)	10208(6)	61(2)
N	1887(4)	2668(5)	10326(3)	83(1)
S	1875(1)	6242(1)	9160(1)	52(1)
Si	1388(1)	3360(1)	7967(1)	46(1)

Tabelle 66: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung [35]₂.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	55(2)	51(2)	40(2)	-1(2)	16(2)	3(2)
C(2)	60(2)	81(3)	41(2)	5(2)	17(2)	12(2)
C(3)	76(3)	93(3)	43(2)	7(2)	15(2)	8(2)
C(4)	69(3)	85(3)	54(3)	-1(2)	31(2)	-7(2)
C(5)	56(2)	117(4)	60(3)	9(3)	24(2)	11(2)
C(6)	61(2)	88(3)	52(2)	7(2)	18(2)	10(2)
C(7)	56(2)	55(2)	37(2)	5(2)	14(2)	6(2)
C(8)	60(2)	56(2)	54(2)	0(2)	16(2)	2(2)
C(9)	57(2)	66(3)	70(3)	10(2)	19(2)	-6(2)
C(10)	78(3)	62(3)	59(3)	6(2)	12(2)	-19(2)
C(11)	92(3)	59(2)	49(2)	-4(2)	21(2)	-3(2)
C(12)	63(2)	58(2)	54(2)	-4(2)	18(2)	3(2)
C(13)	48(2)	53(2)	38(2)	3(2)	14(2)	-1(2)
C(14)	44(2)	53(2)	68(3)	15(2)	18(2)	8(2)
C(15)	78(3)	86(3)	113(4)	43(3)	-9(3)	-23(3)
C(16)	77(3)	111(4)	169(7)	83(5)	-13(4)	-33(3)
C(17)	75(3)	104(4)	122(5)	66(4)	45(3)	18(3)
C(18)	103(3)	83(3)	70(3)	25(3)	36(3)	12(3)

C(19)	83(3)	64(3)	54(3)	12(2)	28(2)	-3(2)
C(20)	62(2)	76(3)	45(2)	6(2)	20(2)	24(2)
C(21A)	95(10)	62(11)	55(9)	0(10)	8(8)	28(9)
C(21B)	57(3)	86(4)	63(4)	9(3)	7(3)	3(3)
C(22A)	136(14)	84(11)	85(12)	39(10)	37(11)	27(10)
C(22B)	80(4)	100(5)	50(4)	7(4)	-15(3)	-8(4)
Li	71(4)	68(4)	53(4)	7(3)	33(3)	10(3)
N	89(2)	129(4)	46(2)	31(2)	26(2)	51(2)
S	56(1)	55(1)	46(1)	4(1)	14(1)	-1(1)
Si	51(1)	52(1)	38(1)	2(1)	16(1)	5(1)

[*t*-BuLi(-)-Sparteine] (52)

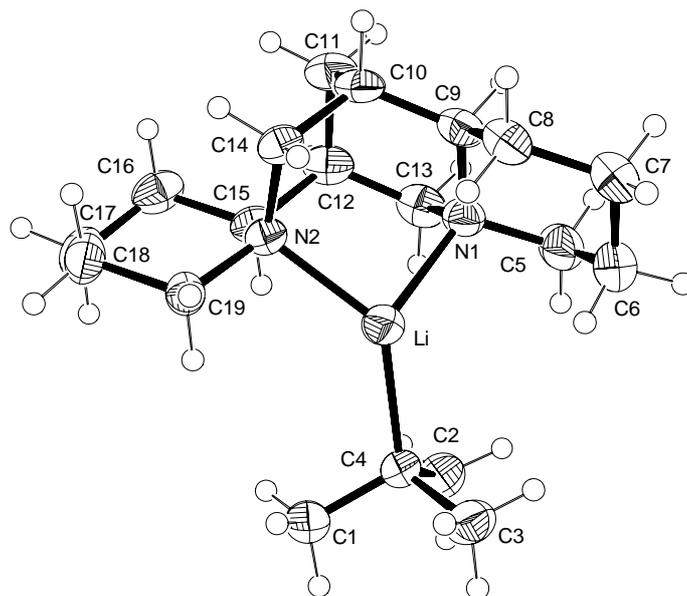


Abbildung 115:

Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **52** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 67: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **52**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5436(1)	2790(2)	7113(2)	52(1)
C(2)	5508(1)	4733(2)	8486(2)	50(1)
C(3)	4591(1)	4955(2)	6241(2)	50(1)
C(4)	5446(1)	4396(2)	7234(2)	37(1)
C(5)	6504(1)	8200(2)	8063(2)	54(1)
C(6)	5839(1)	8717(2)	6795(2)	59(1)
C(7)	6242(1)	9365(2)	6091(2)	57(1)
C(8)	6880(1)	8329(2)	6064(2)	46(1)
C(9)	7530(1)	7861(2)	7367(2)	40(1)
C(10)	8228(1)	6915(2)	7414(2)	39(1)
C(11)	8869(1)	6604(2)	8767(2)	47(1)
C(12)	8400(1)	5758(2)	9293(2)	44(1)
C(13)	7695(1)	6672(2)	9244(2)	46(1)
C(14)	7943(1)	5505(2)	6719(2)	37(1)
C(15)	8102(1)	4329(2)	8625(1)	37(1)
C(16)	8834(1)	3290(2)	8965(2)	49(1)
C(17)	8530(1)	1883(2)	8302(2)	52(1)
C(18)	8038(1)	2141(2)	6905(2)	47(1)
C(19)	7314(1)	3167(2)	6596(2)	37(1)
Li	6460(2)	5338(3)	7116(3)	39(1)
N(1)	7088(1)	7181(1)	7974(1)	39(1)
N(2)	7561(1)	4548(1)	7253(1)	32(1)

Tabelle 68: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **52**.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	50(1)	41(1)	77(1)	-2(1)	41(1)	-4(1)
C(2)	51(1)	54(1)	52(1)	0(1)	31(1)	0(1)
C(3)	36(1)	55(1)	56(1)	5(1)	20(1)	0(1)
C(4)	33(1)	35(1)	46(1)	0(1)	22(1)	-1(1)
C(5)	67(1)	40(1)	74(1)	-10(1)	49(1)	-5(1)
C(6)	57(1)	41(1)	87(2)	-3(1)	41(1)	4(1)
C(7)	61(1)	37(1)	72(1)	0(1)	32(1)	-3(1)
C(8)	54(1)	36(1)	50(1)	-1(1)	27(1)	-7(1)
C(9)	47(1)	35(1)	42(1)	-7(1)	24(1)	-13(1)
C(10)	38(1)	44(1)	42(1)	-4(1)	25(1)	-14(1)

C(11)	37(1)	57(1)	45(1)	-7(1)	18(1)	-14(1)
C(12)	40(1)	55(1)	29(1)	-4(1)	12(1)	-12(1)
C(13)	58(1)	49(1)	35(1)	-11(1)	26(1)	-14(1)
C(14)	36(1)	44(1)	37(1)	1(1)	22(1)	-2(1)
C(15)	33(1)	47(1)	32(1)	3(1)	17(1)	-4(1)
C(16)	35(1)	64(1)	43(1)	15(1)	16(1)	6(1)
C(17)	47(1)	55(1)	59(1)	14(1)	29(1)	18(1)
C(18)	51(1)	42(1)	56(1)	3(1)	33(1)	10(1)
C(19)	36(1)	34(1)	41(1)	-4(1)	18(1)	1(1)
Li	37(2)	38(2)	44(2)	-5(1)	21(1)	-4(1)
N(1)	43(1)	36(1)	44(1)	-6(1)	27(1)	-7(1)
N(2)	30(1)	37(1)	30(1)	0(1)	16(1)	-2(1)

[Et₂O·(*i*-PrLi)₂·(-)-Sparteine] (53)

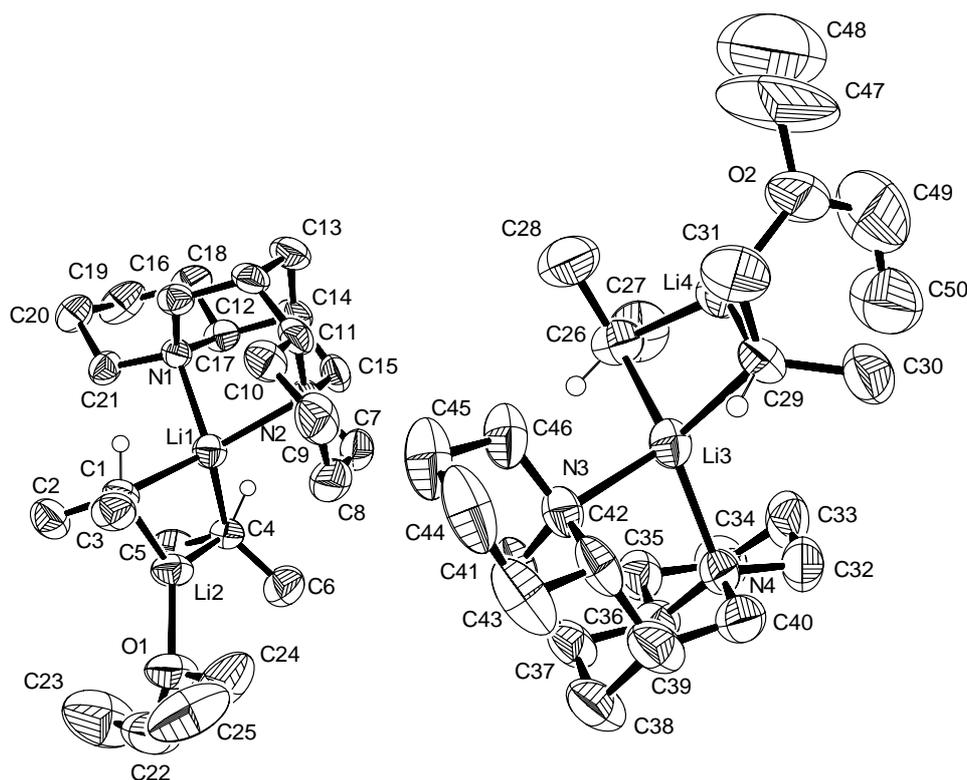


Abbildung 116: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **53** (zwei unabhängige Moleküle) im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 69: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **53**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6890(2)	4119(2)	4132(2)	44(1)
C(2)	7006(2)	4219(3)	3324(1)	60(1)
C(3)	6097(2)	5052(2)	4230(2)	57(1)
C(4)	7265(2)	1010(2)	4186(2)	47(1)
C(5)	7637(2)	733(3)	3484(2)	64(1)
C(6)	6441(3)	108(3)	4260(2)	75(1)
C(7)	7010(2)	2046(3)	6168(2)	61(1)
C(8)	6177(2)	2978(3)	5949(2)	67(1)
C(9)	6589(3)	4073(3)	6380(2)	77(1)
C(10)	7699(2)	4389(3)	6280(2)	58(1)
C(11)	8493(2)	3407(2)	6490(1)	49(1)
C(12)	9641(2)	3694(2)	6440(1)	48(1)
C(13)	10396(2)	2712(2)	6765(2)	60(1)
C(14)	9981(2)	1705(2)	6249(1)	51(1)
C(15)	8829(2)	1416(2)	6266(1)	53(1)
C(16)	9753(2)	3956(2)	5656(1)	43(1)
C(17)	10113(2)	1944(2)	5462(1)	45(1)
C(18)	11311(2)	1951(3)	5449(2)	59(1)
C(19)	11435(2)	2200(2)	4681(2)	71(1)
C(20)	10888(2)	3317(2)	4399(2)	54(1)
C(21)	9694(2)	3264(2)	4408(1)	45(1)
C(22)	4120(3)	1875(4)	2581(2)	125(2)
C(23)	4790(4)	1740(5)	2082(2)	161(2)
C(24)	4019(3)	2615(3)	3796(2)	112(2)
C(25)	3296(3)	3588(4)	3566(3)	160(2)
C(26)	3915(2)	6851(3)	9695(2)	61(1)
C(27)	4573(3)	5747(3)	9776(2)	91(1)
C(28)	4716(2)	7859(3)	9860(2)	90(1)
C(29)	2109(2)	8079(3)	10755(2)	53(1)
C(30)	1603(2)	7579(3)	11350(2)	75(1)
C(31)	2717(2)	9160(3)	11082(2)	81(1)
C(32)	847(3)	5049(3)	9738(2)	71(1)
C(33)	1841(3)	4346(3)	9769(2)	76(1)
C(34)	1854(3)	3909(3)	8988(2)	80(1)
C(35)	1699(3)	4926(2)	8450(2)	62(1)
C(36)	674(2)	5593(3)	8448(2)	57(1)

C(37)	422(2)	6554(3)	7873(2)	60(1)
C(38)	-683(2)	7040(3)	7863(2)	78(1)
C(39)	-539(2)	7567(3)	8644(2)	69(1)
C(40)	-227(2)	6656(3)	9237(2)	69(1)
C(41)	1250(2)	7510(3)	7982(1)	59(1)
C(42)	271(2)	8555(3)	8759(2)	58(1)
C(43)	-194(3)	9569(3)	8273(2)	90(1)
C(44)	629(3)	10539(3)	8435(2)	95(1)
C(45)	1684(3)	10153(3)	8293(2)	89(1)
C(46)	2105(3)	9103(3)	8762(2)	67(1)
C(47)	5446(5)	7816(10)	12099(5)	272(5)
C(48)	6184(6)	7835(8)	12328(5)	278(5)
C(49)	4540(5)	5949(6)	12093(3)	168(2)
C(50)	3710(4)	5196(4)	11683(2)	138(2)
Li(1)	7797(3)	2651(4)	4863(2)	43(1)
Li(2)	6255(3)	2462(4)	3805(2)	54(1)
Li(3)	2105(4)	7148(4)	9626(2)	50(1)
Li(4)	3616(4)	7309(4)	10740(3)	66(2)
N(1)	9514(2)	2975(2)	5144(1)	36(1)
N(2)	8066(2)	2384(2)	6045(1)	45(1)
N(3)	1339(2)	8157(2)	8678(1)	49(1)
N(4)	764(2)	6012(2)	9222(1)	52(1)
O(1)	4678(2)	2393(2)	3256(1)	81(1)
O(2)	4652(2)	6915(2)	11712(1)	93(1)

Tabelle 70: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **53**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	34(2)	49(2)	42(2)	3(2)	1(1)	3(2)
C(2)	53(2)	73(2)	50(2)	10(2)	10(2)	12(2)
C(3)	42(2)	55(2)	69(2)	4(2)	7(2)	6(2)
C(4)	45(2)	53(2)	41(2)	-2(2)	7(2)	-7(2)
C(5)	57(2)	67(2)	62(2)	-14(2)	7(2)	3(2)
C(6)	83(2)	70(2)	73(2)	-4(2)	21(2)	-23(2)
C(7)	71(2)	68(2)	49(2)	4(2)	24(2)	-15(2)
C(8)	56(2)	89(3)	65(2)	-5(2)	30(2)	-8(2)
C(9)	87(3)	97(3)	55(2)	-5(2)	36(2)	6(2)
C(10)	64(2)	65(2)	46(2)	-10(2)	17(2)	4(2)

C(11)	64(2)	51(2)	30(2)	-4(1)	8(1)	-1(2)
C(12)	55(2)	43(2)	37(2)	-6(1)	-3(1)	-6(2)
C(13)	55(2)	60(2)	50(2)	6(2)	-9(2)	0(2)
C(14)	51(2)	39(2)	51(2)	12(2)	-7(2)	6(2)
C(15)	68(2)	50(2)	36(2)	12(1)	8(2)	-2(2)
C(16)	38(2)	39(2)	48(2)	1(2)	3(1)	2(1)
C(17)	39(2)	33(2)	57(2)	2(2)	6(1)	2(1)
C(18)	41(2)	42(2)	89(2)	6(2)	10(2)	6(2)
C(19)	42(2)	60(2)	120(3)	-2(2)	38(2)	5(2)
C(20)	44(2)	56(2)	69(2)	-1(2)	26(2)	-2(2)
C(21)	42(2)	48(2)	47(2)	-1(2)	20(1)	-6(2)
C(22)	113(4)	107(4)	116(4)	11(3)	-34(3)	-26(3)
C(23)	134(4)	256(6)	91(3)	-59(4)	29(3)	25(4)
C(24)	58(3)	95(3)	201(5)	21(3)	66(3)	17(2)
C(25)	94(4)	165(5)	233(6)	-53(5)	64(4)	-40(4)
C(26)	54(2)	55(2)	69(2)	-1(2)	11(2)	-3(2)
C(27)	77(3)	94(3)	105(3)	4(2)	31(2)	21(2)
C(28)	72(2)	100(3)	96(3)	-13(2)	22(2)	-25(2)
C(29)	54(2)	62(2)	36(2)	4(2)	2(2)	4(2)
C(30)	84(2)	93(3)	50(2)	-1(2)	24(2)	2(2)
C(31)	81(2)	78(2)	78(2)	-14(2)	9(2)	4(2)
C(32)	94(3)	74(2)	52(2)	-2(2)	30(2)	-27(2)
C(33)	109(3)	58(2)	65(2)	12(2)	27(2)	-21(2)
C(34)	106(3)	60(2)	73(2)	-5(2)	25(2)	-9(2)
C(35)	82(2)	55(2)	50(2)	-6(2)	21(2)	-10(2)
C(36)	58(2)	65(2)	51(2)	-14(2)	17(2)	-12(2)
C(37)	70(2)	77(2)	32(2)	-11(2)	10(2)	3(2)
C(38)	67(2)	118(3)	43(2)	-6(2)	6(2)	16(2)
C(39)	55(2)	105(3)	46(2)	-5(2)	11(2)	17(2)
C(40)	62(2)	97(3)	52(2)	-14(2)	22(2)	-23(2)
C(41)	83(2)	64(2)	36(2)	7(2)	24(2)	16(2)
C(42)	76(2)	69(2)	30(2)	5(2)	18(2)	27(2)
C(43)	120(3)	100(3)	47(2)	8(2)	18(2)	51(3)
C(44)	152(4)	81(3)	60(2)	28(2)	42(3)	50(3)
C(45)	145(4)	60(2)	77(3)	19(2)	58(2)	15(2)
C(46)	105(3)	47(2)	58(2)	5(2)	39(2)	0(2)
C(47)	116(6)	413(13)	199(7)	-17(7)	-106(5)	-31(7)
C(48)	291(12)	262(10)	207(8)	24(7)	-59(8)	-99(10)
C(49)	161(5)	195(6)	121(4)	86(4)	-8(4)	33(5)

C(50)	172(5)	102(4)	116(4)	29(3)	-4(3)	-26(3)
Li(1)	43(3)	47(3)	41(2)	-2(2)	14(2)	0(2)
Li(2)	38(3)	69(3)	53(3)	-10(3)	10(2)	-1(2)
Li(3)	61(3)	45(3)	46(3)	4(2)	18(2)	2(2)
Li(4)	62(3)	65(4)	64(3)	1(3)	6(3)	-3(3)
N(1)	39(1)	29(1)	36(1)	2(1)	4(1)	0(1)
N(2)	51(2)	48(2)	36(1)	3(1)	12(1)	-2(1)
N(3)	63(2)	50(2)	36(1)	-2(1)	20(1)	3(1)
N(4)	58(2)	65(2)	36(1)	-4(1)	17(1)	-10(1)
O(1)	51(1)	103(2)	79(2)	-9(1)	-2(1)	-5(1)
O(2)	65(2)	114(2)	79(2)	16(2)	-13(1)	4(2)

[*n*-BuLi·(-)-Sparteine]₂ (55)

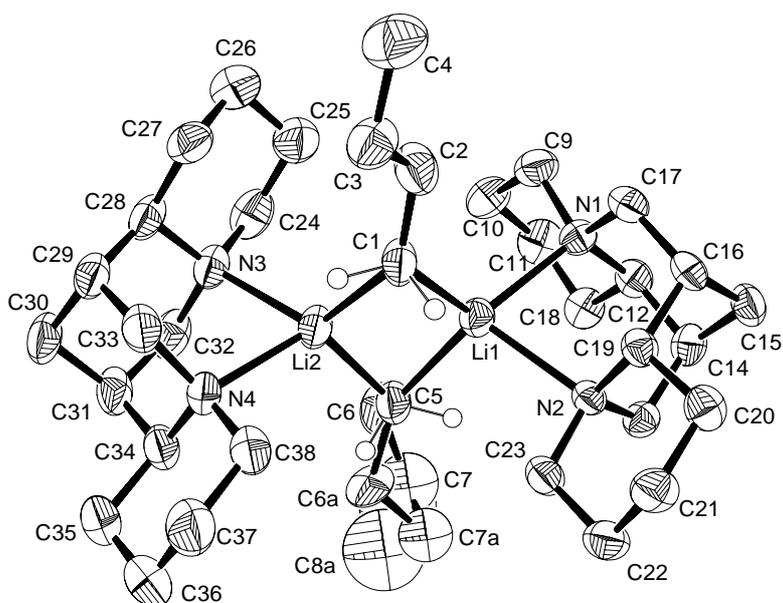


Abbildung 117:

Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **55** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 71: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **55**.

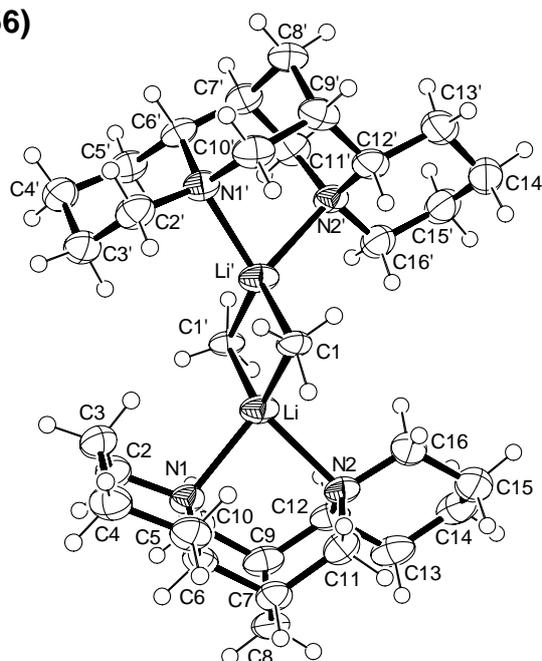
	x	y	z	U(eq)
C(1)	-231(1)	7786(3)	6797(2)	46(1)
C(2)	-415(1)	8318(4)	5958(2)	59(1)
C(3)	-796(1)	9752(3)	5664(2)	56(1)
C(4)	-950(2)	10206(4)	4831(2)	76(1)
C(5)	283(1)	4764(3)	8293(2)	48(1)
C(6)	270(2)	3158(5)	8446(3)	68(1)
C(7)	763(4)	2504(8)	9325(4)	117(2)
C(8)	827(14)	1200(20)	9656(18)	196(11)
C(6A)	396(5)	4628(14)	9105(6)	57(3)
C(7A)	1005(7)	3865(18)	9765(9)	85(4)
C(8A)	797(6)	2949(16)	9952(8)	205(5)
C(9)	542(1)	4461(3)	6171(2)	49(1)
C(10)	351(1)	3120(3)	6428(2)	54(1)
C(11)	938(1)	2204(3)	6992(2)	57(1)
C(12)	1448(1)	3113(3)	7714(2)	44(1)
C(13)	1616(1)	4441(3)	7417(1)	39(1)
C(14)	2161(1)	5333(3)	8110(1)	39(1)
C(15)	2336(1)	6534(3)	7732(2)	42(1)
C(16)	1739(1)	7488(3)	7278(1)	36(1)
C(17)	1184(1)	6604(3)	6604(1)	39(1)
C(18)	2017(1)	5977(2)	8727(1)	35(1)
C(19)	1593(1)	8171(2)	7883(1)	33(1)
C(20)	2105(1)	9296(3)	8435(2)	41(1)
C(21)	1966(1)	9954(3)	9042(2)	46(1)
C(22)	1917(1)	8772(3)	9552(2)	47(1)
C(23)	1398(1)	7706(3)	8979(1)	40(1)
C(24)	-1335(1)	3769(3)	6237(2)	60(1)
C(25)	-1262(1)	4401(4)	5558(2)	64(1)
C(26)	-1852(1)	5276(4)	4961(2)	69(1)
C(27)	-1974(1)	6391(3)	5434(2)	56(1)
C(28)	-2046(1)	5717(3)	6088(2)	47(1)
C(29)	-2222(1)	6761(3)	6544(2)	47(1)
C(30)	-2370(1)	5926(4)	7099(2)	57(1)
C(31)	-1734(1)	5216(3)	7744(2)	55(1)
C(32)	-1521(1)	4209(3)	7313(2)	56(1)
C(33)	-1719(1)	7906(3)	7056(2)	48(1)

C(34)	-1230(1)	6345(4)	8284(2)	55(1)
C(35)	-1416(1)	7127(5)	8833(2)	74(1)
C(36)	-929(2)	8247(6)	9355(2)	94(1)
C(37)	-826(2)	9260(5)	8829(2)	84(1)
C(38)	-654(1)	8456(4)	8280(2)	59(1)
Li(1)	532(2)	6127(4)	7494(2)	39(1)
Li(2)	-552(2)	6087(5)	7361(2)	42(1)
N(1)	1022(1)	5310(2)	6894(1)	35(1)
N(2)	1498(1)	7056(2)	8358(1)	31(1)
N(3)	-1452(1)	4890(2)	6677(1)	44(1)
N(4)	-1115(1)	7322(2)	7769(1)	45(1)

Tabelle 72: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **55**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	31(1)	56(2)	52(2)	18(1)	24(1)	7(1)
C(2)	51(2)	70(2)	65(2)	26(2)	38(1)	16(1)
C(3)	49(1)	55(2)	56(2)	11(1)	22(1)	-3(1)
C(4)	74(2)	79(2)	61(2)	14(2)	26(2)	14(2)
C(5)	37(1)	62(2)	50(2)	11(1)	25(1)	0(1)
C(6)	47(2)	77(3)	74(3)	37(2)	30(2)	4(2)
C(6A)	49(6)	65(8)	37(5)	31(6)	9(5)	2(5)
C(9)	48(1)	53(2)	38(1)	-6(1)	18(1)	-2(1)
C(10)	49(1)	48(2)	50(2)	-13(1)	18(1)	-12(1)
C(11)	64(2)	39(2)	65(2)	-7(1)	34(2)	-3(1)
C(12)	45(1)	35(1)	50(1)	2(1)	24(1)	4(1)
C(13)	41(1)	36(1)	44(1)	-5(1)	26(1)	6(1)
C(14)	31(1)	37(1)	47(1)	5(1)	19(1)	8(1)
C(15)	39(1)	49(1)	50(1)	-4(1)	32(1)	-1(1)
C(16)	44(1)	37(1)	40(1)	6(1)	30(1)	-1(1)
C(17)	45(1)	41(1)	36(1)	5(1)	26(1)	4(1)
C(18)	34(1)	35(1)	34(1)	2(1)	16(1)	-3(1)
C(19)	34(1)	33(1)	36(1)	4(1)	21(1)	1(1)
C(20)	46(1)	35(1)	49(1)	1(1)	30(1)	-3(1)
C(21)	54(2)	39(1)	46(1)	-9(1)	28(1)	-10(1)
C(22)	54(2)	50(2)	40(1)	-7(1)	28(1)	-9(1)
C(23)	43(1)	44(1)	40(1)	-1(1)	28(1)	-3(1)
C(24)	44(1)	52(2)	67(2)	-6(2)	20(1)	-5(1)

C(25)	56(2)	77(2)	57(2)	-14(2)	28(1)	-2(2)
C(26)	57(2)	90(2)	49(2)	-5(2)	21(1)	-6(2)
C(27)	43(1)	71(2)	42(1)	12(1)	15(1)	3(1)
C(28)	26(1)	53(2)	49(1)	9(1)	12(1)	-5(1)
C(29)	29(1)	59(2)	48(1)	19(1)	18(1)	6(1)
C(30)	30(1)	78(2)	63(2)	18(2)	25(1)	-1(1)
C(31)	39(1)	74(2)	58(2)	29(2)	31(1)	6(1)
C(32)	38(1)	57(2)	64(2)	21(1)	22(1)	-4(1)
C(33)	41(1)	55(2)	55(2)	9(1)	30(1)	6(1)
C(34)	39(1)	86(2)	49(2)	17(2)	29(1)	11(1)
C(35)	50(2)	124(3)	62(2)	3(2)	39(2)	8(2)
C(36)	66(2)	160(4)	72(2)	-27(3)	49(2)	-4(2)
C(37)	58(2)	114(3)	84(2)	-37(2)	41(2)	-10(2)
C(38)	44(1)	80(2)	59(2)	-14(2)	33(1)	-7(1)
Li(1)	33(2)	44(2)	39(2)	4(2)	19(2)	-4(2)
Li(2)	29(2)	48(2)	46(2)	10(2)	19(2)	2(2)
N(1)	35(1)	34(1)	34(1)	-2(1)	16(1)	-2(1)
N(2)	33(1)	32(1)	30(1)	3(1)	20(1)	1(1)
N(3)	31(1)	46(1)	50(1)	7(1)	18(1)	-1(1)
N(4)	29(1)	63(1)	44(1)	2(1)	21(1)	0(1)

[MeLi(-)-Sparteine]₂ (56)**Abbildung 118:**

Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **56** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 73: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **56**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-943(2)	1293(2)	7812(3)	33(1)
C(16)	683(2)	1827(2)	5406(2)	46(1)
C(15)	1078(2)	2275(3)	4208(2)	56(1)
C(14)	2067(2)	1646(3)	3956(2)	61(1)
C(13)	2781(2)	1875(3)	4986(2)	53(1)
C(12)	2346(2)	1475(2)	6194(2)	42(1)
C(9)	3040(2)	1736(2)	7257(2)	44(1)
C(10)	2730(2)	1126(2)	8441(2)	43(1)
C(7)	2106(2)	3645(2)	7818(2)	40(1)
C(8)	3138(2)	3180(2)	7461(2)	44(1)
C(6)	1829(2)	3044(2)	9033(2)	38(1)
C(5)	873(2)	3553(2)	9573(2)	43(1)
C(4)	687(2)	3004(2)	10820(2)	48(1)
C(3)	700(2)	1538(2)	10731(2)	47(1)
C(2)	1651(2)	1090(2)	10157(2)	44(1)
C(11)	1381(2)	3379(2)	6798(2)	41(1)
Li	657(3)	825(3)	7812(4)	38(1)
N(1)	1794(1)	1627(2)	8955(2)	36(1)
N(2)	1349(1)	2018(2)	6436(2)	36(1)

Tabelle 74: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **56**.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	32(1)	20(1)	46(2)	3(1)	-3(1)	-3(1)
C(16)	52(1)	43(2)	44(1)	-3(1)	-2(1)	-7(1)
C(15)	74(2)	48(2)	46(2)	-4(1)	-5(1)	-15(1)
C(14)	85(2)	49(2)	48(2)	-8(1)	22(2)	-21(2)
C(13)	59(2)	35(2)	63(2)	-8(1)	20(1)	-9(1)
C(12)	46(1)	23(1)	58(2)	-4(1)	10(1)	-4(1)
C(9)	36(1)	31(1)	64(2)	1(1)	6(1)	1(1)
C(10)	38(1)	31(1)	61(2)	2(1)	-5(1)	3(1)
C(7)	47(1)	23(1)	49(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)
C(8)	42(1)	34(1)	55(2)	3(1)	0(1)	-9(1)
C(6)	42(1)	25(1)	46(1)	-3(1)	-9(1)	-4(1)
C(5)	47(1)	26(1)	56(2)	-5(1)	-3(1)	1(1)
C(4)	51(1)	41(2)	52(2)	-10(1)	5(1)	-6(1)

C(3)	60(2)	38(1)	43(1)	2(1)	0(1)	-10(1)
C(2)	54(2)	31(1)	47(2)	1(1)	-9(1)	-4(1)
C(11)	49(1)	25(1)	47(1)	5(1)	1(1)	2(1)
Li	38(2)	22(2)	55(2)	4(2)	-1(2)	-2(2)
N(1)	39(1)	22(1)	46(1)	1(1)	-3(1)	0(1)
N(2)	42(1)	22(1)	44(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)

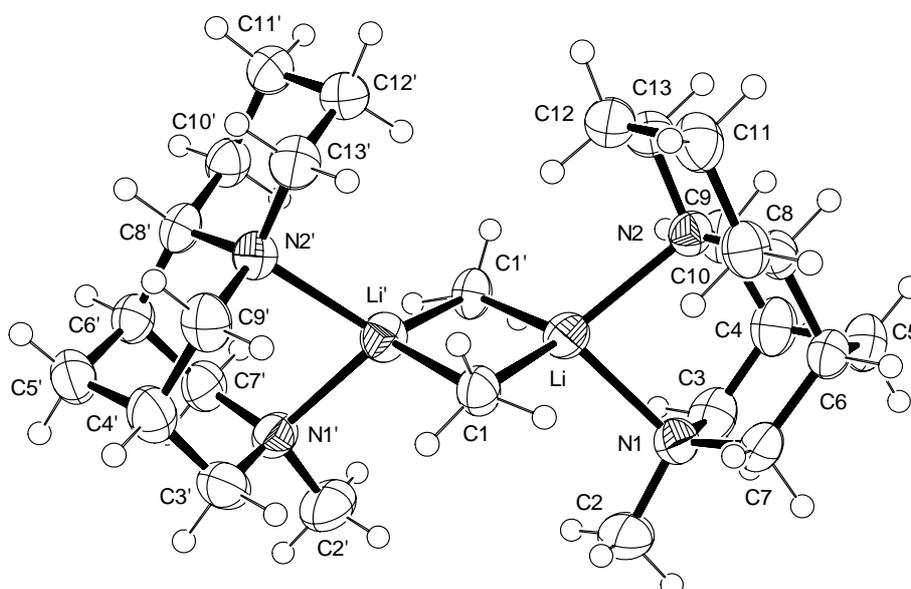
[MeLi-(+)-57]₂ (58)

Abbildung 119: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **58** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 75: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **58**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1376(3)	10908(2)	2663(4)	42(1)
C(2)	1782(4)	9188(3)	5420(3)	70(1)
C(3)	1406(3)	7653(2)	4327(3)	57(1)
C(4)	1697(3)	6992(2)	3094(3)	54(1)
C(5)	3202(3)	6898(2)	2955(4)	54(1)
C(6)	3709(3)	7905(2)	2605(3)	43(1)
C(7)	3395(3)	8583(3)	3804(3)	49(1)
C(8)	3132(3)	8213(2)	1205(3)	41(1)

C(9)	1106(3)	7339(2)	1736(3)	49(1)
C(10)	3704(3)	9155(2)	666(3)	45(1)
C(11)	3161(3)	9406(2)	-751(3)	52(1)
C(12)	1649(3)	9412(2)	-691(3)	50(1)
C(13)	1134(3)	8464(2)	-137(3)	47(1)
Li	823(5)	9345(4)	2608(5)	43(1)
N(1)	1958(2)	8629(2)	4147(2)	45(1)
N(2)	1660(2)	8264(2)	1251(2)	38(1)

Tabelle 76: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **58**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	33(2)	40(2)	52(2)	-7(2)	-3(1)	3(1)
C(2)	68(2)	100(3)	40(2)	-10(2)	-2(2)	21(2)
C(3)	51(2)	64(2)	56(2)	21(2)	7(2)	6(2)
C(4)	46(2)	46(2)	71(2)	11(2)	5(2)	2(2)
C(5)	50(2)	48(2)	63(2)	10(2)	1(2)	11(2)
C(6)	34(1)	46(2)	48(2)	-2(1)	-2(1)	6(1)
C(7)	38(2)	59(2)	50(2)	1(1)	-8(1)	9(1)
C(8)	31(1)	43(2)	48(2)	-7(1)	2(1)	4(1)
C(9)	45(2)	37(2)	64(2)	-1(2)	-1(2)	-4(1)
C(10)	36(2)	44(2)	55(2)	1(1)	7(1)	0(1)
C(11)	50(2)	52(2)	53(2)	6(2)	12(2)	9(1)
C(12)	51(2)	56(2)	42(2)	1(2)	1(2)	8(2)
C(13)	45(2)	49(2)	47(2)	-8(1)	-8(1)	1(1)
Li	34(2)	49(3)	47(3)	-3(2)	-5(2)	0(2)
N(1)	40(1)	55(2)	41(1)	-2(1)	2(1)	7(1)
N(2)	31(1)	38(1)	43(1)	-2(1)	-3(1)	-2(1)

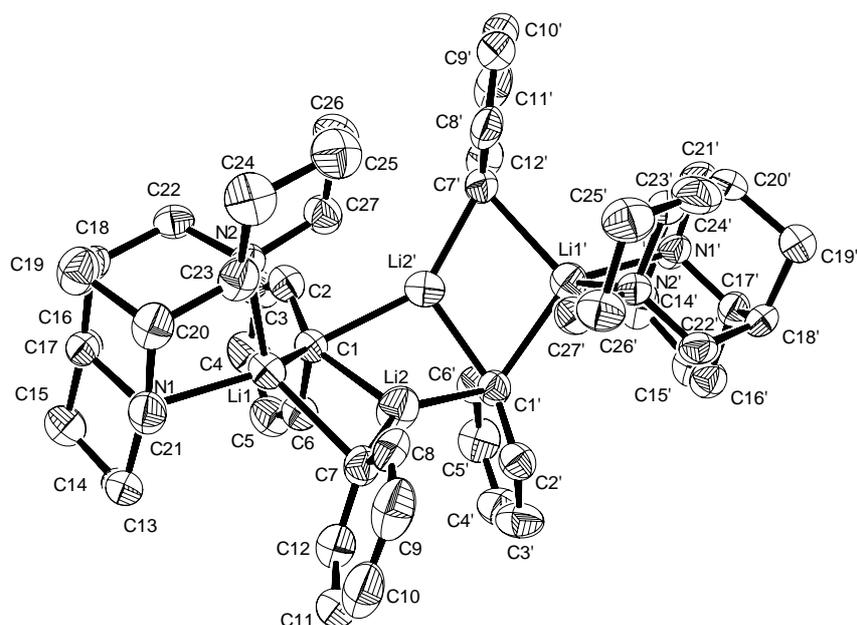
[(PhLi)₄·{(-)-Sparteine}]₂ (60)

Abbildung 120: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **60** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 77: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **60**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9498(1)	7021(1)	1400(2)	41(1)
C(2)	10139(1)	7121(1)	2719(2)	45(1)
C(3)	10349(1)	7813(1)	3392(2)	58(1)
C(4)	9891(2)	8451(1)	2774(3)	64(1)
C(5)	9251(2)	8403(1)	1488(3)	61(1)
C(6)	9076(1)	7711(1)	849(2)	49(1)
C(7)	7817(1)	6048(1)	-1380(2)	44(1)
C(8)	7698(2)	5295(1)	-1795(2)	51(1)
C(9)	6883(2)	5006(1)	-2711(2)	68(1)
C(10)	6122(2)	5472(2)	-3266(2)	75(1)
C(11)	6191(2)	6223(2)	-2957(2)	70(1)
C(12)	7020(2)	6492(1)	-2027(2)	55(1)
C(13)	6243(1)	6784(1)	1258(2)	57(1)
C(14)	6682(2)	7548(1)	1710(2)	63(1)
C(15)	6970(2)	7614(1)	3316(2)	60(1)
C(16)	7609(1)	6946(1)	3923(2)	47(1)

C(17)	7109(1)	6206(1)	3427(2)	40(1)
C(18)	7657(1)	5512(1)	4129(2)	40(1)
C(19)	7014(1)	4821(1)	3689(2)	51(1)
C(20)	6912(1)	4736(1)	2094(2)	45(1)
C(21)	6411(1)	5436(1)	1354(2)	51(1)
C(22)	8666(1)	5365(1)	3812(2)	39(1)
C(23)	7913(1)	4555(1)	1779(2)	44(1)
C(24)	8275(2)	3767(1)	2274(2)	56(1)
C(25)	9273(2)	3599(1)	1951(2)	59(1)
C(26)	10000(1)	4203(1)	2619(2)	50(1)
C(27)	9610(1)	4977(1)	2088(2)	43(1)
Li(1)	8232(2)	6138(2)	1063(3)	44(1)
Li(2)	9151(3)	6615(2)	-743(4)	59(1)
N(1)	6909(1)	6159(1)	1862(2)	42(1)
N(2)	8633(1)	5169(1)	2320(1)	36(1)

Tabelle 78: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **60**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	34(1)	51(1)	38(1)	3(1)	9(1)	3(1)
C(2)	41(1)	43(1)	51(1)	0(1)	13(1)	1(1)
C(3)	43(1)	61(2)	65(2)	-15(1)	0(1)	4(1)
C(4)	59(2)	50(2)	81(2)	-18(1)	12(2)	-2(1)
C(5)	64(2)	52(2)	67(2)	0(1)	19(1)	14(1)
C(6)	45(1)	57(2)	45(1)	-1(1)	8(1)	8(1)
C(7)	37(1)	58(1)	38(1)	-3(1)	11(1)	-5(1)
C(8)	56(1)	68(2)	33(1)	7(1)	17(1)	2(1)
C(9)	75(2)	79(2)	55(2)	-20(1)	28(1)	-30(2)
C(10)	41(2)	142(3)	44(2)	-20(2)	12(1)	-29(2)
C(11)	44(1)	123(2)	45(2)	11(2)	11(1)	24(2)
C(12)	59(2)	63(2)	47(1)	1(1)	17(1)	6(1)
C(13)	39(1)	92(2)	40(1)	9(1)	9(1)	19(1)
C(14)	57(2)	72(2)	65(2)	19(1)	20(1)	31(1)
C(15)	57(1)	61(2)	62(2)	3(1)	17(1)	16(1)
C(16)	44(1)	53(1)	43(1)	0(1)	9(1)	4(1)
C(17)	30(1)	57(1)	33(1)	4(1)	7(1)	3(1)
C(18)	42(1)	51(1)	26(1)	-1(1)	5(1)	-4(1)

C(19)	47(1)	62(2)	47(1)	-2(1)	14(1)	-13(1)
C(20)	38(1)	54(1)	44(1)	-8(1)	8(1)	-19(1)
C(21)	30(1)	83(2)	37(1)	-9(1)	5(1)	-4(1)
C(22)	35(1)	41(1)	36(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C(23)	42(1)	53(1)	37(1)	-5(1)	7(1)	-11(1)
C(24)	61(2)	42(1)	63(2)	-14(1)	10(1)	-14(1)
C(25)	69(2)	43(1)	63(2)	-9(1)	12(1)	1(1)
C(26)	47(1)	43(1)	59(1)	-5(1)	7(1)	2(1)
C(27)	35(1)	49(1)	45(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
Li(1)	38(2)	48(2)	46(2)	0(2)	10(2)	6(2)
Li(2)	54(2)	72(3)	49(2)	-7(2)	9(2)	-15(2)
N(1)	31(1)	63(1)	30(1)	2(1)	3(1)	6(1)
N(2)	32(1)	43(1)	32(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)

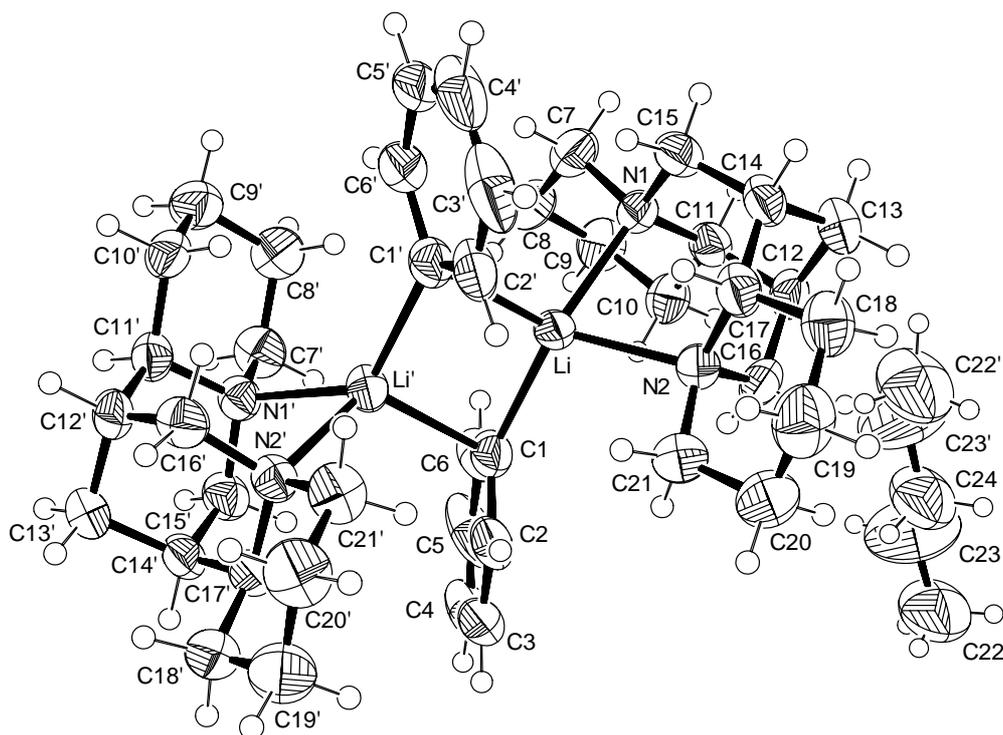
[PhLi-(–)-Sparteine]₂ (61)

Abbildung 121: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **61**·*n*-Pentan im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 79: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **61-n-Pentan**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	145(2)	1475(1)	3921(2)	49(1)
C(2)	-118(2)	2000(2)	4390(3)	60(1)
C(3)	-359(2)	2054(3)	5434(4)	89(2)
C(4)	-340(3)	1566(3)	6065(3)	106(2)
C(5)	-80(2)	1047(3)	5658(3)	92(2)
C(6)	153(2)	999(2)	4627(2)	62(1)
C(7)	1741(2)	277(1)	1651(2)	57(1)
C(8)	1326(2)	-10(2)	2600(2)	60(1)
C(9)	2022(2)	-50(2)	3481(2)	61(1)
C(10)	2444(2)	553(1)	3677(2)	51(1)
C(11)	2835(2)	808(1)	2692(2)	46(1)
C(12)	3347(2)	1391(1)	2854(2)	47(1)
C(13)	3810(2)	1562(2)	1839(2)	55(1)
C(14)	3030(2)	1685(1)	1074(2)	50(1)
C(15)	2466(2)	1126(2)	927(2)	51(1)
C(16)	2758(2)	1904(1)	3240(2)	50(1)
C(17)	2474(2)	2216(1)	1429(2)	50(1)
C(18)	3032(2)	2779(2)	1350(3)	62(1)
C(19)	2491(3)	3310(2)	1729(3)	80(1)
C(20)	2157(3)	3200(2)	2834(3)	75(1)
C(21)	1597(2)	2635(1)	2865(3)	61(1)
C(22)	5071(4)	825(3)	9438(4)	146(2)
C(23)	5023(6)	501(3)	8494(4)	163(3)
C(24)	5000	777(4)	7500	122(3)
Li	945(3)	1455(2)	2424(3)	41(1)
N(1)	2103(2)	869(1)	1899(2)	42(1)
N(2)	2066(1)	2108(1)	2480(2)	44(1)

Tabelle 80: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **61**-*n*-Pentan.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	37(2)	68(2)	42(2)	-2(2)	-3(1)	-2(2)
C(2)	33(2)	82(3)	66(2)	-6(2)	2(2)	4(2)
C(3)	40(2)	147(5)	81(3)	-57(3)	2(2)	5(2)
C(4)	42(2)	240(7)	35(2)	-16(3)	3(2)	12(3)
C(5)	42(2)	184(5)	51(2)	43(3)	6(2)	13(3)
C(6)	46(2)	86(3)	53(2)	9(2)	6(2)	5(2)
C(7)	59(2)	54(2)	58(2)	-9(2)	-5(2)	-9(2)
C(8)	65(2)	50(2)	64(2)	-5(2)	-7(2)	-9(2)
C(9)	63(2)	54(2)	65(2)	9(2)	-2(2)	-5(2)
C(10)	47(2)	56(2)	50(2)	6(2)	-11(2)	-1(2)
C(11)	37(2)	53(2)	48(2)	-2(1)	-1(1)	6(1)
C(12)	34(2)	62(2)	47(2)	1(2)	-9(1)	-4(1)
C(13)	37(2)	66(2)	64(2)	7(2)	4(2)	-2(2)
C(14)	36(1)	71(2)	42(2)	6(2)	5(1)	-4(2)
C(15)	46(2)	66(2)	42(2)	-4(2)	7(1)	2(2)
C(16)	51(2)	53(2)	47(2)	-5(2)	-7(1)	-16(2)
C(17)	39(1)	65(2)	45(2)	7(2)	1(1)	-6(2)
C(18)	55(2)	66(2)	66(2)	15(2)	-1(2)	-8(2)
C(19)	80(2)	55(2)	106(3)	12(2)	-1(2)	-11(2)
C(20)	80(2)	48(2)	97(3)	-14(2)	4(2)	-2(2)
C(21)	62(2)	55(2)	65(2)	-12(2)	3(2)	1(2)
C(22)	138(4)	216(7)	83(3)	-21(4)	19(3)	0(5)
C(23)	263(8)	142(5)	85(4)	6(4)	-21(5)	24(6)
C(24)	108(5)	170(8)	89(5)	0	24(4)	0
Li	35(2)	56(3)	33(2)	-7(2)	-1(2)	1(2)
N(1)	39(1)	51(2)	38(1)	-4(1)	-3(1)	-4(1)
N(2)	40(1)	49(2)	42(1)	-3(1)	1(1)	-3(1)

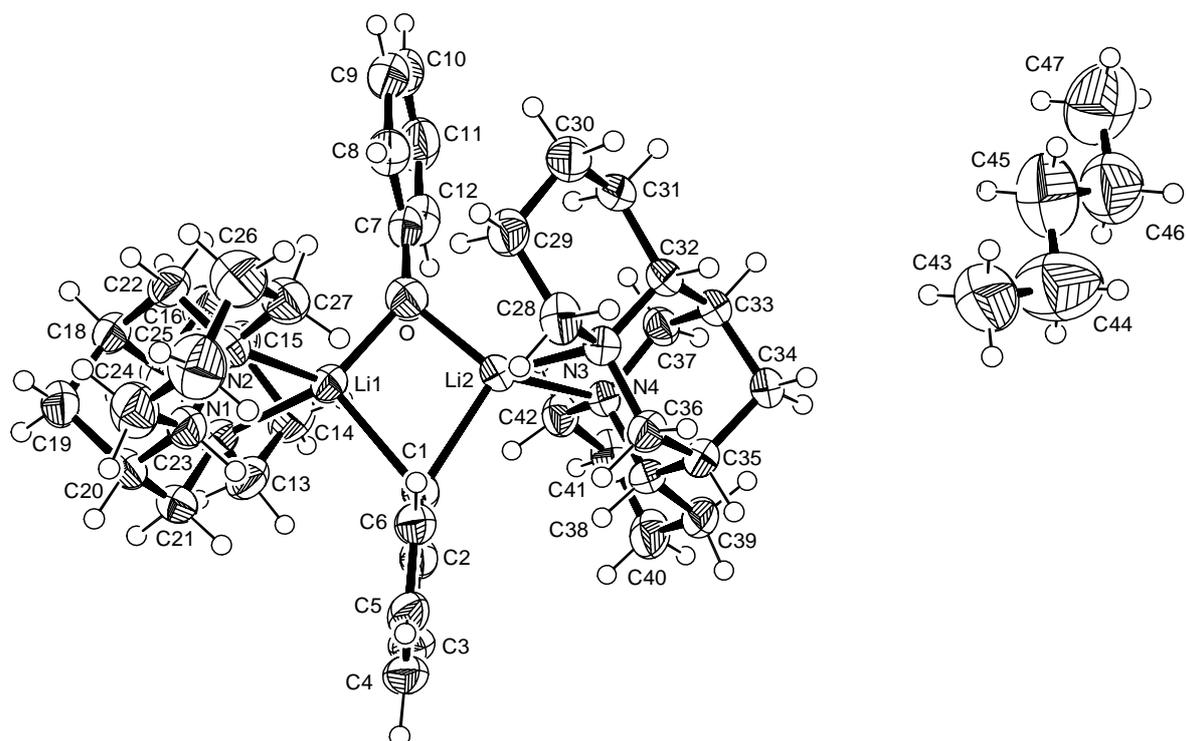
[(PhLi)₂O-((-)-Sparteine)₂] (62)

Abbildung 122: Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **62**-*n*-Pentan im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 81: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **62**-*n*-Pentan.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-321(3)	9204(2)	8716(2)	41(1)
C(2)	-1735(3)	9049(2)	8772(2)	44(1)
C(3)	-2220(3)	9075(2)	9630(2)	52(1)
C(4)	-1285(4)	9263(2)	10527(2)	54(1)
C(5)	113(3)	9408(2)	10535(2)	48(1)
C(6)	564(3)	9381(2)	9654(2)	44(1)
C(7)	487(3)	9391(2)	5660(2)	48(1)
C(8)	1717(3)	9699(2)	5447(3)	56(1)
C(9)	1884(4)	9705(2)	4477(3)	63(1)
C(10)	865(4)	9415(2)	3698(3)	68(1)
C(11)	-354(5)	9126(2)	3888(3)	74(1)
C(12)	-569(4)	9107(2)	4841(3)	61(1)

C(13)	-3407(3)	10513(2)	6944(2)	54(1)
C(14)	-3521(4)	10057(2)	5992(2)	60(1)
C(15)	-3305(4)	10625(2)	5174(2)	62(1)
C(16)	-1936(3)	11101(2)	5527(2)	51(1)
C(17)	-1892(3)	11531(2)	6489(2)	45(1)
C(18)	-623(3)	12091(2)	6830(2)	49(1)
C(19)	-767(4)	12540(2)	7755(2)	55(1)
C(20)	-700(4)	11907(2)	8554(2)	52(1)
C(21)	-1950(3)	11331(2)	8228(2)	50(1)
C(22)	850(3)	11687(2)	7049(2)	47(1)
C(23)	768(3)	11499(2)	8818(2)	49(1)
C(24)	1931(4)	12070(2)	9356(2)	64(1)
C(25)	3379(4)	11656(2)	9617(3)	76(1)
C(26)	3716(4)	11328(2)	8670(3)	69(1)
C(27)	2526(3)	10780(2)	8135(2)	52(1)
C(28)	3525(3)	8392(2)	8629(2)	48(1)
C(29)	3912(3)	8902(2)	7822(2)	49(1)
C(30)	4375(3)	8376(2)	7060(3)	58(1)
C(31)	3231(3)	7752(2)	6670(2)	47(1)
C(32)	2851(3)	7273(2)	7508(2)	38(1)
C(33)	1758(3)	6600(2)	7142(2)	38(1)
C(34)	1576(3)	6112(2)	8040(2)	41(1)
C(35)	923(3)	6687(2)	8663(2)	41(1)
C(36)	1960(3)	7378(2)	9008(2)	43(1)
C(37)	298(3)	6872(2)	6545(2)	39(1)
C(38)	-569(3)	6956(2)	8085(2)	39(1)
C(39)	-1636(3)	6262(2)	7943(2)	51(1)
C(40)	-3109(3)	6518(2)	7375(3)	63(1)
C(41)	-3015(3)	6884(2)	6390(3)	59(1)
C(42)	-1929(3)	7562(2)	6548(2)	44(1)
C(43)	5235(6)	4715(4)	8868(4)	112(2)
C(44)	4961(8)	3935(5)	8437(5)	147(3)
C(45)	5157(8)	3967(4)	7349(5)	136(2)
C(46)	4713(7)	3191(4)	6838(5)	120(2)
C(47)	4937(8)	3245(4)	5818(4)	139(2)
Li(1)	-216(5)	10067(3)	7468(3)	41(1)
Li(2)	466(5)	8542(2)	7519(3)	38(1)
N(1)	-2006(2)	10931(1)	7262(2)	44(1)
N(2)	1082(3)	11134(1)	7904(2)	43(1)

N(3)	2359(2)	7826(1)	8195(2)	37(1)
N(4)	-485(2)	7356(1)	7137(2)	36(1)
O	322(2)	9373(1)	6544(1)	53(1)

Tabelle 82: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für die Verbindung **62**-*n*-Pentan.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	50(2)	35(1)	39(1)	-1(1)	11(1)	4(1)
C(2)	52(2)	36(1)	43(2)	-1(1)	12(1)	2(1)
C(3)	55(2)	52(2)	55(2)	-1(1)	26(1)	-8(2)
C(4)	77(2)	45(2)	47(2)	-6(1)	31(2)	-10(2)
C(5)	71(2)	35(1)	38(2)	-4(1)	14(1)	-9(2)
C(6)	52(2)	39(1)	44(2)	-2(1)	16(1)	-3(1)
C(7)	64(2)	32(1)	51(2)	7(1)	21(1)	10(2)
C(8)	58(2)	47(2)	63(2)	1(1)	17(2)	1(2)
C(9)	86(2)	45(2)	63(2)	6(2)	31(2)	5(2)
C(10)	108(3)	43(2)	57(2)	5(2)	32(2)	7(2)
C(11)	118(3)	54(2)	48(2)	4(2)	18(2)	12(2)
C(12)	58(2)	44(2)	77(2)	4(2)	9(2)	-3(2)
C(13)	49(2)	49(2)	67(2)	11(2)	19(2)	-7(2)
C(14)	53(2)	59(2)	61(2)	12(2)	4(2)	-10(2)
C(15)	67(2)	56(2)	56(2)	10(2)	4(2)	-4(2)
C(16)	60(2)	46(2)	47(2)	7(1)	11(1)	1(2)
C(17)	54(2)	38(1)	46(2)	11(1)	17(1)	6(1)
C(18)	68(2)	35(2)	47(2)	6(1)	22(1)	0(1)
C(19)	80(2)	35(2)	55(2)	-2(1)	24(2)	3(2)
C(20)	76(2)	40(2)	48(2)	-2(1)	29(2)	11(2)
C(21)	64(2)	46(2)	45(2)	2(1)	25(1)	9(2)
C(22)	57(2)	41(2)	47(2)	-1(1)	19(1)	-10(1)
C(23)	73(2)	36(1)	42(2)	-2(1)	22(1)	1(1)
C(24)	88(3)	50(2)	51(2)	-13(2)	12(2)	-5(2)
C(25)	80(3)	70(2)	70(2)	-17(2)	3(2)	-15(2)
C(26)	57(2)	69(2)	79(2)	-11(2)	13(2)	-12(2)
C(27)	47(2)	53(2)	58(2)	-6(1)	15(1)	-3(2)
C(28)	38(2)	39(2)	60(2)	-4(1)	1(1)	-1(1)
C(29)	39(2)	39(2)	70(2)	1(1)	15(1)	-2(1)
C(30)	45(2)	48(2)	90(2)	5(2)	31(2)	1(1)
C(31)	48(2)	40(2)	61(2)	1(1)	29(1)	4(1)

C(32)	37(1)	36(1)	46(1)	2(1)	16(1)	6(1)
C(33)	43(2)	31(1)	45(2)	1(1)	19(1)	7(1)
C(34)	47(2)	31(1)	49(2)	3(1)	18(1)	7(1)
C(35)	51(2)	34(1)	42(2)	6(1)	17(1)	3(1)
C(36)	51(2)	38(2)	40(1)	6(1)	12(1)	4(1)
C(37)	42(1)	33(1)	45(2)	-6(1)	13(1)	1(1)
C(38)	42(2)	34(1)	47(2)	4(1)	21(1)	0(1)
C(39)	51(2)	36(2)	75(2)	9(1)	30(2)	1(1)
C(40)	47(2)	42(2)	106(3)	7(2)	28(2)	-5(2)
C(41)	35(2)	45(2)	91(2)	-7(2)	6(2)	-2(1)
C(42)	37(2)	38(1)	55(2)	2(1)	9(1)	4(1)
C(43)	109(4)	111(4)	119(4)	8(3)	34(3)	24(4)
C(44)	170(6)	169(7)	111(5)	-22(5)	50(4)	-27(6)
C(45)	139(5)	111(5)	147(5)	5(4)	11(4)	29(4)
C(46)	117(4)	110(4)	131(5)	9(4)	26(4)	16(4)
C(47)	170(6)	139(5)	90(4)	15(3)	-6(4)	9(5)
Li(1)	52(3)	35(2)	37(2)	6(2)	14(2)	3(2)
Li(2)	43(3)	31(2)	44(2)	-1(2)	18(2)	5(2)
N(1)	53(1)	40(1)	41(1)	9(1)	18(1)	5(1)
N(2)	53(1)	38(1)	42(1)	-7(1)	16(1)	0(1)
N(3)	39(1)	34(1)	38(1)	1(1)	10(1)	1(1)
N(4)	36(1)	32(1)	40(1)	4(1)	13(1)	6(1)
O	63(1)	48(1)	50(1)	0(1)	18(1)	6(1)

Anhang – Daten der Quantenchemischen Berechnungen

Kartesische Atomkoordinaten der energie-minimierten Strukturen

Tabelle 83: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur 1.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	0.746464	1.791472	-0.655085
2	C	2.829424	0.732333	-1.223171
3	C	-0.592236	1.725802	0.098291
4	N	1.547974	0.575606	-0.538609
5	C	3.612823	-0.580995	-1.281245
6	C	-1.588716	0.695768	-0.485001
7	C	-3.045631	0.975427	-0.034312
8	C	-0.289942	1.429203	1.573879
9	C	1.707643	0.089862	0.840298
10	C	3.802944	-1.156190	0.126995
11	C	-4.019186	-0.056549	-0.627225
12	N	-1.163647	-0.686923	-0.218258
13	C	0.364282	0.042723	1.613140
14	C	2.446858	-1.258431	0.836880
15	C	-2.092011	-1.670468	-0.767682
16	C	-0.677546	-0.981953	1.124330
17	C	-3.552409	-1.485763	-0.312232
18	H	0.570624	1.974987	-1.723626
19	H	1.306008	2.673343	-0.268472
20	H	2.628237	1.095554	-2.238814
21	H	3.451942	1.508944	-0.722900
22	H	-1.057653	2.716591	0.001276
23	H	4.582436	-0.405812	-1.766008
24	H	3.059797	-1.298126	-1.902672
25	H	-1.571898	0.805904	-1.583013
26	H	-3.333790	1.990217	-0.343692
27	H	-3.114400	0.947972	1.062229
28	H	0.386611	2.193428	1.980854
29	H	-1.199755	1.445866	2.187118
30	H	2.345932	0.808672	1.408658
31	H	4.470433	-0.498056	0.703857
32	H	4.289066	-2.139695	0.084054
33	H	-4.064002	0.074627	-1.719986
34	H	-5.036149	0.114866	-0.250389
35	H	0.614135	-0.223668	2.649995
36	H	1.827851	-2.005212	0.323835
37	H	2.579863	-1.595787	1.874181
38	H	-2.054327	-1.591507	-1.866430
39	C	-1.725623	-2.672142	-0.509630
40	C	-1.483138	-1.006347	1.889155
41	C	-0.250140	-1.992197	1.104474
42	C	-4.194755	-2.224387	-0.811600
43	C	-3.634172	-1.672259	0.768460

Tabelle 84: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **52**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	H	1.482877	-1.469061	2.566609
2	H	3.635371	-0.519417	1.935066
3	H	-0.892702	-1.731951	2.549578
4	H	-0.525163	-0.006738	2.389310
5	H	0.484320	-3.453661	1.404038
6	C	0.999600	-1.349570	1.587739
7	C	3.324961	-0.517038	0.881529
8	H	2.029145	-3.049198	0.658697
9	C	-0.467407	-0.970657	1.867746
10	H	5.179520	0.315294	0.110175
11	H	3.569030	-1.509991	0.481567
12	C	1.009629	-2.682467	0.825068
13	H	1.617185	0.702295	1.307342
14	H	-2.057836	2.747522	2.001572
15	H	3.987496	1.524613	0.584585
16	C	4.106907	0.546303	0.096131
17	C	1.800404	-0.268066	0.819473
18	H	-3.078702	-1.491277	1.627835
19	H	-2.740198	0.252869	1.674166
20	H	-3.096790	2.641786	0.568617
21	H	-2.456540	4.210619	1.084177
22	C	-2.196737	3.129315	0.976436
23	H	-1.608110	-2.932035	0.313174
24	C	-2.711653	-0.632717	1.031483
25	N	-1.300440	-0.865979	0.647424
26	H	0.447274	3.336748	1.746387
27	C	0.296737	-2.426912	-0.508876
28	C	-1.180765	-2.061706	-0.228202
29	N	1.280074	-0.112782	-0.573257
30	C	3.585833	0.632595	-1.344640
31	H	0.281529	-3.347278	-1.108781
32	H	3.825468	-0.294175	-1.885138
33	H	2.079690	-1.851240	-1.555871
34	C	0.192050	3.703735	0.738467
35	C	-0.956795	2.911344	0.097337
36	H	4.077946	1.448926	-1.888833
37	Li	-0.512769	0.881669	-0.158453
38	C	1.111025	-1.387021	-1.302264
39	H	-0.054387	4.786973	0.857050
40	H	1.866821	1.864802	-0.902172
41	C	2.070304	0.881045	-1.342133
42	H	-4.646054	-0.301287	0.148197
43	C	-3.609971	-0.427381	-0.189858
44	H	-3.927074	-2.507169	-0.708815
45	H	1.118181	3.673093	0.141128
46	H	-1.489876	4.631359	-1.199610
47	H	-3.324929	0.507108	-0.691231
48	C	-2.018974	-1.865947	-1.500401
49	H	-2.103509	3.072669	-1.781084
50	C	-3.493178	-1.604843	-1.164836
51	H	0.623590	-1.151843	-2.255634
52	C	-1.245551	3.543313	-1.273526
53	H	1.672291	0.902264	-2.363513
54	H	-1.917582	-2.759209	-2.131179
55	H	-1.624623	-1.019940	-2.080331
56	H	-4.064681	-1.407230	-2.080138
57	H	-0.386628	3.470139	-1.960783

Tabelle 85: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **54**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	2.091670	-0.855800	-2.840176
2	C	1.312671	-1.370761	-1.612310
3	C	-1.658688	1.109231	-1.951211
4	C	1.626181	-2.874446	-1.439518
5	C	0.226021	2.526725	-1.475100
6	C	5.373113	-1.717343	-0.240792
7	C	-2.886082	0.321039	-1.454627
8	C	5.037636	0.629122	-0.379417
9	N	-0.798714	1.647838	-0.871150
10	O	4.455033	-0.638803	-0.091942
11	C	1.190550	3.084936	-0.428223
12	C	-2.538118	-1.011001	-0.751630
13	Li	2.469341	-0.781110	0.082360
14	C	-3.779420	-1.920160	-0.579148
15	C	-3.700451	1.229693	-0.522846
16	Li	0.225387	-0.100206	0.006005
17	C	-1.590884	2.398478	0.138441
18	C	0.428776	3.834162	0.671714
19	C	-3.426744	-3.232673	0.135579
20	N	-1.801432	-0.758611	0.519145
21	C	-2.783717	1.563081	0.660432
22	C	-0.677088	2.938360	1.247543
23	C	-1.512294	-2.023675	1.233755
24	C	1.594796	-0.178900	1.918229
25	C	-2.434019	0.252164	1.395232
26	C	-2.728114	-2.933232	1.467947
27	C	2.033213	-1.555565	2.473189
28	C	2.442836	0.901062	2.617095
29	H	1.948499	-1.472651	-3.753759
30	H	1.816255	0.174373	-3.112651
31	H	3.179873	-0.844023	-2.659665
32	H	0.244338	-1.335598	-1.907457
33	H	-1.030750	0.479407	-2.591223
34	H	-2.029081	1.944202	-2.578331
35	H	1.496877	-3.468835	-2.369538
36	H	2.673216	-3.052656	-1.133195
37	H	1.000095	-3.351562	-0.670535
38	H	0.769195	1.941138	-2.223918
39	H	-0.269739	3.362967	-2.008359
40	H	4.841144	-2.635615	0.014991
41	H	5.733168	-1.781030	-1.277055
42	H	6.227558	-1.588257	0.438037
43	H	-3.473998	0.068204	-2.347651
44	H	5.890916	0.819200	0.286139
45	H	5.370065	0.673630	-1.425884
46	H	4.269783	1.385271	-0.205508
47	H	1.912887	3.746686	-0.924162
48	H	1.752979	2.254693	0.018697
49	H	-1.833168	-1.558384	-1.394061
50	H	-4.201489	-2.125800	-1.572545
51	H	-4.562039	-1.403646	-0.007982
52	H	-4.000178	2.145381	-1.049826
53	H	-4.621569	0.742926	-0.182370
54	H	-2.043025	3.280105	-0.365862
55	H	-0.020482	4.747098	0.251820
56	H	1.112936	4.153912	1.467232
57	H	-2.756102	-3.829367	-0.500857
58	H	-4.330309	-3.835624	0.293099

59	H	-3.317048	2.197929	1.381678
60	H	-0.222386	2.105321	1.795866
61	H	-1.291875	3.500690	1.963448
62	H	-0.775910	-2.572894	0.631836
63	H	-1.022716	-1.768630	2.178688
64	H	0.557764	-0.033352	2.285652
65	H	-3.367774	-0.124011	1.849250
66	H	-1.740943	0.440072	2.222846
67	H	-2.389736	-3.859837	1.949992
68	H	-3.436176	-2.459590	2.162604
69	H	3.070540	-1.805407	2.182034
70	H	1.402774	-2.382342	2.113669
71	H	2.032364	-1.614314	3.582317
72	H	3.508008	0.817389	2.344586
73	H	2.134527	1.922605	2.350928
74	H	2.416225	0.843036	3.726506

Tabelle 86: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **56**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	1.855760	-0.027980	-0.192908
2	H	2.287824	0.958124	0.069647
3	H	2.389372	-0.305422	-1.123637
4	H	2.288505	-0.691697	0.581979
5	C	-1.460435	4.335728	0.182394
6	C	-1.405745	4.190791	2.746926
7	C	-1.562164	3.561918	-1.147181
8	C	-0.378308	5.414695	0.037356
9	C	-1.093297	3.297557	3.956818
10	C	-1.174478	3.442851	1.411206
11	C	-0.485752	2.419713	-2.970560
12	N	-0.288020	2.967937	-1.613430
13	C	0.933806	4.670775	-0.240804
14	C	0.814260	3.962869	-1.609949
15	N	0.173410	2.822165	1.301376
16	C	0.324138	2.721739	3.836770
17	3	0.021181	1.216044	-0.235295
18	C	1.256454	3.771243	0.970366
19	C	0.485752	1.999842	2.489281
20	C	0.779265	1.750609	-3.511322
21	C	2.125177	3.330010	-2.097757
22	C	1.962683	2.725525	-3.498614
23	H	-2.442176	4.801610	0.345061
24	H	-2.450219	4.530291	2.781853
25	H	-0.782228	5.092765	2.801452
26	H	-1.941253	4.268051	-1.913300
27	H	-2.293887	2.751077	-1.063674
28	H	-0.622497	6.089982	-0.793699
29	H	-0.297265	6.034243	0.938009
30	H	-1.208869	3.864386	4.889865
31	H	-1.817935	2.470023	3.998325
32	H	-1.884206	2.604235	1.391292
33	H	-0.799471	3.231817	-3.658689
34	H	-1.309612	1.699724	-2.920998
35	H	1.761140	5.388624	-0.331236
36	H	0.556977	4.764821	-2.337127

37	H	1.064290	3.528659	3.932801
38	H	0.528171	2.012193	4.650059
39	H	1.490060	4.441643	1.817267
40	H	2.159550	3.179150	0.784908
41	H	-0.194828	1.138132	2.468921
42	H	1.500033	1.605848	2.366090
43	H	0.582618	1.387649	-4.528694
44	H	1.016529	0.877908	-2.890733
45	H	2.904331	4.104748	-2.102755
46	H	2.448616	2.547648	-1.402484
47	H	1.785403	3.530776	-4.228131
48	H	2.885623	2.216853	-3.804245
49	C	-1.855760	0.027980	-0.192908
50	H	-2.287824	-0.958124	0.069647
51	H	-2.389372	0.305422	-1.123637
52	H	-2.288505	0.691697	0.581979
53	C	1.460435	-4.335728	0.182394
54	C	1.405745	-4.190791	2.746926
55	C	1.562164	-3.561918	-1.147181
56	C	0.378308	-5.414695	0.037356
57	C	1.093297	-3.297557	3.956818
58	C	1.174478	-3.442851	1.411206
59	C	0.485752	-2.419713	-2.970560
60	N	0.288020	-2.967937	-1.613430
61	C	-0.933806	-4.670775	-0.240804
62	C	-0.814260	-3.962869	-1.609949
63	N	-0.173410	-2.822165	1.301376
64	C	-0.324138	-2.721739	3.836770
65	Li	-0.021181	-1.216044	-0.235295
66	C	-1.256454	-3.771243	0.970366
67	C	-0.485752	-1.999842	2.489281
68	C	-0.779265	-1.750609	-3.511322
69	C	-2.125177	-3.330010	-2.097757
70	C	-1.962683	-2.725525	-3.498614
71	H	2.442176	-4.801610	0.345061
72	H	2.450219	-4.530291	2.781853
73	H	0.782228	-5.092765	2.801452
74	H	1.941253	-4.268051	-1.913300
75	H	2.293887	-2.751077	-1.063674
76	H	0.622497	-6.089982	-0.793699
77	H	0.297265	-6.034243	0.938009
78	H	1.208869	-3.864386	4.889865
79	H	1.817935	-2.470023	3.998325
80	H	1.884206	-2.604235	1.391292
81	H	0.799471	-3.231817	-3.658689
82	H	1.309612	-1.699724	-2.920998
83	H	-1.761140	-5.388624	-0.331236
84	H	-0.556977	-4.764821	-2.337127
85	H	-1.064290	-3.528659	3.932801
86	H	-0.528171	-2.012193	4.650059
87	H	-1.490060	-4.441643	1.817267
88	H	-2.159550	-3.179150	0.784908
89	H	0.194828	-1.138132	2.468921
90	H	-1.500033	-1.605848	2.366090
91	H	-0.582618	-1.387649	-4.528694
92	H	-1.016529	-0.877908	-2.890733
93	H	-2.904331	-4.104748	-2.102755
94	H	-2.448616	-2.547648	-1.402484
95	H	-1.785403	-3.530776	-4.228131
96	H	-2.885623	-2.216853	-3.804245

Tabelle 87: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **57**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	1.451142	1.592003	0.111323
2	C	0.055229	1.831423	-0.487547
3	C	1.284768	1.097508	1.553868
4	C	2.323632	0.590374	-0.667157
5	C	-2.157963	0.997366	-0.925959
6	N	-0.824482	0.665500	-0.429225
7	C	0.547883	-0.244986	1.464382
8	C	-0.867131	-0.005800	0.878435
9	N	1.797718	-0.770795	-0.640415
10	C	1.445324	-1.235864	0.696719
11	C	2.668685	-1.703375	-1.330273
12	C	-3.044104	-0.243611	-1.064794
13	C	-1.699264	-1.293484	0.776089
14	C	-3.115913	-1.007374	0.262525
15	H	1.977337	2.556555	0.097526
16	H	-0.394922	2.694421	0.053038
17	H	0.141435	2.131046	-1.540916
18	H	0.710234	1.820291	2.149121
19	H	2.261969	0.973209	2.040618
20	H	3.349861	0.630327	-0.235746
21	H	2.409735	0.898901	-1.717838
22	H	-2.657594	1.732282	-0.254278
23	H	-2.043718	1.488213	-1.900665
24	H	0.401870	-0.659836	2.471712
25	H	-1.382306	0.655941	1.615565
26	H	2.355953	-1.402836	1.316546
27	H	0.956876	-2.212457	0.596757
28	H	3.658445	-1.817288	-0.837729
29	H	2.839242	-1.362484	-2.358103
30	H	2.196450	-2.691797	-1.373903
31	H	-4.046174	0.059856	-1.395912
32	H	-2.624115	-0.894411	-1.843465
33	H	-1.737061	-1.774104	1.763458
34	H	-1.201279	-1.988553	0.088547
35	H	-3.659902	-0.402835	1.004164
36	H	-3.678722	-1.942457	0.143314

Tabelle 87: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **58**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-1.843578	0.225201	-0.478008
2	C	1.023490	-4.431454	-0.847008
3	C	1.196413	-3.686420	0.489992
4	C	-1.209911	-3.870423	0.938992
5	H	0.449811	-3.295510	3.001992
6	C	0.981729	1.672867	2.845992
7	C	-0.151936	-5.409981	-0.728008
8	C	0.783356	-3.521060	-2.061008
9	C	0.218521	-2.456409	2.312992
10	C	-1.624266	-3.605607	-1.633008
11	C	-2.249809	-2.534278	2.824992

12	H	-2.371602	0.577075	0.429992
13	H	1.504531	-4.431481	1.249992
14	H	-2.485514	-2.950254	-1.459008
15	H	-0.867399	-2.654271	-4.046008
16	C	0.713360	1.989258	-3.175008
17	C	2.458784	3.118594	1.421992
18	H	-0.760649	4.156457	-2.971008
19	N	-0.020430	-2.981240	0.953992
20	C	-1.390809	-4.551391	-0.439008
21	N	-0.465002	-2.747034	-1.947008
22	C	-2.458784	-3.118594	1.421992
23	H	-2.380601	-0.706637	-0.747008
24	H	-2.161771	0.926301	-1.276008
25	H	-0.277965	-5.982255	-1.658008
26	H	1.106779	-1.816756	2.269992
27	H	-0.758706	-1.329803	3.864992
28	H	-3.124450	-1.943621	3.124992
29	C	0.151936	5.409981	-0.728008
30	C	-0.218521	2.456409	2.312992
31	N	0.465002	2.747034	-1.947008
32	C	1.624266	3.605607	-1.633008
33	C	2.249809	2.534278	2.824992
34	H	2.380601	0.706637	-0.747008
35	H	-1.959158	4.976179	-1.031008
36	H	-1.504531	4.431481	1.249992
37	H	-1.106779	1.816756	2.269992
38	H	2.485514	2.950254	-1.459008
39	Li	-0.151936	-1.196019	-0.416008
40	C	-0.713360	-1.989258	-3.175008
41	H	1.959158	-4.976179	-1.031008
42	H	1.999520	-2.946043	0.415992
43	H	-1.032456	-4.697868	1.660992
44	H	-1.874874	-4.234909	-2.511008
45	H	-1.132796	-0.781792	2.223992
46	H	-2.699437	-2.306352	0.727992
47	N	0.020430	2.981240	0.953992
48	Li	0.151936	1.196019	-0.416008
49	H	2.161771	-0.926301	-1.276008
50	H	-0.017942	6.132916	0.080992
51	H	-1.608027	2.810465	-2.182008
52	H	1.874874	4.234909	-2.511008
53	H	-0.143104	1.339452	-3.381008
54	H	1.600402	1.362183	-3.047008
55	H	3.308536	3.815048	1.417992
56	H	2.699437	2.306352	0.727992
57	H	2.152967	3.352872	3.554992
58	C	-0.981729	-1.672867	2.845992
59	H	0.017942	-6.132916	0.080992
60	H	0.760649	-4.156457	-2.971008
61	H	1.608027	-2.810465	-2.182008
62	H	0.143104	-1.339452	-3.381008
63	H	-2.152967	-3.352872	3.554992
64	H	-1.999520	2.946043	0.415992
65	H	0.277965	5.982255	-1.658008
66	H	2.281872	5.189583	-0.360008
67	H	1.032456	4.697868	1.660992
68	H	1.132796	0.781792	2.223992
69	H	3.124450	1.943621	3.124992
70	H	-2.281872	-5.189583	-0.360008
71	H	-1.600402	-1.362183	-3.047008
72	C	-1.196413	3.686420	0.489992

73	C	1.209911	3.870423	0.938992
74	H	2.371602	-0.577075	0.429992
75	H	-0.449811	3.295510	3.001992
76	H	0.867399	2.654271	-4.046008
77	H	-3.308536	-3.815048	1.417992
78	C	1.843578	-0.225201	-0.478008
79	C	-1.023490	4.431454	-0.847008
80	C	-0.783356	3.521060	-2.061008
81	C	1.390809	4.551391	-0.439008
82	H	0.758706	1.329803	3.864992

Tabelle 88: Kartesische Atomkoordinaten [\AA] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **63**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Li	-1.149808	0.003495	0.153494
2	C	0.041219	1.837773	0.270840
3	O	-2.348294	-0.114673	1.818911
4	O	-2.737717	0.137046	-1.161640
5	C	-3.064758	1.072334	2.144462
6	C	-1.781113	-0.750395	2.957677
7	C	-2.464675	0.768846	-2.406075
8	C	-3.511801	-1.050290	-1.301933
9	H	0.158415	2.088989	1.345872
10	H	-0.863179	2.399929	-0.039981
11	H	0.867688	2.386399	-0.225791
12	H	-3.467725	1.465130	1.209216
13	H	-2.397138	1.818357	2.596718
14	H	-3.888476	0.846505	2.837768
15	H	-1.086575	-0.073776	3.476489
16	H	-1.237768	-1.624215	2.593883
17	H	-2.570316	-1.064288	3.656887
18	H	-1.858987	1.650041	-2.187551
19	H	-3.400879	1.070635	-2.898726
20	H	-1.906900	0.093742	-3.071251
21	H	-4.481297	-0.823612	-1.769787
22	H	-3.671042	-1.445598	-0.297050
23	H	-2.976297	-1.794919	-1.906547
24	Li	1.149808	-0.003495	-0.153494
25	C	-0.041219	-1.837773	-0.270840
26	O	2.348294	0.114673	-1.818911
27	O	2.737717	-0.137046	1.161640
28	C	3.064758	-1.072334	-2.144462
29	C	1.781113	0.750395	-2.957677
30	C	2.464675	-0.768846	2.406075
31	C	3.511801	1.050290	1.301933
32	H	-0.158415	-2.088989	-1.345872
33	H	0.863179	-2.399929	0.039981
34	H	-0.867688	-2.386399	0.225791
35	H	3.467725	-1.465130	-1.209216
36	H	2.397138	-1.818357	-2.596718
37	H	3.888476	-0.846505	-2.837768
38	H	1.086575	0.073776	-3.476489
39	H	1.237768	1.624215	-2.593883
40	H	2.570316	1.064288	-3.656887
41	H	1.858987	-1.650041	2.187551
42	H	3.400879	-1.070635	2.898726
43	H	1.906900	-0.093742	3.071251

44	H	4.481297	0.823612	1.769787
45	H	3.671042	1.445598	0.297050
46	H	2.976297	1.794919	1.906547

Tabelle 89: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **64**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	3	0.857902	-0.862927	0.906962
2	8	1.976311	-2.004086	2.121654
3	6	3.329566	-1.683832	2.424302
4	6	1.653540	-3.365343	2.383093
5	1	3.542551	-1.882284	3.484524
6	1	3.460949	-0.619859	2.220358
7	1	4.017667	-2.271045	1.799052
8	1	1.827773	-3.604091	3.442082
9	1	2.257486	-4.036262	1.755076
10	1	0.595070	-3.494486	2.151173
11	6	1.313808	-1.306389	-1.251869
12	1	1.181005	-2.389234	-1.054731
13	1	2.394378	-1.147595	-1.061322
14	1	1.218974	-1.220436	-2.351796
15	3	0.857902	0.862927	-0.906962
16	8	1.976311	2.004086	-2.121654
17	6	3.329566	1.683832	-2.424302
18	6	1.653540	3.365343	-2.383093
19	1	3.542551	1.882284	-3.484524
20	1	3.460949	0.619859	-2.220358
21	1	4.017667	2.271045	-1.799052
22	1	1.827773	3.604091	-3.442082
23	1	2.257486	4.036262	-1.755076
24	1	0.595070	3.494486	-2.151173
25	6	1.313808	1.306389	1.251869
26	1	1.181005	2.389234	1.054731
27	1	2.394378	1.147595	1.061322
28	1	1.218974	1.220436	2.351796
29	3	-0.857902	0.862927	0.906962
30	8	-1.976311	2.004086	2.121654
31	6	-3.329566	1.683832	2.424302
32	6	-1.653540	3.365343	2.383093
33	1	-3.542551	1.882284	3.484524
34	1	-3.460949	0.619859	2.220358
35	1	-4.017667	2.271045	1.799052
36	1	-1.827773	3.604091	3.442082
37	1	-2.257486	4.036262	1.755076
38	1	-0.595070	3.494486	2.151173
39	6	-1.313808	1.306389	-1.251869
40	1	-1.181005	2.389234	-1.054731
41	1	-2.394378	1.147595	-1.061322
42	1	-1.218974	1.220436	-2.351796
43	3	-0.857902	-0.862927	-0.906962
44	8	-1.976311	-2.004086	-2.121654
45	6	-3.329566	-1.683832	-2.424302
46	6	-1.653540	-3.365343	-2.383093
47	1	-3.542551	-1.882284	-3.484524
48	1	-3.460949	-0.619859	-2.220358
49	1	-4.017667	-2.271045	-1.799052
50	1	-1.827773	-3.604091	-3.442082

51	1	-2.257486	-4.036262	-1.755076
52	1	-0.595070	-3.494486	-2.151173
53	6	-1.313808	-1.306389	1.251869
54	1	-1.181005	-2.389234	1.054731
55	1	-2.394378	-1.147595	1.061322
56	1	-1.218974	-1.220436	2.351796

Tabelle 90: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **65**, D1.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	0.203879	1.553385	2.792527
2	C	-1.369175	-1.869624	0.876581
3	C	-3.534331	-0.583310	0.369940
4	C	0.030104	-1.813664	1.518095
5	C	-1.261520	-2.619021	-0.459455
6	C	-4.162723	0.803093	0.161848
7	C	-2.022533	-0.481361	0.679755
8	C	2.376196	-1.317967	1.320871
9	N	1.062898	-1.191839	0.657281
10	C	-0.320714	-1.790354	-1.343761
11	C	1.087283	-1.785776	-0.699807
12	N	-1.265187	0.314672	-0.330896
13	C	-3.393231	1.576445	-0.917331
14	C	-0.971570	-0.410379	-1.580772
15	C	-1.899710	1.631623	-0.558615
16	C	3.495035	-0.651320	0.517776
17	C	2.161562	-1.108742	-1.562725
18	C	3.547743	-1.205712	-0.911594
19	Li	0.460877	0.895439	0.816335
20	O	1.532660	2.456535	-0.256514
21	C	2.055935	3.422907	0.660877
22	C	1.653750	2.881286	-1.604347
23	H	-0.207422	2.582348	2.863609
24	H	1.137808	1.586511	3.393571
25	H	-0.488415	0.942323	3.408835
26	H	-2.008726	-2.428331	1.573396
27	H	-4.026877	-1.103310	1.202891
28	H	-3.708932	-1.193925	-0.526258
29	H	0.330664	-2.851506	1.765293
30	H	0.001412	-1.240277	2.449637
31	H	-0.853504	-3.626165	-0.299671
32	H	-2.239874	-2.744190	-0.938748
33	H	-5.222414	0.706284	-0.107767
34	H	-4.125408	1.366202	1.106046
35	H	-1.914140	0.077996	1.618676
36	H	2.617624	-2.390268	1.470931
37	H	2.288604	-0.856191	2.309974
38	H	-0.213826	-2.265614	-2.329175
39	H	1.376617	-2.855974	-0.609961
40	H	-3.537215	1.095212	-1.895630
41	H	-3.776677	2.601220	-1.012269
42	H	-1.879318	-0.579251	-2.187993
43	H	-0.316897	0.230060	-2.184564
44	H	-1.773887	2.208591	0.367790
45	H	-1.329566	2.148962	-1.339464
46	H	4.450028	-0.812459	1.034347
47	H	3.321335	0.432066	0.489248

48	H	2.166417	-1.580115	-2.555051
49	H	1.907469	-0.051934	-1.707192
50	H	3.866009	-2.258791	-0.886709
51	H	4.291919	-0.665915	-1.511484
52	H	1.868429	3.033425	1.661257
53	H	1.538178	4.384663	0.535887
54	H	3.133057	3.565005	0.488246
55	H	1.104699	3.820287	-1.771062
56	H	1.230045	2.100895	-2.240720
57	H	2.709021	3.034671	-1.876680

Tabelle 91: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **65**, D2.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-1.106037	1.851262	2.297193
2	C	0.891753	-1.359449	-1.613001
3	C	3.289364	-0.836500	-0.861153
4	C	-0.509384	-0.796808	-1.921196
5	C	0.727573	-2.678149	-0.843673
6	C	4.186266	0.112266	-0.052595
7	C	1.808271	-0.386953	-0.834761
8	C	-2.739283	-0.269074	-1.188396
9	N	-1.373888	-0.609782	-0.735104
10	C	0.007337	-2.327182	0.464220
11	C	-1.414123	-1.822945	0.125797
12	N	1.278481	-0.146094	0.532915
13	C	3.639342	0.270989	1.372545
14	C	0.896570	-1.365797	1.278117
15	C	2.172935	0.728028	1.324899
16	C	-3.687694	0.005029	-0.019349
17	C	-2.297619	-1.569747	1.356614
18	C	-3.726225	-1.190180	0.942247
19	Li	-0.511281	1.034769	0.473739
20	O	-0.401741	2.810936	-0.899105
21	C	0.663570	3.716689	-0.628396
22	C	-1.668320	3.452778	-0.735558
23	H	-0.575340	2.805156	2.506304
24	H	-0.895620	1.224616	3.189170
25	H	-2.181470	2.108015	2.392658
26	H	1.371341	-1.544713	-2.584111
27	H	3.623733	-0.883600	-1.906876
28	H	3.390848	-1.851282	-0.455232
29	H	-0.997912	-1.493674	-2.631287
30	H	-0.428386	0.173407	-2.427081
31	H	0.135337	-3.391547	-1.432517
32	H	1.694110	-3.155585	-0.645258
33	H	5.218882	-0.259513	-0.039099
34	H	4.214420	1.098056	-0.542542
35	H	1.767589	0.590161	-1.342866
36	H	-3.140969	-1.097656	-1.806757
37	H	-2.665755	0.606308	-1.845012
38	H	-0.122844	-3.230841	1.075485
39	H	-1.888590	-2.641004	-0.458872
40	H	3.729446	-0.680954	1.914103
41	H	4.225347	1.008577	1.936574
42	H	1.781132	-1.939263	1.607225
43	H	0.380081	-1.029726	2.183300

44	H	2.138159	1.728786	0.874910
45	H	1.739205	0.826128	2.324168
46	H	-4.688546	0.220332	-0.416802
47	H	-3.345994	0.892414	0.527205
48	H	-2.305905	-2.477594	1.975480
49	H	-1.872424	-0.755385	1.955719
50	H	-4.211542	-2.047564	0.450416
51	H	-4.326719	-0.948282	1.827561
52	H	1.600560	3.196675	-0.840467
53	H	0.645880	4.034590	0.423046
54	H	0.591105	4.600483	-1.279725
55	H	-1.809486	3.765058	0.305725
56	H	-2.437494	2.725011	-0.998302
57	H	-1.742337	4.318199	-1.410642

Tabelle 92: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **66**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	1.537972	-1.618579	-1.651034
2	C	-1.116458	1.187792	-1.863589
3	C	0.910227	2.329168	-1.241879
4	C	5.470885	-2.554759	-0.252232
5	C	-2.437983	0.510972	-1.451427
6	C	5.430519	-0.181459	-0.189201
7	N	-0.231355	1.541083	-0.729532
8	O	4.692680	-1.386659	-0.018688
9	C	1.901089	2.688041	-0.132499
10	C	-2.259420	-0.901736	-0.848011
11	Li	2.701819	-1.297220	0.098196
12	C	-3.595943	-1.677557	-0.766920
13	C	-3.169074	1.434649	-0.466268
14	Li	0.556808	-0.362425	0.029322
15	C	-0.958334	2.300513	0.321557
16	C	1.200854	3.441503	1.004529
17	C	-3.403294	-3.071210	-0.151589
18	N	-1.532444	-0.828586	0.450631
19	C	-2.251894	1.571197	0.755758
20	C	-0.017887	2.642791	1.486705
21	C	-1.393754	-2.169071	1.067080
22	C	1.846387	-0.709949	1.941325
23	C	-2.071016	0.177085	1.391979
24	C	-2.706483	-2.954472	1.210225
25	H	2.158133	-1.257433	-2.481764
26	H	1.636478	-2.713784	-1.614000
27	H	0.493654	-1.443386	-1.972071
28	H	-0.546209	0.539305	-2.538030
29	H	-1.371693	2.104843	-2.430750
30	H	1.402726	1.733996	-2.019201
31	H	0.536342	3.256034	-1.722690
32	H	4.820808	-3.415942	-0.083488
33	H	5.841641	-2.575438	-1.286749
34	H	6.321001	-2.596876	0.443104
35	H	-3.026620	0.395042	-2.371767
36	H	6.287954	-0.154477	0.497899
37	H	5.786572	-0.087268	-1.224842
38	H	4.754990	0.643906	0.044204
39	H	2.712631	3.291717	-0.560321

40	H	2.345789	1.765639	0.264751
41	H	-1.603380	-1.474941	-1.518661
42	H	-4.013412	-1.760018	-1.779850
43	H	-4.331466	-1.123024	-0.169529
44	H	-3.349559	2.415666	-0.926301
45	H	-4.148250	1.032812	-0.180936
46	H	-1.292603	3.264604	-0.119828
47	H	0.875269	4.430689	0.647794
48	H	1.894353	3.615855	1.836594
49	H	-2.785693	-3.686221	-0.823276
50	H	-4.370101	-3.582286	-0.055906
51	H	-2.728350	2.206870	1.515135
52	H	0.326098	1.724142	1.975692
53	H	-0.582816	3.217724	2.233210
54	H	-0.705504	-2.745011	0.432652
55	H	-0.899532	-2.042625	2.035610
56	H	2.034874	-1.737679	2.290753
57	H	2.519501	-0.045610	2.496059
58	H	0.828167	-0.471942	2.304366
59	H	-3.052202	-0.124045	1.799787
60	H	-1.382056	0.223295	2.242747
61	H	-2.481697	-3.947432	1.621463
62	H	-3.374913	-2.461483	1.930354

Tabelle 93: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **67**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	O	0.000002	-0.587534	0.000003
2	C	-1.177097	0.195553	0.000000
3	C	1.177095	0.195554	0.000000
4	H	-1.234289	0.836382	-0.895394
5	H	-1.234324	0.836359	0.895410
6	H	-2.023382	-0.495926	-0.000023
7	H	1.234387	0.836270	0.895471
8	H	1.234230	0.836474	-0.895333
9	H	2.023380	-0.495928	-0.000150

Tabelle 94: Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur [MeLi·(-)-Sparte].

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-0.664316	3.500235	-0.748572
2	H	-0.834430	4.134392	0.143985
3	H	-1.511004	3.723835	-1.426294
4	H	0.223260	3.939346	-1.245366
5	C	0.687920	-1.372447	-1.277538
6	C	3.119936	-0.763629	-0.713169
7	C	-0.677431	-0.851360	-1.761860
8	C	0.440191	-2.375001	-0.140842
9	C	4.072924	0.348975	-0.251932
10	C	1.663893	-0.256158	-0.828640

11	C	-2.815495	0.143558	-1.232354
12	N	-1.484309	-0.219192	-0.697042
13	C	-0.225908	-1.588082	0.995403
14	C	-1.605967	-1.074680	0.512037
15	N	1.172102	0.415576	0.410048
16	C	3.564402	0.978941	1.052128
17	C	0.766373	-0.513827	1.483175
18	C	2.116774	1.460772	0.874508
19	C	-3.659132	0.894514	-0.201193
20	C	-2.403103	-0.335293	1.598141
21	C	-3.791265	0.082280	1.093198
22	H	1.152910	-1.878160	-2.134487
23	H	3.433305	-1.154689	-1.690682
24	H	3.179597	-1.602868	-0.007412
25	H	-1.232193	-1.702304	-2.203252
26	H	-0.545895	-0.109116	-2.559747
27	H	-0.213210	-3.186641	-0.487787
28	H	1.372173	-2.840398	0.200914
29	H	5.087813	-0.048722	-0.124820
30	H	4.132798	1.125307	-1.029341
31	H	1.661731	0.527054	-1.603712
32	H	-3.345154	-0.772688	-1.561182
33	H	-2.656490	0.770518	-2.116382
34	H	-0.422503	-2.253115	1.847705
35	H	-2.186482	-1.981673	0.239842
36	H	3.630799	0.247543	1.870362
37	H	4.190496	1.832331	1.343165
38	H	1.629883	-1.039753	1.926759
39	H	0.327342	0.089398	2.286362
40	H	2.086645	2.271996	0.135837
41	H	1.719364	1.876616	1.807490
42	H	-4.646555	1.102504	-0.632478
43	H	-3.184744	1.863556	0.002601
44	H	-2.491179	-0.988506	2.476735
45	H	-1.854440	0.560370	1.919822
46	H	-4.396868	-0.817635	0.907203
47	H	-4.315928	0.663204	1.861816
48	Li	-0.448122	1.533610	-0.284546

Absolute Energien der energie-minimierten Strukturen

Tabelle 95: Absolute Energien [nullpunktskorrigiert (SCF+ZPVE)] (a. u.) der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Strukturen.

Verbindung	Absolute Energie mit Nullpunktskorrektur (ZPVE) [Hartree]
(-)-Sparteïn (1)	-696.372439
[<i>t</i> -BuLi·(-)-Sparteïn] (52)	-861.640739
[Me ₂ O·(<i>i</i> -PrLi) ₂ ·(-)-Sparteïn] (54)	-1103.96923448
[MeLi·(-)-Sparteïn] ₂ (56)	-1487.613545
(+)-57	-579.701652
[MeLi·(+)-57] ₂ (58)	-1254.274576
[MeLi ₂ ·(OMe ₂) ₄] (63)	-714.681505
[MeLi·(OMe ₂) ₄] (64)	-809.550778
[(-)-Sparteïn·MeLi·(OMe ₂)] (D1, 65)	-898.751849
[(-)-Sparteïn·MeLi·(OMe ₂)] (D2, 65)	-898.749972
[(-)-Sparteïn·(MeLi) ₂ ·(OMe ₂)] (66)	-946.189750
OMe ₂ (67)	-154.953668
[MeLi·(-)-Sparteïn]	-743.792938

Verfasste Wissenschaftliche Publikationen und Posterpräsentationen im Rahmen dieser Arbeit

- 1) *Synthesis and molecular structure of the unsymmetrically substituted magnesium alkyl $Mg(^nBu)\{CH[SPh][SiPh_2(CH_2NC_4H_{10})]\}$* , C. Strohmann, B. C. Abele, D. Schildbach, K. Strohfeltd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 865.
- 2) *Vibrational Studies and Density Functional Theory Calculations On 3-Silaoxetanes and 3-Silathietanes*, I. Pavel, D. Moigno, W. Kiefer, K. Strohfeltd, C. Strohmann, in *Eighteenth International Conference on Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, **2002**, S. 601.
- 3) *^{29}Si NMR Chemical Shifts of 4- and 5-Membered Organosilacycles, Experimental and Theoretical Studies*, K. Strohfeltd, K. Andres, R. Bertermann, E. Wack, M. Kaupp, C. Strohmann in *Organosilicon Chemistry V* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 329.
- 4) *Molekülstruktur von $tBuLi\cdot(-)$ -Sparteine im Festkörper: Die erste monomere Butyllithium-Verbindung*, C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeltd, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4531-4533; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4669-4671.
- 5) *The Crystal Structures of the Chiral Alkyl lithium Bases $[n-BuLi\cdot(-)$ -Sparteine] $_2$ and $[Et_2O\cdot(i-PrLi)_2\cdot(-)$ -Sparteine]*, C. Strohmann, K. Strohfeltd, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13672.
- 6) *3-Silaoxetane and 3-silathietane: structure and reactivity studies on the basis of spectroscopic data and theoretical calculations*, I. Pavel, K. Strohfeltd, C. Strohmann, W. Kiefer, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, im Druck.

- 1) C. Strohmann, K. Andres, W. Kiefer, D. Moigno, I. Pavel, K. Strohfeltdt, 33th Organosilicon Symposium, Saginaw (USA) **2000**, Poster PA-8.
- 2) C. Strohmann, K. Andres, W. Kiefer, D. Moigno, I. Pavel, K. Strohfeltdt, 34th International Conference on Coordination Chemistry, Edinburgh (Schottland) **2000**, Poster 794.
- 3) C. Strohmann, K. Andres, W. Kiefer, D. Moigno, I. Pavel, K. Strohfeltdt, 9th International Conference on Inorganic Ring Systems, Saarbrücken **2000**, P-140.
- 4) C. Strohmann, K. Andres, R. Bertermann, K. Strohfeltdt, E. Wack, 34th Organosilicon Symposium, White Plains (USA) **2001**, Poster PS2-34.
- 5) K. Strohfeltdt, C. Strohmann, O. J. Ulbrich, E. Wack, 6th International Symposium on Carbanion Chemistry, Marburg **2001**, PP26.
- 6) K. Strohfeltdt, K. Andres, R. Bertermann, E. Wack, C. Strohmann, 1th European Silicon Days, München **2001**, P7.
- 7) K. Strohfeltdt, K. Andres, R. Bertermann, E. Wack, C. Strohmann, GDCh-Jahrestagung Chemie, Würzburg **2001**, WÖHLER-012.
- 8) K. Strohfeltdt, D. Leusser, D. Schildbach, D. Stalke, C. Strohmann, *Crystal Structure of a Mixed Aggregate of Four Different Lithiated Compounds*, 6th International Conference on Inorganic Chemistry, München **2002**, Poster Nr. P32.
- 9) K. Strohfeltdt, D. Auer, R. Bertermann, M. Kaupp, C. Strohmann, *Conference on Electron Density: Measurement, Calculation, Application*, Würzburg **2002**, P3.12.
- 10) K. Strohfeltdt, T. Seibel, P. Wich, C. Strohmann, *Synthesis and Reactivity of an Enantiomerically Pure N-Methyl-2-silyl Substituted Pyrrolidine*, 2th European Silicon Days, München **2003**, P119
- 11) K. Strohfeltdt, D. Schildbach, T. Seibel, C. Strohmann, *Crystal Structures of the Chiral Alkyl lithium Bases $[n\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}]_2$, $\text{Et}_2\text{O}\cdot(i\text{-PrLi})_2\cdot(-)\text{-Sparteine}$, $[\text{MeLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}]_2$ and $t\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}$* , ALKCHEM-3, Third International Conference on the Chemistry of the Alkali und Alkaline Earth Metals, Poster Nr. P03.

LEBENS LAUF

Name: Katja Astrid Strohfeldd
Geburtsdatum: 22.03.1976
Geburtsort: Lichtenfels
Eltern: Dipl. Ing. Gernot Strohfeldd und Marie (geb. Krauß)

Schulbildung

1982-1986 Meußdorfer Grundschule in Kulmbach
1986-1990 Caspar-Vischer-Gymnasium in Kulmbach
1990-1991 Markgraf-Georg-Friedrich Gymnasium in Kulmbach
1991-1995 Schiller Gymnasium in Hof/S.
1995 Abiturprüfung mit dem Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

Universitätslaufbahn

09/1995-12/2000 Studium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg,
Studiengang „Lehramt am Gymnasium: Biologie und Chemie“
Abschluss mit dem 1. Staatsexamen
01/1999-10/1999 Zulassungsarbeit zum Ersten Staatsexamen im Arbeitskreis von
Priv.-Doz. Dr. C. Strohmam am Institut für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg (Thema: Silicium- und schwefel-
substituierte Lithium- und Magnesiumalkyle: Studium des
Aggregationsverhaltens und der strukturbestimmenden Effekte
im Festkörper)
seit 01/2001 Bearbeitung der Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Priv. Doz.
Dr. C. Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der
Universität Würzburg

Berufliche Tätigkeit

- 01/1999-08/2000* Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg
- 01/1999-06/2000* Stipendiatin des Fonds der Chemischen Industrie
- 10/200-03/2001* Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg
- 04/2001-01/2004* Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Würzburg

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

Molekülstrukturen und Reaktionsverhalten von Lithiumorganyle in chiraler Umgebung: Chirale α -substituierte Lithiumorganyle mit den Heteroelementen Schwefel, Silicium und Stickstoff sowie (-)-Sparte-in-Addukte vielfach eingesetzter Lithiumalkyl-Reagenzien

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 29. Februar 2004

(Katja Strohfelddt)