

Nützliche Alkalimetallamide für die Synthese: Lithium-, Natrium- und Kaliumhexamethyldisilazide, -diisopropylamide und -tetramethylpiperidide

Robert E. Mulvey* und Stuart D. Robertson*

Stichwörter:

Alkalimetalle · Gelöster Zustand ·

Heterometallspezies ·

Molekülstrukturen ·

Sekundäre Amide



Nahezu jeder Synthesechemiker wird irgendwann einmal ein speriges sekundäres Amid (R_2N^-) eingesetzt haben. Die drei bedeutendsten Beispiele dieser Art, Lithium-1,1,1,3,3-hexamethyldisilazid (LiHMDS), Lithiumdiisopropylamid (LiDA) und Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP), sind seit langem insbesondere für die Lithiierung (durch Li-H-Austausch) unentbehrliche Reagenzien. Die Verbindungen zeigen die für Organolithiumverbindungen typischen Aggregationsphänomene und eine starke Lewis-Acidität und können daher, abhängig vom Lösungsmittel, in unterschiedlichen Formen auftreten. Hier werden die Strukturen der drei Arten von Lithium-amiden gemeinsam mit ihren Natrium- und Kaliumkongeneren ohne Donorlösungsmittel sowie in Gegenwart von Tetrahydrofuran (THF) oder N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) beschrieben. Zusätzlich werden auch Beispiele für Heteroalkalimetallamide mit zwei verschiedenen Metallen erläutert.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	11683
2. Synthese und Anwendungen	11685
3. Strukturen der 1,1,1,3,3-Hexamethyldisilazide	11687
4. Strukturen der Diisopropylamide	11689
5. Strukturen von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinen	11690
6. Heterometallderivate	11691
7. Lösungsverhalten	11694
8. Ausblick	11697

1. Einleitung

Die erstmals vor einigen Jahrzehnten eingesetzten sekundären Alkalimetallamide sind eine der gängigsten Reagenzienklassen der heutigen Synthesechemie.^[1] Wegen ihrer beachtlichen Brønsted-Basizität und ihrer geringen Nukleophilie bieten sich diese Amide als Alternative zu den basischen, aber nukleophileren Alkyllithiumreagentien an, wenn ein Proton aus einem Substrat abgespalten werden soll (unter Austausch einer C-H-Bindung gegen eine polare, reaktive C-Metall-Bindung), um ein Substrat zu funktionalisieren. Darüber hinaus sind die Amide in Kohlenwasserstoffen normalerweise besser löslich und gefahrloser zu handhaben als ihre Hauptkonkurrenten für diese Aufgabe, die Alkalimetallhydride oder Alkyreagentien. Die wichtigsten sekundären Amide sind 1,1,1,3,3-Hexamethyldisilazid (HMDS), Diisopropylamid (DA) und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidid (TMP, Abbildung 1), die auch als „Utility Amides“ – als nützliche Amide – bezeichnet werden. Ihre Beliebtheit wurde bereits 1984 offensichtlich, als Fraser und Mansour^[2] anmerkten: „LiTMP wird in organischen Reaktionen verbreitet eingesetzt, ebenso wie Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und, wahrscheinlich am häufigsten, Lithiumdiisopropylamid“

Tatsächlich verfügt jedes der Amide über einen eigenen Abschnitt in *Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis*.^[3] Ihre Beliebtheit kann nicht nur ihrer Funktionsfähigkeit und leichten Handhabung zugeschrieben werden, sondern beruht auch auf ökonomischen Betrachtungen. Die Stammverbindungen Diisopropylamin und 1,1,1,3,3-Hexamethyldisilazan sind derzeit für £12.20 bzw. £12.90 pro 100 mL kommerziell erhältlich, was einem Preis von £15.99 bzw. £27.04 pro Mol entspricht. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin ist mit £129.40 für 100 mL (£220.03 pro Mol) deutlich teurer.^[4] Noch immer erhält allerdings TMP(H) große Aufmerksamkeit, weil es den höchsten pK_s -Wert der drei sekundären Amine hat. Dieser erheblich höhere Preis ist die

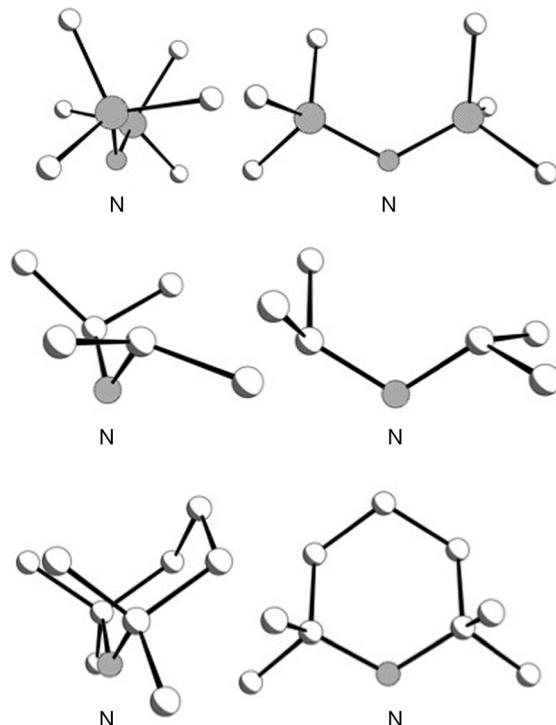


Abbildung 1. Seitenansicht und Aufsicht der Molekülstrukturen der Amidanionen HMDS (oben), DA (Mitte) und TMP (unten).

[*] Prof. R. E. Mulvey, Dr. S. D. Robertson

WestCHEM, Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde, Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)

E-Mail: r.e.mulvey@strath.ac.uk
stuart.d.robertson@strath.ac.uk

Folge einer komplizierteren Synthese. Tatsächlich verwendete Collum anstelle von TMP(H) das geringfügig modifizierte 2,2,4,6,6-Pentamethylpiperidin [PMP(H)], um die rasche Konformationsänderung von TMP einzuschränken (gegenseitige Umwandlung der Sesselkonformationen).^[5] Die zusätzliche Methylgruppe in der 4-Position liegt weit von dem Reaktionsort entfernt und hat somit einen vernachlässigbaren Effekt auf die Reaktivität. Zwar ist es noch nicht kommerziell verfügbar, eine günstige Synthesevorschrift für PMP(H) könnten sich Verbindungen dieses Amins aber als zukünftige nützliche Amide etablieren.

Der Wunschtraum eines Synthesechemikers ist das Design eines metallorganischen Allzweckreagenzes, das jede beliebige Protonenabspaltung selektiv durchführen kann. Während es bis zur Realisierung dieses Traums noch ein weiter Weg ist, ist bemerkenswert, dass diese drei Amide zusammengekommen einen großen Anteil der bekannten Anwendungen in der Deprotonierung ausmachen. Natürlich können nicht nur Deprotonierungen mit den nützlichen Alkalimetallamiden durchgeführt werden (siehe Abschnitt 2). Beispielsweise ist der Lithium-Halogen-Austausch unter Verwendung von Alkalimetallamiden gut dokumentiert, und Alkalimetallamide sind die Reagentien der Wahl für die Erzeugung von Enolaten, weil sie aufgrund ihrer mangelnden Nukleophilie nicht an empfindliche Carbonylfunktionen addieren.

Die Reaktivität dieser Reagentien kann oftmals durch eine Deaggregation durch Zusatz einer stöchiometrischen Menge oder eines Überschusses eines solvatisierenden Lewis-Donorliganden gesteigert werden. Angesichts ihrer häufigen Nutzung ist es überaus wünschenswert, den chemischen Aufbau der nützlichen Alkalimetallamide sowohl im Festkörper (durch Röntgenkristallographie) als auch in Lösung (vorwiegend durch NMR-Spektroskopie) aufzuklären. Obwohl sich diese Strukturen für jede gegebene Verbindung zwischen den beiden Zuständen unterscheiden können, ist eine vollständige Auswertung aufgrund des engen Zusammenhangs zwischen der Struktur und der Reaktivität sowie der Tatsache, dass die zuerst genannten Strukturen oftmals wichtige erste Hinweise auf die Beschaffenheit und die komplexeren Gitterstrukturen geben, noch immer wünschenswert. Natürlich ist für eine Klasse von aggregierenden Verbindungen eine enorme Vielfalt an Architekturen zugänglich: Sie können sowohl cyclische als auch acyclische Motive sowie unter vielen Umständen erweiterte Strukturen bilden, gemäß den mittlerweile gut etablierten Bildung von

Stapeln und Leitern aus Ringmotiven, die in der Alkalimetallchemie allgegenwärtig ist.^[6] Das zuletzt genannte Prinzip ist im Zusammenhang mit Amidstrukturen besonders relevant.^[7]

Lithiumderivate wurde aus mehreren Gründen die größte Aufmerksamkeit zuteil, unter anderem wegen ihrer überragenden Stabilität im Vergleich zu ihren schwereren Natrium- und Kaliumanaloga, ihrer größeren Verträglichkeit mit polaren solubilisierenden Lewis-Donorliganden (viele der aggressiveren Na/K-Amide reagieren mit solchen Liganden), ihrer besseren Löslichkeit, die wiederum die Chance, kristalline Materialien ausreichender Qualität für eine Strukturaufklärung zu erhalten, erhöht und natürlich die Möglichkeit einer zusätzlichen Charakterisierung durch Li-NMR-Spektroskopie (für ⁶Li und ⁷Li) im gelösten Zustand bietet. Nichtsdestotrotz wurden auch zahlreiche Forschungsarbeiten über nützliche Natrium- und Kaliumamide durchgeführt, sowie in geringerem Ausmaß an den Rubidium- und Caesiumanaloga. Obwohl mehrere Übersichtsartikel bezüglich der Charakterisierung des Lösungszustands der einzelnen Amide^[8] oder der Molekülstrukturen von Alkalimetallspezies im Allgemeinen^[9] erschienen sind, hielten wir es für zeitgemäß, einen aktuellen Überblick aus einer einzigen Quelle über die Literatur zu sowohl den Strukturen in Lösung als auch im Festkörper dieser Substanzklasse von globaler Bedeutung zu haben. Hierdurch können einfache Vergleiche angestellt sowie das Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln verglichen und außerdem diese Daten mit Ähnlichkeiten und Unterschieden in ihren Molekülstrukturen korreliert werden. Wir beginnen mit einer kurzen Zusammenfassung der Synthese und der Anwendungen der Titelverbindungen, der sich eine umfassende Abhandlung über ihre Strukturen in Lösung und im Festkörper in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel anschließt, bevor wir abschließend kurz eine noch relativ junge Klasse nützlicher Heteroalkalimetallamide vorstellen.

1.1. Thema dieses Aufsatzes

Dieser Aufsatz beschränkt sich auf Amide von Lithium, Natrium und Kalium (entweder alleine oder in Kombination mit nur einer Anionenart), da diese Alkalimetalle bei weitem die wichtigsten Elemente der ersten Gruppe für die organische Synthese sind. Bezeichnend für das umfassende Interesse auf diesem Gebiet ergibt eine Recherche bezüglich der



Robert E. Mulvey wurde 1959 in Glasgow (Schottland) geboren. Er promovierte 1984 unter der Anleitung von Dr. Ron Snaith an der University of Strathclyde. Nach zwei Jahren als Postdoktorand an der University of Durham im Arbeitskreis von Prof. Ken Wade kehrte er 1986 nach Strathclyde zurück, wo er 1995 zum Professor berufen wurde. Er ist Mitglied der Royal Society of Edinburgh (FRSE) und seit seiner Doktorarbeit fasziniert von Alkalimetallamiden.



Stuart D. Robertson stammt aus Falkland, Fife (Schottland). Er erwarb seinen MChem (2002) an der University of St Andrews und promovierte dort 2006 im Arbeitskreis von Prof. Derek Woollins. Nach einem dreijährigen Aufenthalt als Postdoktorand an der University of Calgary (Kanada) unter der Anleitung von Prof. Tris Chivers kehrte er 2009 nach Schottland zurück. Dort arbeitet er seitdem in der Gruppe von Prof. Robert Mulvey an der University of Strathclyde, wo er zurzeit ein Royal Society of Edinburgh/BP Trust-Stipendium innehat.

kristallographischen Daten für Alkalimetall-NR₂-Strukturen 155, 54 und 135 Treffer für HMDS, DA bzw. TMP.^[10] Der darin enthaltene Anteil von Komplexen mit einem weiteren (Nichtalkali-)Metall wird hier allerdings nicht diskutiert, da viele dieser Komplexe bereits ausführlich an anderen Stellen erläutert wurden.^[11] Mit Blick auf Synthesechemiker haben wir somit die kristallographische Diskussion auf diejenigen Komplexe beschränkt, die entweder keinen Donor oder die gängigen Lewis-Donoren THF und TMEDA enthalten,^[12] sowie deren enge Derivate. Das Nummerierungssystem wurde einfach gehalten, um Komplexe mit demselben Alkalimetall und Anion zu vereinigen, und soll keineswegs Details über den Aggregationszustand, den Solvatisierungsgrad usw. vermitteln. Die Strukturen der Homometallspezies im Festkörper und ihr Verhalten in Lösung wird in separaten Abschnitten diskutiert, der Kürze halber haben wir allerdings die beiden Klassen von Heterometallkomplexen zusammen erläutert, da es zu diesen deutlich weniger Literatur gibt und die beiden Klassen ausnahmslos in der gleichen Veröffentlichung oder Veröffentlichungsreihe behandelt wurden.

2. Synthese und Anwendungen

Tabelle 1 listet einige Meilensteine in der Entwicklung der nützlichen Alkalimetallamide auf. Das älteste der drei hier betrachteten Amine, nach unserer Kenntnis Diisopropylamin, wurde erstmals 1868 von Siersch aus KCN und 2-Iodpropan synthetisiert.^[13] Heutzutage wird es üblicherweise durch Hydrierung und Ammoniakbehandlung von Aceton

Tabelle 1: Die wichtigen Meilensteine bei der Entwicklung der nützlichen Amide.

Jahr ^[a]	Anmerkung
1868	Siersch berichtet als erster über DA(H) in der Literatur
1885	Canzoneri und Spica erhalten TMP(H) in verunreinigter Form
1905	Franchimont und Friedmann synthetisieren „α, α'-Tetramethyl-piperidin“
1944	Sauer stellt HMDS(H) her
1950	Hamell und Levine verwenden LiDA zur α-Deprotonierung von Estern
1955	Wittig beobachtet eine erhöhte Reaktivität für den gemischten Li-Na-Phenylkomplex
1959	Wannagat und Niederprüm synthetisieren LiHMDS
1960	Levine und Raynolds verwenden NaDA zur Synthese von Picolylketonen
1961	Wannagat und Niederprüm isolieren NaHMDS und KHMDS
1967	Lochmann und Schlosser erkennen unabhängig voneinander die herausragende Metallierungskraft von <i>n</i> BuLi-KO <i>t</i> Bu-Gemischen; dieses Gemisch wird als die nach ihnen benannte Superbase bekannt
1972	LiTMP wird in zwei unabhängigen Veröffentlichungen eingesetzt – zur Umlagerung von Epoxiden und zur Deprotonierung in α-Position zu einem Boratom
1978	KDA wird zur Bildung von amidozentrierten Konkurrenten zur Lochmann-Schlosser-Superbase mit <i>n</i> BuLi gepaart
1986	Ahlbrecht und Schneider nutzen den hohen pK _a -Wert von KTMP zur Bestimmung der Azidität von Benzylverbindungen
1999	Lappert und Mulvey isolieren und charakterisieren NaTMP

[a] Der Schriftschnitt der Jahreszahl repräsentiert das betreffende Amid: HMDS **fett**, DA *kursiv*, TMP unterstrichen.

hergestellt^[14] und ist bei kommerzieller Anschaffung das günstigste der Amine. Sein Lithiumderivat (erzeugt durch Deprotonierung des sekundären Amins mit Phenyllithium) wurde erstmals 1950 im Rahmen einer Untersuchung der Reaktionen von Estern mit substituierten Lithiumamiden von Hamell und Levine eingesetzt,^[15] die anmerkten, dass keine Addition an die Doppelbindung, sondern nur ein Angriff auf das Wasserstoffatom in α-Position zu beobachten war. Zehn Jahre später gelang Levine (diesmal zusammen mit Raynolds) auch die erste Herstellung des Natriumkongener, das als Kondensationsmittel für die direkte Acylierung von 3-Picolin mit aliphatischen Estern zu Alkyl-3-picolyketonen verwendet wurde.^[16] Das schwerere Kaliumkongener KDA kam erstmals 1978 zur Anwendung^[17] und diente im Wesentlichen als ein nichtnukleophiler Amidkonkurrent zu der bis dahin bewährten Lochmann-Schlosser-Superbase KO*t*Bu/*t*LinBu.^[18] Durch Zugabe von DA(H) zu einer Hexansuspension der Lochmann-Schlosser-Superbase oder durch Zugabe von *n*BuLi zu DA(H)/KO*t*Bu erzeugtes KDA war sowohl LDA als auch KHMDS bei der Deprotonierung schwach acider Verbindungen überlegen.

Hexamethydisilazan wurde erstmals 1944 von Sauer beschrieben, der es durch Ammonolyse von Trimethylchlorsilan erhielt und als Vorstufe für Trimethylsilanol einsetzte.^[19] Die Alkalimetall-HMDS-Komplexe wurden nachfolgend von Wannagat und Niederprüm beschrieben, zunächst 1959 das Lithiumderivat^[20] und dann zwei Jahre später die Natrium- und Kaliumkongenere.^[21] Diese Salze der schwereren Alkalimetalle wurden bereits zuvor erwähnt (von Goubeau und Jiménez-Barberá^[22] bzw. Hauser und Hance^[23]), waren allerdings nur als Intermediate *in situ* erzeugt worden und offensichtlich nicht isoliert oder charakterisiert worden. Die erfolgreiche Synthese des Natriumderivats über eine Radikalreaktion mit Natriummetall in Styrol bildete einen Kontrast zu den Ergebnissen von Sauer und Hasek, die zuvor beobachtet hatten, dass die NH-Bindung von HMDS(H) in Gegenwart von Na bei Erhitzen unter Rückfluss für 16 h stabil ist.^[24]

Die erste Synthese von TMP(H) wird für gewöhnlich Franchimont und Friedmann zugeschrieben (wenngleich sie es als α'-Tetramethylpiperidin bezeichneten),^[25] obwohl sie selbst anmerkten, dass Canzoneri und Spica diese Verbindung bereits 20 Jahre früher erhalten hatten (wenn auch in unreiner Form).^[26] Die Methode von Franchimont und Friedmann umfasst die Reduktion von 4-Bromtetramethylpiperidin mit Kupfer-Zink. Gegenwärtig ist die Methode der Wahl die Wolff-Kishner-Huang-Reduktion von günstigem 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon (Triacetonamin) nach Schlosser und Mitarbeitern (Abbildung 2).^[27] Das Lithiumderivat wurde erstmals 1972 im Rahmen der baseninduzierten Umlagerung von Epoxiden in Erwägung gezogen^[28] und als eine sterisch gehinderte Base zur Deprotonierung an einem Kohlenstoffzentrum in Nachbarschaft zu einem Boratom^[29] (da ungehinderte Basen an das Boratom koordinieren würden). Die starke Basizität von KTMP wurde 1986 von Ahlbrecht und Schneider erforscht^[30] und diente der Bestimmung der pK_a-Werte einiger (schwach basischer) Benzylverbindungen, weil die erhöhte Basizität von KTMP es ihnen ermöglichte, einen größeren Bereich an pK-Werten als zuvor zugänglich aufzu-

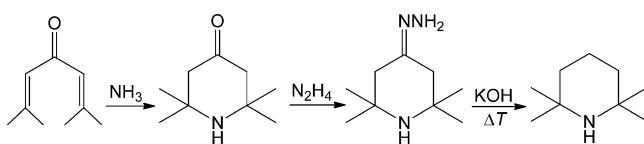


Abbildung 2. Synthese von TMP(H).

spannen. Ähnlich DA handelte es sich bei dieser Base im Wesentlichen um ein Amidoderivat der Lochmann-Schlosser-Superbase, das sich von LiTMP/KO/Bu ableitete. Natrium-TMP wurde erstmals gemeinsam von den Forschungsgruppen von Lappert und Mulvey beschrieben, die dieses unabhängig voneinander durch Deprotonierung des Stammamins mit *n*BuNa bzw. durch Transmetallierung des Lithiumsalzes mit NaOr/Bu synthetisiert hatten.^[31]

Wie zuvor erwähnt, besteht die prinzipielle Anwendung der nützlichen Alkalimetallamide in der Abspaltung von Protonen, da sie mangels Nukleophilie ideal für die Deprotonierung von Ketonen oder Aldehyden geeignet sind, da eine Addition an die Doppelbindung ausgeschlossen werden kann. Collum merkte an, dass Lithiumdialkylamide die bevorzugten Basen zur Bildung von Ketonenolaten sind.^[8a] Die nützlichen Lithiumamide erhielten in diesem Zusammenhang wegen ihrer verbesserten Löslichkeit und einfachen Handhabung im Vergleich zu den Natrium- und Kaliumkongeneren die größte Aufmerksamkeit. Diesen schwereren Alkalimetallen kann man sich allerdings zuwenden, wenn weniger acide Positionen das Ziel der Deprotonierung sind, was Brandsma und Mitarbeiter beispielhaft anhand der Metallierung von Isopren gezeigt haben.^[32] Außerdem sind sie natürlich ein Bestandteil der alkalimetallvermittelten Mehrkomponenten-Metallierungsreagentien und der Komplexfamilie der inversen Kronenether, die umfassend an anderer Stelle diskutiert wurde.^[11a,b,33] Die Effektivität von Alkalimetallamiden zur Deprotonierung stammt aus ihren hohen pK_s -Werten. Die pK_s -Werte von Amiden haben zahlreiche Diskussionen ausgelöst, wobei deren Säurekonstanten in hohem Maße von Variablen wie der Identität des Alkalimetalls, dem Lösungsmittel (und daraus folgend dem Aggregationszustand), der Temperatur und der Referenzsäure abhängen. Infolgedessen erwies es sich als schwierig, übereinstimmende Meinungen in Bezug auf entweder experimentell bestimmte oder theoretisch berechnete pK_s -Werte für die nützlichen Amide zu erhalten. Was allgemein anerkannt zu sein scheint, ist die Reihenfolge der pK_s -Werte dieser drei sperrigen sekundären Amide, mit einem deutlich geringeren Wert für HMDS als für DA, der wiederum geringfügig niedriger ist als der für TMP. Verschiedene für Lithiumderivate berichtete Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Veröffentlichte pK_s -Werte für die Lithiumamide.

Autor	HMDS	DA	TMP	Methode
Fraser ^[2,34]	29.7	35.7	37.3	^{13}C -NMR-Spektroskopie in THF
Ahlbrecht ^[30]	–	34.4	37.9	^1H -NMR-Spektroskopie in THF
Streitwieser ^[35]	24.37	35.41	35.53	Berechnet auf dem HF-6.31 + G*-Niveau
Streitwieser ^[35]	23.1	–	–	Einzelindikatorverfahren in THF

Diese Reihenfolge der pK_s -Werte kann einer Kombination aus elektronischen und sterischen Effekten zugeschrieben werden. Unter sterischen Gesichtspunkten erfährt das Stickstoffatom des TMPs die größte Abschirmung, was qualitativ in Abbildung 3 demonstriert wird. Man könnte die SiMe₃-Gruppe für sterisch anspruchsvoller als CHMe₂ erachten, Abbildung 3 veranschaulicht allerdings, dass die N-Si- und Si-C-Bindungen länger sind, was den Raumbedarf der tertiären Silylgruppe im Vergleich zur sekundären Alkylgruppe verringert.

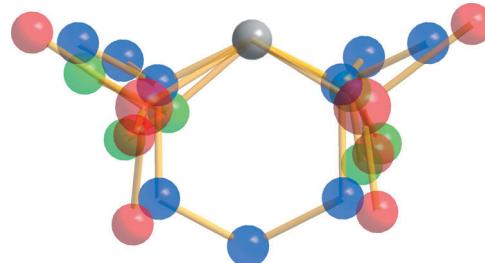
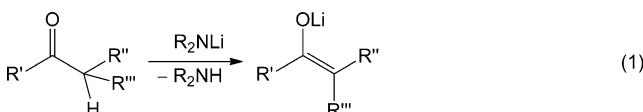


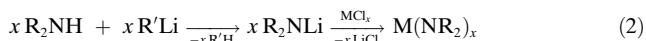
Abbildung 3. Überlagerung der Amide HMDS (rot), DA (grün) und TMP (blau) zum Vergleich des Raumbedarfs. Das Stickstoffatom (grau) befindet sich jeweils an demselben Punkt.

Es wäre eine gigantische Aufgabe, jede einzelne Literaturanwendung der Titelverbindungen in der Synthese zu beschreiben,^[3] um die Vielseitigkeit dieser leistungsstarken Substanzklasse hervorzuheben, werden im Folgenden allerdings einige der wichtigeren allgemeinen Anwendungen kurz zusammengefasst. Die Verwendung von Alkalimetallamiden (insbesondere Lithiumamiden) als selektive Reagenzien für den direkten Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein Alkalimetall (für gewöhnlich bedeutet dies, dass das Alkalimetall exakt die von dem Wasserstoffatom freigegebene Position besetzt, wenngleich manchmal Isomerisierungen aufgrund von Resonanz stattfinden) wurde individuell an anderer Stelle^[3] zusammengefasst und wird infolgedessen hier nicht wiederholt. Diese Fähigkeit zur selektiven Abspaltung von Protonen macht Alkalimetallamide auch zu hervorragenden Vermittlern bei der Erzeugung von Enolaten aus Substraten mit einem Wasserstoffatom an einem Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zu einer Carbonylfunktion [Gleichung (1)].^[36]

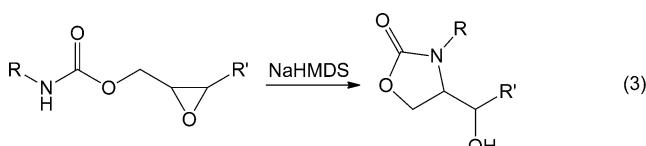


Die unkomplizierte Synthese von sekundären Alkalimetallamiden durch Deprotonierung des Stammamins (R_2NH) mit beispielsweise einem Alkyllithiumreagens macht sie zu idealen Reagenzien für die Herstellung weicherer Metallamide über Salzmetathese-Prozesse mit dem entsprechenden Metallhalogenid [Gleichung (2)]. Als einschlägiges Beispiel wurden die Bisamide $\text{M}(\text{TMP})_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$,^[37] Cd^[38]) der 12. Gruppe auf einfache Weise durch Reaktion von MCl_2 mit

vorgefertigtem Li(TMP) hergestellt, und Lappert und Mitarbeiter synthetisierten über eine ähnliche Methode eine Reihe von Lanthanoid-TMP-Komplexen.^[39]



Im Rahmen der Naturstoffsynthese wurden Alkalimetallamide, insbesondere NaHMDS, zur Spaltung von Oxiranringen mit anschließender Bildung von fünfgliedrigen Heterocyclen erforscht [Gleichung (3)].^[40]



Andere in der Literatur zu dokumentierende Reaktivitätsbereiche^[41] sind die Verwendung von Amiden in Wittig-Reaktionen^[42] und Isomerisierungen.^[43]

3. Strukturen der 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazide

3.1. LiHMDS (1)

Ohne Unterstützung durch Solvatation liegt die Stammverbindung LiHMDS (**1**) im Festkörper als cyclisches Trimer vor, was ursprünglich 1969 von Böttcher und Mitarbeitern

erkannt wurde.^[44] Somit ist **1** das erste der nützlichen Alkalimetallamide, das kristallographisch charakterisiert wurde (siehe Tabelle 3 für eine Zusammenfassung der im Manuskript angesprochenen Molekülstrukturen und Tabelle 4 für deren wichtigste Bindungsparameter). Eine detailliertere Untersuchung durch Atwood und Mitarbeiter fast 10 Jahre später^[45] belegte, dass der zentrale Li_3N_3 -Ring mit einer Abweichung von 0.01 \AA planar ist [Li-N-Bindungslänge von $2.00(2) \text{ \AA}$], wobei die endocyclischen N-Li-N-Winkel merklich von der Planarität abweichen [$147(3)^\circ$] und die Li-N-Li-Winkel nahezu rechtwinklig sind [$92(2)^\circ$]. In der Originalstudie nicht angemerkt ist, dass die kürzeste agostische Li···H-Wechselwirkung $2.56(1) \text{ \AA}$ beträgt.^[46] Die N-SiMe₃-Gruppe ist hervorragend dazu geeignet, für solche Wechselwirkungen zu sorgen, da die δ^+ -Ladung am Siliciumatom die Gruppe polarisiert, was eine δ^- -Methylgruppe zur Folge hat, die für eine Wechselwirkung mit dem elektropositiven Metall vorbereitet ist.^[47] Durch Zugabe von THF deaggregiert LiHMDS teilweise zu symmetrischen Cyclodimeren (**1**·THF)^[48] und jedes Lithiumzentrum wird von einem einzelnen THF-Molekül solvatisiert, was dreifach koordinierte Lithiumatome mit unwesentlich auf $2.025(9) \text{ \AA}$ verlängerten Li-N-Bindungen ergibt. Diese zusätzliche Koordination führt zu kleineren N-Li-N-Winkeln von $106.3(6)^\circ$. Ein drittes Motiv wird in Gegenwart des difunktionellen Donors TMEDA beobachtet: Dieses Diamin chelatisiert über beide Stickstoffatome ein einziges Lithiumatom und liefert eine ausreichende sterische Abschirmung sowie elektronische Stabilisierung, sodass ein seltenes Beispiel für ein einkerniges Alkalimetallamid (mit dreifach koordiniertem Lithium) mit der kürzesten Li-N-

Tabelle 3: Graphische Darstellung kristallographisch charakterisierter nützlicher Homoalkalimetallamide.

	Li			Na			K		
	Kein Donor	THF	TMEDA	Kein Donor	THF	TMEDA	Kein Donor	THF	TMEDA
HMDS								-	-
	-	-	-		-	-	-	-	-
DA				-	-		-	-	
TMP							-	-	

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsparameter kristallographisch charakterisierter nützlicher Homoalkalimetallamide.

	HMDS	Li			Na			K			
		Kein Donor	THF	TMEDA	Kein Donor	THF		TMEDA	Kein Donor	THF	TMEDA
M-N [Å]	Koordinationszahl M	2	3	3	2 (Polymer)	2 (Trimer)	3 (doppelt solvatisiert)	2 (einfach solvatisiert)	3	2 (Toluol)	2
	M-D [Å]	2.00	2.025(9)	1.893(3)	2.352 2.358 2.358(8) 2.382(8) 2.363(8) 2.394(8)	2.376(8) 2.394(7) 2.358(8)	2.399(2)	2.388(5) 2.400(5)	2.436(1) 2.451(1)	2.745(3) 2.801(3)	2.770(3) 2.803(3)
	M-D-N [°]	-	1.882(14)	2.067(3) 2.095(3)	-	-	2.267(2)	-	2.285(6)	2.566(1)	-
	N-M-N [°]	148	106.3(6)	-	150.2(1)	141.8(3) 137.6(3) 139.8(3)	101.67(7)	99.7(2)	99.0(2)	99.58(3)	94.2(1) 94.47(9)
	M-N-M [°]	92	73.7(5)	-	102.0(1)	100.0(3) 102.2(3) 97.7(3)	78.33(7)	[c]	[c]	80.42(3)	85.8(1) 85.53(9)
DA	Koordinationszahl M	2	3	3							
	M-N [Å]	1.957(5) 1.934(5) 1.956(4) 1.939(4)	1.975 ^[a] 1.983 ^[a] 2.020 ^[a] 2.040 ^[a]	2.017 ^[b]							
	M-D [Å]	-	1.956 ^[a] 1.961 ^[a]	2.163 ^[b]							
	N-M-N [°]	177.9(3) 174.1(2)	108.36 ^[a] 107.29 ^[a]	107.0 ^[b]							
	M-N-M [°]	108.3(2) 109.5(2)	71.94 ^[a] 72.19 ^[a]	72.9 ^[b]							
TMP	Koordinationszahl M	2	3	2	3	2	3	4			
	M-N [Å]	2.00 ^[b]	2.012(3) 2.019(3) 2.093(3) 2.088(3)	2.049(5) 1.885(5)	1.949(5)	2.307(2) 2.362(2)	2.439(2) 2.413(2) 2.364(2) 2.350(2)	2.427(2) 2.542(2) 2.433(2) 2.478(2)			
	M-D [Å]	-	1.964(3) 1.983(3)	-	2.091(6) 2.121(6)	-	2.296(2) 2.279(2)	[d]			
	N-M-N [°]	168.5 ^[b]	109.90(16) 109.85(16)	172.6(3)	143.76(6)	-	105.82(7) 107.09(8)	101.21(6) 102.92(6)			
	M-N-M [°]	101.5 ^[b]	70.10(13) 69.86(13)	98.8(2)	96.24(6)	-	73.28(6) 73.50(6)	77.15(5) 78.48(5)			

[a] In der Originalpublikation wurden keine Werte genannt; die Werte wurden aus einer kristallographischen Datenbank ohne abgeschätzte Standardabweichung (esds) entnommen (zwei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle, nur die Parameter von einem sind hier beschrieben, die des anderen kommen diesen sehr nahe). [b] In der Originalpublikation wurden nur Durchschnittswerte angegeben. [c] Keine Angabe. [d] Unzuverlässige Werte aufgrund von Fehlordnungen im Donor.

Bindung [1.893(3) Å] aller bisher bekannten nützlichen Amide resultiert.^[49]

3.2. NaHMDS (2)

Die Molekülstruktur des Komplexes **2** wurde erstmals 1977 von Grüning und Atwood aufgeklärt (durch eine Analyse von monoklinen, aus Mesitylen gezüchteten Kristallen). Sie berichteten, dass dieser Komplex ein Polymer mit alternierenden N- und Na-Atomen entlang der Kette sei.^[50] Die Längen der Na-N-Bindungen betrugen im Durchschnitt 2.355 Å während die Kettenwinkel am Na (zweifach koordiniert) und N (vierfach koordiniert) 150.2° beziehungsweise 102.0° betragen. Volle 20 Jahre später beschrieben die Arbeitskreise von Nöth^[51] und Driess^[52] zeitgleich eine nahezu planare cyclotrimere Modifikation des Komplexes **2** (diesmal mit triklinen Elementarzellen). Die Auswertung von Nöths Daten (diejenigen von Driess waren nahezu identisch) ergab, dass die Na-N-Bindungen geringfügig länger waren als die des Polymers [durchschnittlich 2.378 Å], während die Winkel am Na wenig überraschend um mehr als 10° kleiner waren [durchschnittlich 139.7°]. Die Winkel am Stickstoffatom

liegen im Bereich von 97.7 bis 102.2° und sind somit mit denen des Kettenpolymers vergleichbar. Außerdem wurden intramolekulare agostische Na···H-Wechselwirkungen mit kleinen Abständen vermerkt, die in dem Trimer von 2.384 bis 2.616 Å reichen und helfen, die beiden koordinierenden Metallzentren zu stabilisieren.

Dehnicke beschrieb die Molekülstruktur des THF-Solvats von NaHMDS (**2a**·THF) als ein Cyclodimer mit einem Donormolekül pro Metallatom, woraus sich ein Komplex ergibt, der dem Lithiumanalogen **1**·THF ähnelt und einen nahezu zentrosymmetrischen zentralen Na_2N_2 -Ring aufweist [Na-N-Abstände von 2.398(2) und 2.399(2) Å].^[53] Die diesem Gebiet inhärente koordinative Flexibilität betonend, wurde 2006 dann eine halbsolvatisierte Variante (**2b**·THF) von Bochmann und Mitarbeitern beschrieben,^[54] bei der das Produkt zufällig aus einer gekühlten Petroletherlösung erhalten wurde. Obwohl dieser Donormangelkomplex noch immer einen zentralen Na_2N_2 -Ring enthielt, wurde nur eines seiner Natriumatome von THF solvatisiert, was sowohl ein zwei- als auch ein dreifach koordiniertes Natriumzentrum zur Folge hatte. Trotz der unterschiedlichen Koordinationszahl wiesen die beiden Natriumatome nahezu identische Bindungslängen zu den HMDS-Stickstoffatomen auf, ebenso wie vergleich-

bare N-Na-N-Bindungswinkel. Es wurde eine sterische Abschirmung des zweifach koordinierten „offenen“ Natriumzentrums durch die Methylgruppen des HMDS-Liganden festgestellt, wobei sich das nächste Kohlenstoffatom in einer Entfernung von 3.104(6) Å befand und das nächste Wasseroftatom bei 2.61 Å.

Schließlich bildet NaHMDS in Gegenwart von TMEDA ein bisher nicht beschriebenes Strukturmotiv. Dieser Komplex (**2**·TMEDA) kann am besten als ein „Polymer aus Dimeren“ beschrieben werden, wobei die NaHMDS-Einheit als Cyclodimer erhalten bleibt, aber das potenziell zweizähnige Diamin nimmt bevorzugt eine einzähnige nichtchelatisierende Rolle an, überbrückt die Cyclodimere und setzt so das Polymer fort.^[55] Das Ergebnis ist ein verzerrt trigonal-planares, dreifach N-koordiniertes Natriumzentrum. Angesichts der Tatsache, dass das homologe Diamin *N,N,N',N'*-Tetramethylpropylendiamin mit einem Propylenrückgrat (**2**·TMPDA) eine ähnliche Anordnung ergibt, überrascht diese vor kurzem beschriebene Struktur nicht,^[49] obwohl ein kürzeres Ethylenrückgrat aufgrund seines kleineren Bisswinkels genauso gut eine zweizähnige Koordination bevorzugen könnte. Die Na-N-Bindungen des viergliedrigen Rings von **2**·TMEDA sind geringfügig länger als diejenigen in dem THF-Solvat [2.436(1) bzw. 2.451(1) Å]. Wenig überraschend weist der sperrigere, weniger Lewis-basische Donor eine geringere Nähe zu dem Metallkation auf [2.566(1) Å], während der Na₂N₂-Ring planar ist [Σ (Na-N-Bindungswinkel): 360°].

3.3. KHMDS (3)

Überraschenderweise wurden bisher keine THF- oder TMEDA-Komplexe von KHMDS (**3**) in der Literatur beschrieben, obwohl Williard und Nichols in den Literaturzitaten einer ihrer Publikationen^[56] auf drei verschiedene Strukturen hinwiesen, nämlich auf ein einfache und ein doppelt THF-solvatisiertes Cyclodimer (mit einem Paar von dreifach bzw. vierfach koordinierten Kaliumkationen) sowie auf ein doppelt TMEDA-solvatisiertes Cyclodimer mit vierfach koordinierten Kaliumkationen (ein gängiges Strukturmotiv für TMEDA-solvatisierte Kaliumamide, siehe die Abschnitte 4.3 und 5.3). Vermutlich entstehen die verschiedenen THF-Solvate als Folge der stöchiometrischen Menge an zugesetztem THF; es ist unwahrscheinlich, dass das THF zum „Schutz“ der Kaliumzentren erforderlich ist, da sich diese in zweifach koordinierter Form als Teil einer cyclischen Umgebung „wohl-fühlen“, was sich aus den Molekülstrukturen der nichtsolvatisierten Verbindungen ergibt. Gegenwärtig sind zwei „nichtsolvatisierte“ Strukturen von **3** bekannt, die beide dimere (KN)₂-Ringe aufweisen. Der erste wurde 1988 von Williard als Toluolsolvat beschrieben^[57] (dies kann als nichtsolvatisiert angesehen werden, da das Aren lediglich das Lösungsmittel zur Kristallisation ist und trotz der bekannten Affinität des weichen Kaliums gegenüber der π-Elektronendichte nicht mit dem Metallamid wechselwirkt)^[58] und zwei Jahre später folgte das zweite echte nichtsolvatisierte Derivat von Hanusa.^[59] Der zuerst genannte viergliedrige planare Ring ist moderat unsymmetrisch, und eine K-N-Bindung ist deutlich kürzer als die andere [[2.745(3)/2.801(3) Å]. Eine

entsprechende, wenngleich weniger ausgeprägte Unsymmetrie offenbart sich auch in der zuletzt genannten nichtsolvatisierten Struktur [2.770(3)/2.803(3) Å]. Es wurden keine agostischen K···H(C)-Wechselwirkungen mit einem stabilisierenden Einfluss auf den dimeren Ring festgestellt.

4. Strukturen der Diisopropylamide

4.1. LiDA (4)

Lithiumdiisopropylamid, das wichtigste unter den nützlichen Amiden und wohl das gängigste selektive Lithiierungsmittel,^[60] nimmt im Festkörper eine geeignete spezielle Struktur an, was 1991 von Mulvey und Mitarbeitern offenbart wurde.^[61] **4** ist kein „einfaches“ Kettenpolymer, sondern es ist helikal angeordnet mit nahezu linearen N-Li-N-Einheiten (durchschnittlich 176.0°) und Helixwindungen, die über die Amid-N-Atome weitergeführt werden (durchschnittliche Li-N-Li-Winkel von 108.9°). Vier Li-N_{DA}-Einheiten bilden die Wiederholungseinheit, und geringfügig kürzere [1.934(5)/1.939(4) Å] und längere Li-N-Bindungen [1.957(5)/1.956(4) Å] alternieren.

Wie im Fall von LiHMDS ist das THF-Solvat von LiDA (**4**·THF)^[62] ein diskretes Li₂N₂-Cyclodimer mit einem Donormolekül, das jedes Alkalimetallatom bis zu einer Gesamtkoordinationszahl von 3 solvatisiert. Der Ring ist annähernd planar [Σ der endocyclischen Bindungswinkel: 359.78°] mit einem Paar geringfügig kürzerer entgegengesetzter Li-N-Bindungen (durchschnittlich 1.979 Å) im Vergleich zu dem anderen (durchschnittlich 2.030 Å). Das TMEDA-Solvat (**4**·TMEDA)^[63] enthält ebenfalls dreifach koordinierte Lithiumkationen, und zwar in einem Motiv von Polymeren aus Dimeren, das dem zuvor für NaHMDS beschriebenen ähnelt. Wie zu erwarten, ist der Li-Donor-Abstand (durchschnittlich 2.163 Å) deutlich größer als in dem THF-Derivat mit Sauerstoffdonor, während die Li-N-Kation-Anion-Abstände deutlich kleiner sind als diese dativen Li-N-Abstände (durchschnittlich 2.017 Å). Wie in Tabelle 4 gezeigt, sind die Parameter des Li₂N₂-Rings in den separaten und den verbundenen Dimeren im Wesentlichen gleich; ein stumpfer Winkel am Li (durchschnittlich 107.0°) wird durch einen spitzen Winkel an dem negativ geladenen Stickstoffzentrum ausgeglichen (durchschnittlich 72.9°).

4.2. NaDA (5)

Derzeit sind keine Molekülstrukturen für nichtsolvatisiertes oder THF-solvatisiertes NaDA in der Literatur beschrieben. Die einzige Struktur in der Cambridge Crystallographic Database von direkter Relevanz für diesen Abschnitt stammt von dem von Andrews et al. beschriebenen TMEDA-Solvat (**5**·TMEDA),^[64] das aus der mittlerweile vertrauten (nichtzentrosymmetrischen) cyclodimeren M₂N₂-Substruktur besteht, mit difunktionellen TMEDA, das jedes Natriumatom auf zweizähnige Weise abdeckt und so eine spirocyclische Struktur ergibt, die aus einem fünf-, vier- und dann fünfgliedrigem Ring mit Natriumatomen an den Knotenpunkten

besteht. Die TMEDA-Moleküle stehen nahezu senkrecht zu dem planaren $(\text{NaN})_2$ -Ring (mit Winkel zwischen der $\text{N}_{\text{TMEDA}}\text{-Na-N}_{\text{TMEDA}}$ -Ebene und der $\text{N}_{\text{DA}}\text{-Na-N}_{\text{DA}}$ -Ebene von 76.7°), was dem Natrium eine verzerrt tetraedrische NaN_4^- -Umgebung verleiht. Das zentrale rhombische Motiv (durchschnittlicher Winkel am Na von 103.41° ; durchschnittlicher Winkel am N von 76.59°) weist im Wesentlichen identische Na-N-Bindungslängen auf [im Bereich von $2.441(2)$ bis $2.453(2)$ Å]. Erwähnenswert ist außerdem die versetzte Anordnung der Methylfinger des Isopropylarms zur Minimierung der sterischen Wechselwirkungen entlang des Rings.

4.3. KDA (6)

Ebenso wie die Natriumverbindung wurde KDA nur im Festkörper als TMEDA-Solvat (**6**·TMEDA) charakterisiert. Wie von Clegg und Mulvey beschrieben, enthält diese Struktur ebenfalls ein zentrales Cyclodimer, bei dem jedes Ende von TMEDA abgedeckt wird, sodass eine verzerrt tetraedrische KN_4^- -Umgebung entsteht.^[65] Der zentrale K_2N_2 -Ring ist planar sowie leicht unsymmetrisch und enthält ein Paar aus längeren [$2.837(2)$ Å] und kürzeren [$2.706(2)$ Å] K-N-Bindungen. Die Verzerrung dieses Rhomboids ist offensichtlich, wenn auch nicht so ausgeprägt wie in der Struktur des Natriumanalogons, mit deutlich größeren Winkeln an den Kalium-[$100.54(5)^\circ$] als an den Diisopropylamido-N-Atomen [$79.46(5)^\circ$]. Dies kann zumindest teilweise der Gegenwart der chelatisierenden TMEDA-Moleküle zugeschrieben werden, da ein ähnlicher K_2N_2 -Ring in $(\text{KHMDs})_2$ (**3**) in Abwesenheit eines beliebigen Donors weniger verzerrt ist. Trotz dieses Unterschieds weist **6**·TMEDA aber einige sekundäre intramolekulare K··H(C)-kontakte im Bereich von 2.816 bis 2.952 Å auf, deren Berücksichtigung eine Gesamtkoordinationszahl von 7 für das Kaliumzentrum ergäbe.

5. Strukturen von 2,2,6,6-Tetramethylpiperididen

5.1. LiTMP (7)

Analog zu LiHMDS und LiDA nimmt auch LiTMP, je nachdem ob nichtsolvatisiert oder von einfachen Lewis-Donorliganden solvatisiert, diverse Strukturen an. Die Forschungsgruppen von Lappert und Atwood zeigten gemeinsam, dass es sich bei der Molekülstruktur von nichtsolvatisiertem LiTMP (**7**) um ein Cyclotetramer handelt.^[66] Dessen zentraler Li_4N_4 -Ring ist im Wesentlichen planar mit koplanaren Li_4^- - sowie N_4 -Ebenen, wobei die Stickstoffatome um weniger als 0.01 Å aus der Li_4 -Ebene herausstehen. Die Bindungswinkel am Li (durchschnittlich 168.5°) und N (101.5°) sind merklich größer als die in den anderen bisher erwähnten cyclischen Lithiumamiden (LiHMDS, **1**), was das größere Ausmaß der Oligomerisierung widerspiegelt. Dem größeren Raumbedarf der TMP-Anionen im Vergleich zu HMDS wurde die Schlüsselrolle bei der Bildung größerer Oligomere zugeschrieben. Mulvey und Robertson bestätigten, dass LiTMP in Gegenwart von THF das schon bekannte Cyclodimer (**7**·THF) bildet, in dem jedes Metallatom durch

ein Donormolekül solvatisiert wird, was insgesamt eine dreifache, verzerrt trigonal-planare Koordination ergibt.^[67] Während diese Motiv denen der THF-Solvate von LiHMDS und LiDA entspricht, steht das zentrale Rhomboid in **7**·THF deutlich schräger (Unterschied von fast 0.08 Å zwischen benachbarten Li-N-Bindungen) als in **1**·THF (identische Li-N-Abstände) oder **4**·THF (Unterschied von annähernd 0.05 Å). Außerdem ist die Li-THF-Koordination die schwächste dieser drei Komplexe (durchschnittlich 1.974 Å im Vergleich zu $1.882(14)$ und 1.963 Å (durchschnittlich) für HMDS beziehungsweise DA), was vermutlich die größere sterische Abschirmung durch den cyclischen sekundären Amidoligand widerspiegelt. Schließlich handelt es sich bei dem TMEDA-Solvat **7**·TMEDA um eines der interessantesten hier präsentierten Strukturmotive, nämlich Willards „offenes Dimer“ (Abbildung 4).^[68]

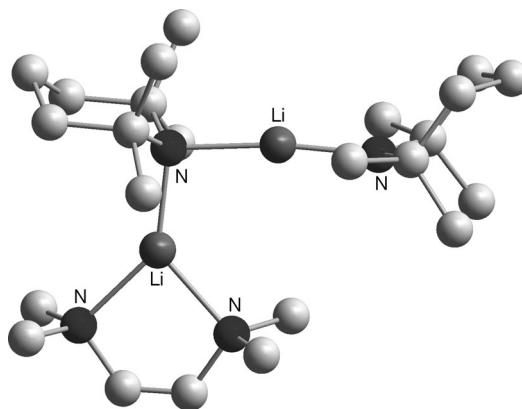


Abbildung 4. Struktur des „offenen Dimers“ von LiTMP: $(\text{TMP})\text{Li}(\mu\text{-TMP})\text{Li}\text{-TMEDA}$.

Wenngleich es sich strenggenommen nicht um ein offenes Dimer handelt (eine korrektere Beschreibung wäre „halbsolvatisierte acyclische Zweikernstruktur“) ist diese Terminologie hilfreich und kam somit bei der Beschreibung von dieser und ähnlichen Anordnungen zur Anwendung (eine alternative Interpretation wäre ein Lithiumlithiat-Kontaktionspaar). Bei dieser offenen Struktur, dem einzigen hier präsentierten solvatisierten mehrkernigen Homometallamid ohne zentralen Azametallacyclus, handelt es sich um ein Mimetikum des vorgeschlagenen Intermediats in der Aldolreaktion zwischen Lithiumamiden und Carbonylsubstraten. Das Ergebnis sind verschiedene Koordinationszahlen für die beiden Lithiumatome (2 und 3) und ein seltener terminaler Amidoligand, der nur eine M-N-Bindung bildet. Befreit von den Einschränkungen durch einen Ring bietet das verbrückende Amid einen Li-N-Li-Winkel von $98.8(2)^\circ$ und einen Bindungswinkel an dem zweifach koordinierten Lithiumzentrum der annähernd linear ist $172.6(3)^\circ$. Es überrascht nicht, dass die drei Lithium-Stickstoff-Bindungen sich deutlich in der Länge unterscheiden, wobei die terminale aufgrund der fehlenden zweiten Wechselwirkung mit einem Metallzentrum die kürzeste ist [$1.885(5)$ Å], weil sich in dieser Bindung die negative Ladung am Stickstoffatom kon-

zentriert. Das verbrückende N-Atom bildet längere Bindungen zu dem Lithiumatom, wobei diejenige zu dem zweifach koordinierten Lithiumatom [2.049(5) Å] länger ist als die zu dem dreifach koordinierten Lithiumatom [1.949(5) Å]. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass das zuerst genannte Lithiumatom an zwei Anionen bindet, wohingegen letzteres nur an eines bindet. Schließlich befinden sich beide TMP-Ringe in der Sesselkonformation, was im Fall des verbrückenden TMP zwei der Methylarme in direkte Nähe zu dem Lithiumatom zwingt und zu kleinsten Li··H(C)-Kontakten von 2.247 und 2.316 Å führt.

5.2. NaTMP (8)

Bei der Molekülstruktur von NaTMP und seinen solvatisierten Derivaten handelt es sich immer um Motive, die bereits zuvor für andere hier beschriebene Amide beobachtet wurden. Lappert und Mulvey identifizierten die nichtsolvatisierte Stammstruktur **8** als ein streng planares Na_3N_3 -Cyclotrimer.^[31] Während es einer Modifikation von NaHMDS (**2**) strukturell ähnelt, weist dieses Trimer eine höhere Symmetrie auf (hexagonale Punktgruppe $P6_3/m$) und hat damit nur zwei verschiedene Na-N-Bindungslängen anstelle von sechs. Das Natriumkumation ist geringfügig in die Richtung eines seiner Amido-Nachbarn geneigt [Na-N-Bindungslängen von 2.307(2) und 2.362(2) Å], und vielleicht überrascht es, dass diese Werte trotz des sperrigeren Amids in **8** geringer sind als der Durchschnittswert in Komplex **2** (2.378 Å). Dies wird teilweise von den kleineren endocyclischen Bindungswinkeln am Na ausgeglichen [143.76(6)° im Vergleich zu durchschnittlich 139.73° in **2**]. Mehrere enge Na···C-Kontakte im Bereich von 3.031(1) bis 3.211(1) Å sind zu beobachten, und es wurde angedeutet, dass diese [und ihre assoziierten Na···H(C)-Wechselwirkungen] teilweise für die Gesamtstabilität der zweifach koordinierten (bezüglich der N-Atome) Natriumzentren verantwortlich waren. Obwohl **8** im Vergleich zu LiTMP (**7**) eine weniger oligomere Ringstruktur annimmt, hat die Zugabe von THF eine ähnliche Deaggregation zur Folge, nämlich ein Cyclodimer, in dem jedes Metallatom durch Monosolvatisierung stabilisiert ist.^[67] Im Unterschied zu der verwandten HMDS-Struktur ist die Länge der Paare paralleler Na-N-Bindungen des Rings deutlich verzerrt mit einem Durchschnittswert von 2.426 Å an der einen Seite und 2.357 Å an der anderen Seite. Dies in Kombination mit den größeren Na-O_{THF}-Abständen (durchschnittlich 2.288 Å) deutet vielleicht darauf hin, dass sogar in einem größeren Na_2N_2 -Ring der Raumbedarf des Anions noch eine wichtige Rolle bei der Ringspannung und somit in der Gesamtstruktur spielt. O'Hara bemerkte vor kurzem, dass das TMEDA-Addukt (**8**·TMEDA) im Festkörper ebenfalls das übliche Motiv eines doppelt solvatisierten Cyclodimers annimmt.^[69] Dessen Na-N-Bindungslängen variieren im Bereich von 2.427(2) bis 2.542(2) Å, wobei die Bindungswinkel innerhalb des Rings stärker einem rechten Winkel ähneln als diejenigen in dem entsprechenden THF-Solvat **8**·THF. Diese kleineren Bindungswinkel am Na (und gleichzeitig größeren Bindungswinkel am N) sind wahrscheinlich eine Folge der steigenden Koordinationszahl am Natrium von

drei (verzerrt trigonal-planar) in **8**·THF zu vier (verzerrt tetraedrisch) in **8**·TMEDA.

5.3. KTMP (9)

Analog dem Mangel an Beispielen für KDA ist bisher nur eine einzeln solvatisierte Struktur von KTMP (**9**·TMEDA) beschrieben worden.^[69] Diese ist isostrukturell mit seinem leichteren Kongener **8**·TMEDA und weist trotz größerer Metall-Stickstoff-Bindungslängen ähnliche Winkel im M_2N_2 -Ring auf. Die Bindungslängen im K_2N_2 -Ring sind unterschiedlich und liegen zwischen 2.744(2) und 2.836(2) Å. Gleichermaßen variiert das zweizähnige TMEDA in Bezug auf die Nähe des Lewis-Donor-Stickstoffatom zum K, wobei der geringste Abstand 2.882(2) Å und der größte 3.039(2) Å beträgt, eine Schwankung von mehr als 0.15 Å. Der zentrale Ring weist starke Ähnlichkeiten mit dem der Natriumverbindung **8**·TMEDA auf, wobei die durchschnittlichen endocyclischen Bindungswinkel an den Stickstoff- und Metallatomen um weniger als 1° voneinander abweichen. Der prinzipielle Unterschied liegt in den Metall-Stickstoff-Bindungslängen, die in dem Kaliumkomplex durchschnittlich 0.322 Å länger sind.

6. Heterometallderivate

Die nützlichen Alkalimetallamide zählen zu den am häufigsten eingesetzten Komponenten von Heterometall-Cokomplexen, die im Laufe des letzten Jahrzehnts populär gemacht wurden. Insgesamt können diese als alkalimetall-vermittelte Metallierungsreagentien betrachtet werden.^[33] Tatsächlich fällt die Mehrheit der veröffentlichten Kristallstrukturen mit einem AM-NR₂-Fragment in eine dieser Kategorien oder in die verwandte Kategorie inverser Heterometall-Kronenether. Weitaus weniger ist über gemischte Alkalimetall-Alkalimetall-Komplexe bekannt, trotz der verstärkten Fähigkeit solcher Basen für Deprotonierungen. Dies wurde bereits vor mehr als 50 Jahren von Wittig erkannt, der die erhöhte Reaktivität eines 1:1-Gemisches aus Phenylnatrium und Phenyllithium im Vergleich zu den Homometallderivaten beschrieb.^[70] In der Tat enthält eines der bekanntesten und leistungsfähigsten Metallierungsreagentien, die Lochmann-Schlosser-Superbase (LiCKOR),^[18] sowohl Lithium als auch Kalium, wenn auch in einem heteroleptischen *n*Bu-tBuO-Komplex, dessen exakte Molekülstruktur bis heute schwer nachvollziehbar bleibt. Boche beschrieb die Struktur des verwandten *n*BuLi-tBuOLi-Komplexes als Tetramer ($\text{Li}_8\text{nBu}_4\text{OtBu}_4$).^[71] Dieser Teil der Heteroalkalimetallchemie erhält derzeit dank der Arbeit von O'Shea und Mitarbeitern wieder erhöhte Aufmerksamkeit, die eine veränderte Selektivität in Deprotonierungen substituierter benzylischer Substrate unter Verwendung der LiTMP-KOrBu-Kombination feststellten („LiNK“-Chemie).^[72] Diese Selektivität beruht auf der Anwendung eines der nützlichen Amide (Abbildung 5).^[73]

Der folgende Abschnitt fasst kurz diejenigen Heteroalkalimetallamide zusammen, die kristallographisch und in

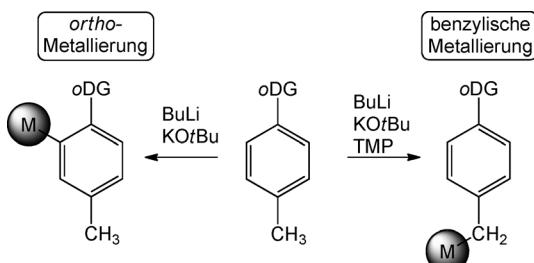


Abbildung 5. Selektivität der Deprotionierung unter Verwendung einer Heteroalkalimetallbase in Gegenwart und Abwesenheit von TMP (oDG = *ortho*-dirigierende Gruppe).

Lösung charakterisiert wurden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt und die entsprechenden Bindungsparameter in Tabelle 6.

6.1. HMDS-Basen (Li/Na : 10, Li/K : 11, Na/K : 12)

Diese Heteroalkalimetallamide wurden erstmals in den frühen 1990er Jahren von Williard beschrieben, der über drei isostrukturelle Komplexe der allgemeinen Formel $\text{THF}\cdot\text{M}^1(\mu\text{-HMDS})_2\text{M}^2\cdot2\text{THF}$ berichtete, wobei M^1 das leichtere der beiden Alkalimetalle in den Kombinationen Li/Na (**10**·THF), Li/K (**11**·THF) und Na/K (**12**·THF) ist.^[56] Das grundlegende Strukturmotiv dieser Komplexserie kombiniert ein dreifach und ein vierfach koordiniertes Metallzentrum innerhalb eines verzerrten zentralen $\text{M}^1\text{M}^2\text{N}_2$ -Rings. Die strukturellen Konsequenzen dieses Übergangs von Homometall- zu Heterometallkomplexen sind in Abbildung 6 zusammengefasst. Im

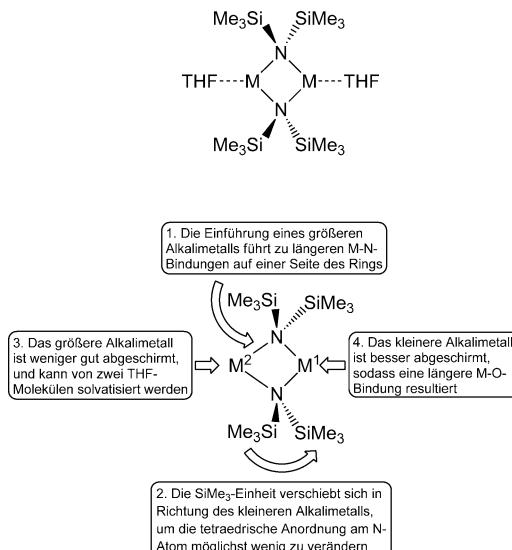


Abbildung 6. Strukturverzerrung beim Übergang von einem Homometall- (oben) zu einem Heterometall-HMDS-Komplex (unten).

Speziellen ist der Ring stark verzerrt mit einer $\text{M}^1\text{-O}$ -Bindung, die länger ist als in der Homometallspezies.

In einer Toluollösung in Gegenwart von vier Äquivalenten an THF bei -80°C scheint **11** zu der THF-solvatisierten Heterometallspezies sowie den beiden Homometallderivaten zu äquilibrieren.^[74] Sobald allerdings TMEDA zugefügt wurde, konnten nur Homometallspezies entdeckt werden. Die Zugabe von THF zu diesen TMEDA-solvatisierten Homometallspezies sorgte für die Wiederentstehung von Resonanzen, die mit den THF-solvatisierten Homo- und Heterometallkomplexen.

Tabelle 5: Graphische Darstellung kristallographisch charakterisierter nützlicher Heteroalkalimetallamide.

	Li/Na			Li/K			Na/K		
	Kein Donor	THF	TMEDA	Kein Donor	THF	TMEDA	Kein Donor	THF	TMEDA
HMDS	-		-			-	-	-	-
DA	-	-	-	-	-		-	-	-
TMP		-		-	-		-	-	-

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungsparameter kristallographisch charakterisierter nützlicher Heteroalkalimetallamide.

		Li/Na		Li/K		Na/K		
		Kein Donor		THF		TMEDA		
		Kein Donor	THF	TMEDA	Kein Donor	THF	TMEDA	
HMDS	M		Li	Na		Li	K	
	Koordinationszahl M		3	4		2	2	
	M-N [Å]		2.024(6)	2.509(4)		1.9348(11)	2.8612(11)	
	M-D [Å]		1.964(9)	2.433(3)		-	1.926(9)	
	N-M-N [°]		116.59 ^[a]	86.69 ^[a]		176.4(3)	180.0	119.55 ^[a]
	M-N-M [°]		78.36 ^[a]			107.80(9)		77.54 ^[a]
DA	M							
	Koordinationszahl M							
	M-N [Å]							
	M-D [Å]							
	N-M-N [°]							
	M-N-M [°]							
TMP	M	[b]				Li	K	
	Koordinationszahl M					2	4	
	M-N [Å]					1.912(3)	2.869(1)	
	M-D [Å]					1.972(3)		
	N-M-N [°]					-	2.907(1)	
	M-N-M [°]					161.9(2)	107.30(4)	

[a] In der Originalpublikation wurden keine Werte genannt; die Werte wurden aus einer kristallographischen Datenbank ohne abgeschätzte Standardabweichung (esds) entnommen. [b] Keine Werte angegeben, da fehlgeordnet.

metallspezies übereinstimmten. Dies belegt, dass in diesem Fall die Alkalimetalle eine THF-Solvatation gegenüber einer TMEDA-Solvatation bevorzugen, wenn beide angeboten werden.

Anschließend deckten Henderson und Mitarbeiter die Struktur von nichtsolvatisiertem Li/K-HMDS (**11**) auf: **11** besteht aus einem eindimensionalen Kettenpolymer mit alternierenden Lithium- und Kaliumatomen^[75] (beide mit der Koordinationszahl 2), was für alle hier diskutierten Alkalimetallamide typisch ist. Die Metallatome befinden sich in ähnlichen Umgebungen, wobei die Umgebung des Kaliumatoms, durch kristallographische Symmetrie erzwungen, streng linear ist, während diejenige des Lithiumatoms etwas aus der Linearität abweicht [N-Li-N, 164.4(3) $^{\circ}$]. Diese Werte heben sich von dem N-M-N-Winkel des anderen diskutierten HMDS-Kettenpolymers ab (für dieses, NaHMDS, beträgt der entsprechende Winkel 150.2(1) $^{\circ}$). Die Metall-Stickstoff-Bindungslängen sprechen überstimmend dafür, dass keine Fehlordinnungen des Metalls vorhanden sind [Li-N, 1.9348(11) Å; K-N, 2.8612(11) Å]. Für dieses Mischmetallpolymer wurde keine NMR-spektroskopische oder andere Charakterisierung in Lösung beschrieben.

6.2. DA-Basen (Li/K: 13)

Bisher wurde nur ein einziger Heteroalkalimetallkomplex von Diisopropylamid beschrieben, nämlich eine cyclische Spezies, in der Lithium und Kalium im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 kombiniert vorliegen und TMEDA das größere Kaliumzentrum solvatisiert (**13**·TMEDA).^[76] Dieser Komplex hat ein verzerrt tetraedrisch umgebenes Kaliumzentrum und zweifach koordinierte Lithiumatome in nahezu linearer Umgebung [N-Li-N: 161.9(2) $^{\circ}$], wobei möglicherweise der Ring für die leichte Abweichung von der Linearität sorgt, da der entsprechende Bindungswinkel in dem Homometallpo-

lymer LiDA(**4**) durchschnittlich 176.0 $^{\circ}$ beträgt. Das Verhalten von **13**·TMEDA in Lösung wurde mit 1 H- und 7 Li-NMR-Spektroskopie in unpolarem Cyclohexan untersucht, was darauf hindeutet, dass der Komplex auch in einem solchen Medium als dreikernige Spezies vorliegt (anders als sein TMP-Kongener **15**·TMEDA, siehe Abschnitt 6.3), obwohl DOSY-NMR-Untersuchungen mit einer raschen Koordination/Dekordination des zweizähnigen Donors übereinstimmen.

6.3. TMP-Basen (Li/Na: 14, Li/K: 15, Na/K: 16)

Eine bemerkenswerte Serie aus sieben TMP-Heteroalkalimetallkomplexen wurde vor kurzem von Mulvey und Robertson eingeführt.^[77] Der TMEDA-solvatisierte Li/Na-Komplex (**14**·TMEDA) offenbarte einen Li-Na-N-Ring mit einem einzelnen Molekül an TMEDA, das auf zweizähnige Weise an das schwerere Alkalimetallatom bindet, und einem Lithiumatom, das in einer gespannten zweifach koordinierten Umgebung vorlag [N-Li-N: 132.5(4) $^{\circ}$]. Das Verhalten in Lösung von **14**·TMEDA konnte nicht ausreichend untersucht werden, da das TMEDA rasch vollständig dekoordiniert, woraufhin der resultierende lösungsmittelfreie Stammkomplex **14** aus der Lösung als Kettenpolymer mit alternierenden Lithium- und Natriumatomen ausfällt. Hierbei handelt es unseres Wissens um das einzige strukturell charakterisierte Li-Na-Kettenpolymer. Obwohl die Alkalimetallatome in diesem Polymer durchgehend fehlgeordnet waren, war die Mischmetallkonstitution angesichts der bereits von Homometallverbindungen bekannten Möglichkeiten, als Cyclotetramer (**7**) im Fall von Lithium beziehungsweise Cyclotrimer (**8**) im Fall von Natrium vorzuliegen (siehe Abschnitt 5), eindeutig. Beim Ersatz von TMEDA mit dem größeren dreizähnigen Donor *N,N,N',N"-Pentamethyl-diethylenetriamin* (PMDETA) spiegelt der resultierende

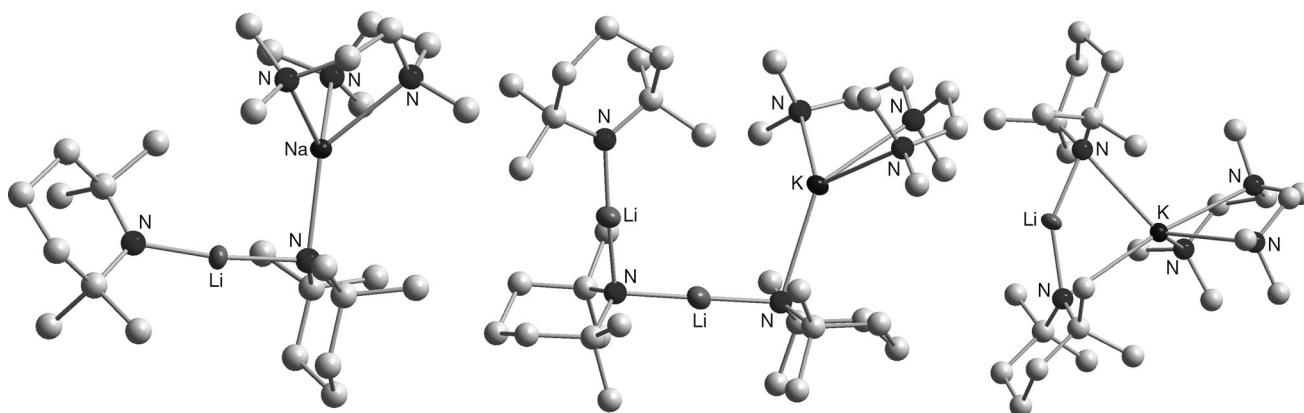


Abbildung 7. Molekülstrukturen der durch PMDETA solvatisierten Heteroalkalimetall-TMP-Spezies **14**·PMDETA (links), **15a**·PMDETA (Mitte) und **15b**·PMDETA (rechts).

Komplex (**14**·PMDETA; Abbildung 7) hinsichtlich der Konstitution das TMEDA-Derivat wider, und zwar mit einer zweikernigen Li-Na-Zusammensetzung. Die zusätzliche Lewis-Donorkoordination hatte allerdings den Effekt, dass der viergliedrige Ring zu einer „offenen“ acyclischen Struktur geöffnet wurde, die an den Lithiumkomplex **7**·TMEDA von Williard erinnert. Diese Struktur enthält infolgedessen ein verzerrt tetraedrisch umgebenes Natriumatom und ein gewinkelt zweifach koordiniertes Lithiumatom mit einem TMP-Anion, das auf eine „typische“ verbrückende Weise wirkte, während das andere eine eher ungewöhnliche terminale Position besetzt.

Ein sekundärer Effekt der Wechsels des Donorlösungsmittels war eine erhöhte Stabilität der solvatisierten Spezies in Lösung: Da aus Lösungen von **14**·PMDETA erst nach über einer Stunde das polymere unlösliche **14** ausgefallen war, war eine NMR-Untersuchung vereinfacht. Die in Cyclohexan löslichen Kristalle wiesen gemäß ^7Li -NMR-Spektroskopie in Lösung nur eine Spezies auf. Verschiedene TMP-Umgebungen (verbrückend oder terminal) konnten ^1H -NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden.

Beim Austausch von Natrium gegen Kalium wurde ein cyclischer dreikerniger Komplex (**15**·TMEDA) analog dem für DA beobachteten (**13**·TMEDA) nachgewiesen. Der sechsgliedrige Li_2KN_3 -Ring hatte im TMP-Kongener geringfügig längere Bindungen als in der DA-Verbindung, und das TMEDA-Molekül konnte nicht so nahe an das Kaliumatom heranrücken, was auf eine Spannung in dem Molekül hindeutet als Folge der größeren sterischen Hinderung der großen TMP-Anionen. Analog **14** wurde diese Spannung beim Wechsel zu einem dreizähnigen Donor freigesetzt, wodurch ein lithiumreiches „offenes Trimer“ (**15a**·PMDETA) entstand — im Wesentlichen eine U-förmige N-Li-N-Li-N-K-Kette mit einem von PMDETA abgeschirmten terminalen Kaliumatom. Eine Untersuchung der geschlossenen und der offenen dreikernigen Varianten von **15** mit ^7Li -NMR-Spektroskopie zeigte in Kohlenwasserstofflösung die Gegenwart von zwei Spezies, die als eine zweikernige Li-K-Spezies und LiTMP (**7**) im Gleichgewicht mit der dreikernigen Stammverbindung identifiziert wurden [Gleichung (4)]; es wurde vermutet, dass sich die beiden Heterometallspezies überein-

stimmende Resonanzen im ^7Li -NMR-Spektrum teilten, während LiTMP durch einen Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.



Für dieses Umverteilungsgleichgewicht spricht, dass im Zuge der Synthese eines (Li/Na/K)-TMP-Trimetallkomplexes auch ein zweikerniges Derivat (**15b**·PMDETA) identifiziert wurde; dieser Komplex wies einen zentralen, hochgespannten viergliedrigen Li_2KN_3 -Ring auf. PMDETA koordinierte auf eine dreizähnige Weise an das somit fünfach koordinierte Kaliumatom, während das Lithiumatom, wie schon häufig beobachtet, in einer zweifach koordinierten Umgebung vorlag. Interessanterweise wurde dieser Komplex als 9:1-Gemisch mit der analogen Na-K-Verbindung **16**·PMDETA erhalten, die dasselbe Grundmotiv aufweist wie **15b**·PMDETA.

Während die Na-K-Spezies gezielt durch Mischen der Homometallkomponenten im passenden stöchiometrischen Verhältnis synthetisiert werden konnte (aus einem 1:1:1-Gemisch aus NaTMP, KTMP und PMDETA), war das für die Li-K-Spezies nicht möglich; die zuvor erwähnte dreikernige Spezies war ungeachtet des stöchiometrischen Verhältnisses das einzige Produkt. ^7Li -NMR-Untersuchungen deuten darauf hin, dass der zweikernige Li-K-Komplex seine Konstitution in Lösung beibehält, wobei die chemische Verschiebung das zuvor vorgeschlagene mögliche Zusammenfallen der Resonanzen für zwei- und dreikernige Komplexe weiter stützte. Ob all diese TMP-Heterometallkomplexe in Lösung in offener oder geschlossener Form vorliegen, konnte nicht mit NMR-spektroskopischen Verfahren belegt werden.

7. Lösungsverhalten

In diesem Abschnitt werden wir die verschiedenen Aggregationszustände der nützlichen Homoalkalimetallamide in Lösung untersuchen, die anhand verschiedener etablierter und moderner NMR-spektroskopischer Verfahren bestimmt wurden. In der Regel vermeiden wir es, lediglich NMR-

spektroskopische Untersuchungen zu schildern, wenn diese beispielsweise lediglich zur Bestätigung des Amid/Donor-Verhältnisses dienten, und konzentrieren uns auf Analysen, die entweder den Aggregationszustand bestätigen oder den Abbau eines Komplexes zu mehreren individuellen Verbindungen nachweisen.

Das Lösungsverhalten der Alkalimetallamide konzentrierte sich hauptsächlich auf Lithiumsalze, wofür es mehrere Gründe gibt. Am wichtigsten sind die Tatsachen, dass Lithiumsalze gängige Alkalimetallsalze sind, dass sie tendenziell besser löslich sind als ihre schwerere Gegenstücke (insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln) und, dass das Alkalimetall selbst einen NMR-aktiven Kern besitzt (^6Li , ^{7}Li), was eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung dieser Verbindungen bietet. Diese wurde besonders genau von Collum und seinen zahlreichen Mitarbeitern im Laufe der vergangenen mehr als 20 Jahre erforscht, die einen herausragenden Beitrag zu diesem Gebiet lieferten, insbesondere bei der Verwendung isotopenmarkierter Proben (mit ^6Li / ^{15}N) und der Analyse von deren Kopplungen, um wertvolle Informationen zu Aggregationszuständen und ihrer Dynamik in Lösung herauszuarbeiten. Vor kurzem führte Williard die Diffusion Ordered SpectroscopY (DOSY) zur Untersuchung von Alkalimetallspezies ein.^[78] Diese erwies

sich als ein hochinformatives Analyseverfahren für Proben in Lösung, da sie es dem Fachmann ermöglicht, das ungefähre Molekulgewicht abzuleiten, sofern der Probenmischung inerte Standards mit bekanntem Molekulgewicht zugesetzt werden. Die Mühelosigkeit, mit der dieses Verfahren angewendet werden kann, in Kombination mit der Verwendung kostengünstiger nichtangereicherter Proben hat diese Methode auch in unserem Arbeitskreis zum Verfahren der Wahl zur Charakterisierung von Lösungen gemacht.

7.1. HMDS-Basen

Die früheste umfassende NMR-spektroskopische Analyse eines der nützlichen Alkalimetallamide ist nach unserer Kenntnis diejenige von Kimura und Brown aus dem Jahr 1971. Im Rahmen der Untersuchung verschiedener Temperaturen und Konzentrationen an LiHMDS in Kohlenwasserstoffen oder Ethern (THF) gelang es ihnen, im ersten Fall ein Dimer-Tetramer-Gleichgewicht zu identifizieren und im zuletzt genannten Fall ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht.^[79] In einer THF-Lösung ist das Monomer die überwiegende Spezies, wenngleich der relative Anteil an Dimer sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigender Konzentration wächst. In einem aromatischen Lösungsmittel (Toluol) wurde nur das Cyclodimer nachgewiesen. Bei der Zugabe von THF (0.3 Äquivalente) zu einer Pentanlösung von isomerenangereichertem LiHMDS wurde ein Resonanzpaar im ^6Li -Spektrum und eine einzige Umgebung im ^{15}N -Spektrum beob-

achtet, was mit einem einfach solvatisierten Dimer entsprechend der von Bochmann aufgedeckten Struktur übereinstimmt (siehe Abschnitt 3.2).^[80] Mit 0.7 Äquivalenten THF kam zu diesen Resonanzen ein zusätzlicher Signalsatz hinzu, was damit übereinstimmte, dass nun auch ein doppelt solvatisiertes Dimer vorhanden war, welches die einzige beobachtbare Spezies ist, sobald mehr als 1.0 Äquivalente eingesetzt wurden.^[81] Bei noch höheren THF-Konzentrationen wurden neue Resonanzen ersichtlich, die einer stark solvatisierten monomeren Spezies entsprachen. Lucht und Collum schlossen daraus, dass diese einkernige Spezies entweder drei oder möglicherweise sogar vier das Lithiumzentrum solvatisierende THF-Moleküle enthält (Abbildung 8).

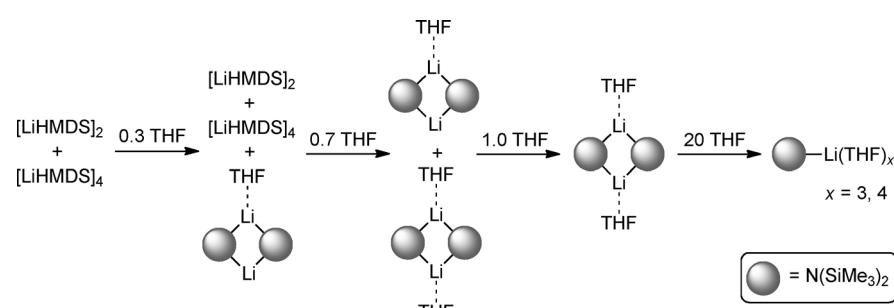


Abbildung 8. Von der THF-Menge abhängige Aggregation und Solvatation von LiHMDS in einer Pentanlösung.

Bei einer Erhöhung des sterischen Befrachtung in Nachbarschaft zu dem Lewis-basischen Sauerstoffatom der THF-Grundstruktur wurde festgestellt, dass das Monomer/Dimer-Verhältnis sich deutlich änderte (Abbildung 9). Mit nicht-substituiertem THF betrug dieses 1:3, aber beim Wechsel zu 2,2-Dimethyltetrahydrofuran änderte sich dieses zu 35:1. Das

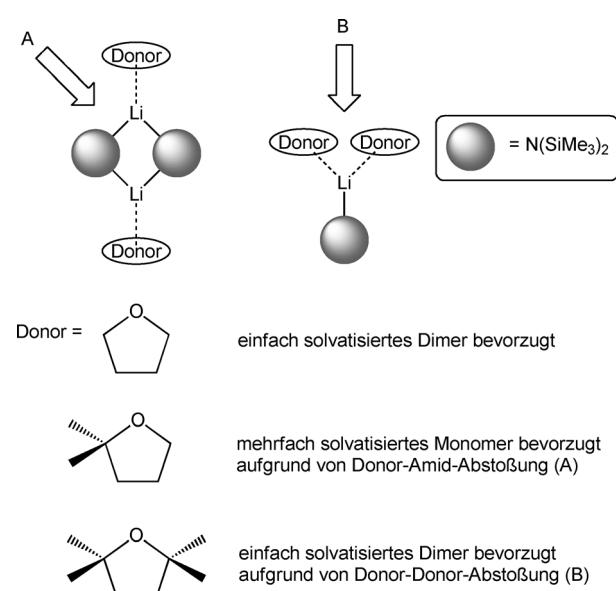


Abbildung 9. Effekt der Donorsubstitution und des Raumbedarfs auf das Monomer-Dimer-Gleichgewicht von LiHMDS.

sogar noch höher substituierte und sterisch gehinderte 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran sorgte dafür, dass wieder das Dimer zur vorrangigen Spezies wurde. Dieses Muster wurde erklärt durch eine Konkurrenz der Wechselwirkungen zwischen dem Donorlösungsmittel mit dem Amid im Dimer, welche die Monomerisierungen erzwingen, mit den Donorlösungsmittel-Donorlösungsmittel-Wechselwirkungen im Monomer.

Bei der Zugabe von 0.5 Äquivalenten an difunktionellem TMEDA zu einer LiHMDS-Lösung in Toluol wurden zwei unterschiedliche Spezies ersichtlich, nämlich solvatisiertes Monomer und nichtsolvatisiertes Dimer. Bei einer Erhöhung der TMEDA-Menge auf 1.0 Äquivalente wurde nur das solvatisierte Monomer beobachtet.^[82]

7.2. DA-Basen

Anhand von Li-¹⁵N-Doppelmarkierungsexperimenten konnten Collum und Mitarbeiter zeigen, dass LiDA in unpolarer nichtkoordinierender Hexanlösung in mehreren oligomeren Formen vorkommt, wobei zwischen drei und fünf verschiedener Oligomere vorhanden sind, denen ein cyclisches Dimer, ein cyclisches Trimer und höhere cyclische Oligomere zugeordnet wurden.^[14] Beim Wechsel zu einer Lösung in THF ergab die invers-detektierte Homokern-¹⁵N-Nullquanten-NMR-Spektroskopie Daten, die mit einem cyclischen Dimer als vorherrschende Spezies in Lösung übereinstimmten und keinen Nachweis für monomere Spezies.^[83] Dies bildet einen Gegensatz zu Seebachs früheren kryoskopischen Messungen, die auf ein Gleichgewicht aus Monomer und Dimer hindeuteten, in dem das Monomer bevorzugt ist.^[84] Rutherford und Collum gelang bei der Untersuchung von LiDA in Pentan/Toluol in Gegenwart substochiometrischer Mengen an THF außerdem die Identifizierung eines Gemisches aus einfach und doppelt solvatisierten Cyclodimeren sowie einfach und doppelt solvatisierten Cyclotrimeren.^[85] Die trimeren Spezies bildeten die Nebenkomponenten in Lösung, und sobald die Konzentration an THF 1.0 Äquivalent übersteigt wurde nur doppelt solvatisiertes Dimer nachgewiesen.^[86] ¹³C-INEPT-DOSY-NMR-Spektroskopie von kommerziell erhältlichem LiDA·THF unterstützt die Zusammensetzung als doppelt solvatisiertes Dimer in Toluollösung.^[87]

⁶Li- und ¹⁵N-NMR-spektroskopische Untersuchungen von isotopenmarkiertem LiDA in TMEDA deuten darauf hin, dass das Lithiumamid als cyclisches Dimer vorliegt, wobei jedes Metallzentrum ein η^1 -koordiniertes TMEDA trägt und somit eine Gesamtkoordinationszahl von 3 aufweist; der difunktionelle Donor liegt also nicht in der gängigeren η^2 -Koordination vor.^[63] Interessanterweise wurde mit nur einem Äquivalent an TMEDA (in unpolarer Hexanlösung) bei -100°C eine Bindung an das TMEDA bevorzugt, wohingegen bei 20°C nichtsolvatisiertes LiDA das begünstigte Produkt ist. Darüber hinaus zeigte die konkurrierende Solvatisierung durch äquimolare Mengen an THF und TMEDA für LiDA in Hexan eine klare Bevorzugung des einzähnigen THF (siehe Abbildung 10 für eine Zusammenfassung der Strukturen in Lösung).

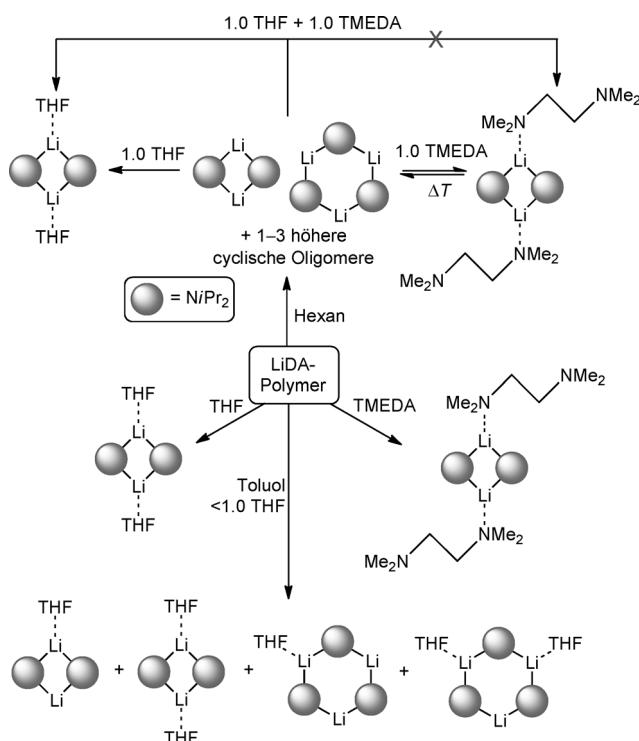


Abbildung 10. Strukturen von LiDA in verschiedenen Lösungsmitteln in Gegenwart oder Abwesenheit stöchiometrischer Mengen eines Lewis-Donors.

7.3. TMP-Basen

Pantanlösungen von nichtsolvatisiertem LiTMP zeichnen sich durch ⁶Li- und ¹⁵N-NMR-Spektren aus, die mit einem Paar an cyclischen Oligomeren übereinstimmten, wobei die überwiegende Spezies den höheren Oligomerisationsgrad der beiden aufwies.^[5b] Ein Homokern-Nullquanten-NMR-Spektrum bestätigte, dass beide Oligomere größer waren als einfache Cyclodimere. Unter der Annahme, dass es sich bei diesen Oligomeren um ein Cyclotrimer und ein Cyclotetramer handelt, mutmaßte Collum, dass es insgesamt zwei bzw. vier mögliche Strukturen in Lösung gibt, abhängig von der Symmetrie der TMP-Sesselkonformation (siehe Abbildung 11 für verschiedene mögliche Konformationen). Angesichts der Tatsache, dass die Umwandlung von einer Sesselkonformation in die andere ihre Untersuchungen erschweren könnte, wendeten sie sich dem eng verwandten, aber zusätzlich substituierten 2,2,4,6,6-Pentamethylpiperidin (PMP) zu, das keiner so einfachen Ringumwandlung unterliegen sollte. Dies ermöglichte es ihnen, durch ⁶Li-¹⁵N-NMR-Korrelationsspektroskopie eines der beiden Cyclotrimere und alle vier cyclischen Tetramere in der Lösung zu identifizieren, wobei die Tetramere in nahezu gleichen Anteilen vorlagen. Nullquanten-NMR-Spektroskopie an LiTMP in Benzol ergab ein Kopplungsmuster, das mit einem cyclischen Oligomer größer als einem Dimer übereinstimmte, wenn gleich nicht endgültig bestimmt werden konnte, ob es sich hierbei um ein Cyclotrimer oder ein Cyclotetramer handelte (welches mit der Festkörperstruktur übereinstimmte).^[83a] Beim Wechsel zu einer Lösung in THF wurde von Renaud

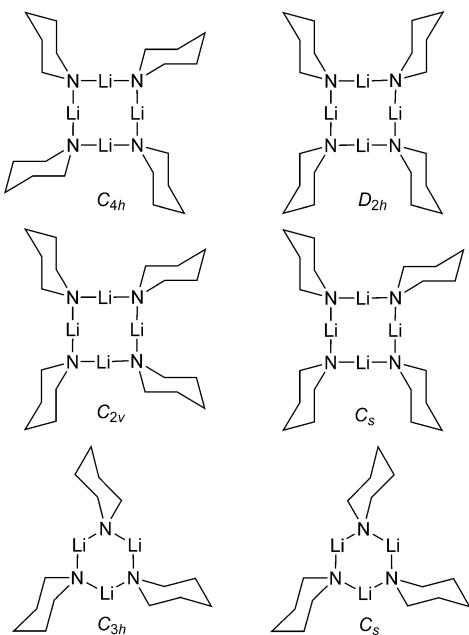


Abbildung 11. Vorgeschlagene isomere Formen von LiTMP-Cyclotetrameren und -Cyclotrimeren. Die Methylgruppen der Piperidinringe wurden der Übersicht halber weggelassen.

und Fox auf der Grundlage von ^7Li -NMR-Spektroskopie ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht vorgeschlagen, wobei mit steigender Konzentration das Dimer bevorzugt wird.^[88] Collum und Mitarbeiter bestätigten mithilfe von Nullquanten-NMR-Spektroskopie, dass es sich bei der cyclischen Spezies tatsächlich um ein Dimer handelt.

Während die Mehrheit der Untersuchungen an LiTMP in Lösung entweder vollständig ohne Donor durchgeführt wurden (das heißt in unpolaren Lösungsmitteln) oder mit einem großen Überschuss an Donor (das heißt in reinem Donor), wurde Lösungen mit stöchiometrischen Mengen an Donor deutlich weniger Aufmerksamkeit gewidmet. Collum und Mitarbeiter untersuchten jedoch den Effekt der Zugabe verschiedener Mengen an TMEDA zu einer Lösung von LiPMP in Toluol/Pentan (2:1).^[5c] Sie erhielten in Gegenwart von 0.75 Äquivalenten des difunktionellen Donors ein Gemisch aus offenem Dimer und solvatisiertem Monomer (ohne nichtsolvatisiertes Cyclooligomer) und beobachteten mit mehr als 10 Äquivalenten an TMEDA als einzige Spezies das Monomer.

Mulvey und Mitarbeiter untersuchten anhand von Kris- tallen ihrer THF-solvatisierten LiTMP- und NaTMP-Cyclo- dimere in Cyclohexan die Aggregation mit einer konkreten stöchiometrischen Donormenge (in diesem Fall ein Molekül THF pro Metallzentrum).^[67] Über eine Kombination aus ^7Li - und DOSY-NMR-Spektroskopie wurde eine konzentrationsabhängige Disproportionierung von LiTMP zu einem solvatisierten Cyclodimer und nichtsolvatisierten größeren Cyclooligomeren zusammen mit einer geringen Menge an solvatisiertem Monomer beobachtet. Dieses Ergebnis stand im Gegensatz zu dem Lösungsverhalten von NaTMP in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an THF, das seine Cyclo- dimerstruktur in einem derart unpolaren Medium beizu-

behalten scheint. Sicherlich ist sowohl aus den Festkörper- untersuchungen als auch aus Untersuchungen an Lösungen von LiTMP ersichtlich, dass der Raumbedarf und die flexible Sesselkonformation des Amids in Kombination mit der relativ kurzen Li-N-Bindung zu einer facettenreichen Chemie führen.

8. Ausblick

Die nützlichen Alkalimetallamide stehen seit mehreren Jahrzehnten im Dienst von Synthesechemikern, trotz ihres fortgeschrittenen Alters machen sie jedoch keine Anstalten, sich in den Ruhestand zu begeben. Forscher, die den doppelten Vorteil der hohen Basizität und der geringen Nukleophilie zu schätzen wissen, werden sich oft als erste Option diesen Amiden zuwenden, wenn sie eine anspruchsvolle selektive Deprotonierung durchführen sollen. Beim Durchblättern einer aktuellen Ausgabe einer beliebigen Zeitschrift, die sich mit Entwicklungen in der Synthese beschäftigt, wird man sehen, dass insbesondere Lithiumamide immer wieder zu diesem Zweck eingesetzt wurden. Die Grenzen dieser Reagentien sind wohlbekannt. Abgesehen von ihrer Empfindlichkeit gegen Luft und Feuchtigkeit, die die Achillesferse jeder polaren Organometallverbindung ist, können diese Reagentien empfindliche funktionelle Gruppen und Lösungsmittel angreifen und wenig stabile metalloaromatische Intermediate erzeugen, und ihr Einsatz erfordert oftmals tiefe Temperaturen, um Zersetzungreaktionen zu vermeiden. Keine dieser Einschränkungen hält aber Chemiker davon ab, Reaktionen im Labormaßstab unter Verwendung der nützlichen Amide durchzuführen. Dies der Grund dafür ist, dass ihre Popularität stetig zunahm, obwohl sie für industrielle Prozesse im großen Maßstab offensichtlich problematisch wären. Solche Einschränkungen werden mittlerweile jedoch durch das neue Aufkommen von Mehrkomponenten-Metallierungsmitteln überwunden (an anderer Stelle als „avant-garde metallators“ bezeichnet^[11b]). Bei der Betrachtung der Formeln der am besten bekannten dieser jüngeren Konkurrenten [beispielsweise $(\text{TMP})\text{MgCl}\cdot\text{LiCl}$,^[89] $\text{Li}(\text{TMP})\cdot(i\text{Bu})\text{Zn}(i\text{Bu})$,^[90] TMEDA·Na(TMP)(*i*Bu)Zn(*i*Bu),^[91] TMEDA·Na(TMP)(*n*Bu)Mg(TMP),^[92] $\text{LiCd}(\text{TMP})_3$,^[93]] fällt auf, dass sie alle einen Alkalimetall- und einen TMP-Be- standteil enthalten und somit als Ableger der TMP-Amide angesehen werden können. Ein wichtiger Vorteil dieser Mehrkomponenten-Metallatoren ist, dass oftmals das Vorhandensein eines „weicheren“ Metalls (insbesondere Zink) in dem deprotonierten organischen Substrat ihren direkten Einsatz zur Bindungsbildung in Tandemprozessen vereinfachen kann, zum Beispiel durch Negishi-Kreuzkupplungen.^[94] Für gewöhnlich ist es nicht möglich, dies mit den nützlichen Amiden in einem Einkomponentensystem zu erreichen, da deren harte metallierte organische Substrate vor ihrem Einsatz in solchen auf Übergangsmetallen basierenden Methoden ausnahmslos eine Transmetallierung mit einem Zinkhalogenidsalz erfordern. Die großen Herausforderungen von Metallierungsprozessen bleiben auch heute mit den Mehrkomponenten-Metallatoren dieselben wie seit jeher mit den etablierten Amiden: Es müssen innovative Wege gefunden

werden, um stöchiometrische in katalytische Reaktionen umzuwandeln und um die Prozesse weniger luft- und feuchtigkeitsempfindlich zu machen.^[95] Unterdessen freuen wir uns auf Fortschritte auf dem nahe verwandten, wichtigen Gebiet der Erdalkalimetallderivate, die zurzeit auch im Hinblick auf Anwendungen von mehreren Gruppen weltweit erforscht werden, allen voran denjenigen von Harder,^[96] Hill^[97] und Westerhausen.^[98]

Viele hervorragende Chemiker, deren Namen in den relevanten Literaturzitaten erscheinen, haben zur Entwicklung und Ausarbeitung dieser unschätzbar Reagentien beigetragen. Ihnen allen gilt unsere Hochachtung. Besonders zu erwähnen ist Ron Snaith, ein selbstloser Mentor, der R.E.M.s Interesse für Lithiumamide anregte. Wir danken dem EPSRC, der Royal Society/Wolfson Foundation, der Royal Society of Edinburgh (RSE/BP Trust Fellowship für SDR), der EU, der Nuffield Foundation, AstraZeneca und der University of Strathclyde für die großzügige finanzielle Unterstützung. Insbesondere danken wir auch Dr. Jan Klett für die Erarbeitung des Vortrgebildes und Jenni Garden für die Hilfestellung bei der Recherche der präsentierten historischen Aspekte.

Eingegangen am 4. März 2013

-
- [1] M. Lappert, P. Power, A. Protchenko, A. Seeber, *Metal Amide Chemistry*, Wiley, Chichester, **2009**, S. 7–38.
 - [2] R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3443–3444.
 - [3] Eine Übersicht zu den neuesten Anwendungen dieser Reagenzien: T.-L. Ho, M. Fieser, L. Fieser, J. Smith, *Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, **2011**; siehe auch frühere Ausgaben.
 - [4] Alle Preise wurden aus dem Alfa-Aesar-Katalog 2012 übernommen und gelten für Substanzen „zur Synthese“, die üblicherweise erworben und nach Standardlabormethoden destillativ gereinigt werden (Diisopropylamin 99 + %; 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan 98%; 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin 98 + %).
 - [5] a) P. L. Hall, J. H. Gilchrist, A. T. Harrison, D. J. Fuller, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9575–9585; b) B. L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7949–7950; c) J. F. Remenar, B. L. Lucht, D. Kruglyak, F. E. Romesberg, J. H. Gilchrist, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5748–5754.
 - [6] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209; b) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 339–346.
 - [7] a) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 869–870; b) J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10198–10202.
 - [8] a) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 227–234; b) B. L. Lucht, D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 1035–1042; c) D. B. Collum, A. J. McNeil, A. Ramirez, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3060–3077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3002–3017.
 - [9] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142.
 - [10] Galt am 24. August 2012; F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380–388.
 - [11] a) R. E. Mulvey, *Organometallics* **2006**, *25*, 1060–1075; b) R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 743–755; c) B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9968–9999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794–9824.
 - [12] D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 448–454.
 - [13] A. Siersch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1868**, *148*, 263–265.
 - [14] Collums Arbeitsgruppe nutzte diese Vorschrift zur Synthese von isotopenmarkiertem DA(H) für NMR-Untersuchungen: Y.-J. Kim, M. P. Bernstein, A. S. Galiano-Roth, F. E. Romesberg, P. G. Williard, D. J. Fuller, A. T. Harrison, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4435–4439.
 - [15] M. Hamell, R. Levine, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 162–168.
 - [16] S. Raynolds, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 472–475.
 - [17] a) S. Raucher, G. A. Koolpe, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3794–3796; b) B. Renger, H. Hügel, W. Wykypiel, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2630–2645.
 - [18] a) L. Lochmann, J. Pospíšil, J. Vodňanský, J. Trekoval, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, *30*, 2187–2195; b) M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 9–16.
 - [19] R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1707–1710.
 - [20] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 574.
 - [21] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540–1547.
 - [22] J. Goubeau, J. Jiménez-Barberá, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *303*, 217–226.
 - [23] C. R. Hauser, C. R. Hance, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5846–5848.
 - [24] R. O. Sauer, R. H. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 241–244.
 - [25] A. P. N. Franchimont, H. Friedmann, *Recl. Trav. Chim.* **1905**, *24*, 404–418.
 - [26] F. Canzoneri, G. Spica, *Gazz. Chim. Ital.* **1885**, *15*, 1–4.
 - [27] D. Kampmann, G. Stuhlmüller, R. Simon, F. Cottet, F. Leroux, M. Schlosser, *Synthesis* **2005**, 1028–1029.
 - [28] C. L. Kissel, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2060–2063.
 - [29] M. W. Rathke, R. Kow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6854–6856.
 - [30] H. Ahlbrecht, G. Schneider, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4729–4741.
 - [31] B. Gehrhus, P. H. Hitchcock, A. R. Kennedy, M. F. Lappert, R. E. Mulvey, P. J. A. Rodger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 88–92.
 - [32] P. A. A. Klusener, L. Tip, L. Brandsma, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 2041–2064.
 - [33] R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3876–3899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3802–3824.
 - [34] R. R. Fraser, M. Bresse, T. S. Mansour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 620–621.
 - [35] A. Streitwieser, A. Facchetti, L. Xie, X. Zhang, E. C. Wu, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 985–990.
 - [36] Leitartikel: A. Ramirez, X. Sun, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10326–10336, zit. Lit.
 - [37] W. S. Rees, Jr., O. Just, H. Schumann, R. Weimann, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1001–1004.
 - [38] a) K. J. Fisher, E. C. Alyea, *Polyhedron* **1984**, *3*, 509–512; b) D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, J. A. Parkinson, S. D. Robertson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2700–2707.
 - [39] P. H. Hitchcock, Q.-G. Huang, M. F. Lappert, X.-H. Wei, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3266–3273.
 - [40] a) B. Bernet, A. Vasella, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5491–5494; b) Y.-L. Li, Y.-L. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3875–3876.
 - [41] a) Eine Übersicht zu Oxiranyl- und Aziridinylanionen, von denen viele mithilfe von Lithiumamiden hergestellt wurden: T. Satoh, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3303–3325; b) einige Anwendungen von LiDA: P. S. Kalsi, *Organic Reactions and their Mechanisms*, 2. Aufl., New Age International, New Delhi, **2000**, S. 597–602.
 - [42] X. Xiao, S. Li, X. Yan, X. Liu, R. Xu, D. Bai, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 906–907.
 - [43] A. J. Minnaard, J. B. P. A. Wijnberg, A. de Groot, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7336–7345.
 - [44] D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 398–399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 378–379.
 - [45] R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 229–237.
 - [46] Agostische M···H-Wechselwirkungen, das heißt Wechselwirkungen eines koordinativ ungesättigten Metalls mit einer C-H-

- Bindung, wurden erstmals in den 1940er Jahren beschrieben (A. Burawoy, *Nature* **1945**, *155*, 269; K. S. Pitzer, H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2204–2209). Der Begriff „agostisch“ wurde 1983 von Brookhart und Green in Bezug auf Übergangsmetalle eingeführt (M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395–408). Es gibt einen Unterschied, wenn dieser Begriff in Bezug auf Alkalimetallkomplexe verwendet wird, in denen solche Wechselwirkungen typischerweise eher von elektrostatischer Beschaffenheit sind, während natürlich oxidative Additionen für die Metalle der 1. Gruppe nicht möglich sind.
- [47] Wichtige Veröffentlichungen mit weiteren Details zu agostischen Wechselwirkungen in Alkalimetallkomplexen: K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1418–1431; W. Scherer, V. Herz, C. Hauf, *Struct. Bonding* **2012**, *146*, 159–208.
- [48] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1337–1345.
- [49] K. W. Henderson, A. E. Dorigo, Q.-Y. Liu, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11855–11863.
- [50] R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 101–111.
- [51] J. Knizek, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk, T. Seifert, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1053–1062.
- [52] M. Driess, H. Pritzkow, M. Skipinski, U. Winkler, *Organometallics* **1997**, *16*, 5108–5112.
- [53] M. Karl, G. Seybert, W. Massa, K. Harms, S. Agarwal, R. Maileika, W. Stelter, A. Greiner, W. Heitz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1301–1309.
- [54] Y. Sarazin, S. J. Coles, D. L. Hughes, M. B. Hursthouse, M. Bochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3211–3220.
- [55] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, G. M. Robertson, S. D. Robertson, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2012**, *68*, m1468.
- [56] P. G. Williard, M. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9671–9673.
- [57] P. G. Williard, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 270–272.
- [58] a) G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Organometallics* **2002**, *21*, 5115–5121; b) T. C. Dinadayalane, D. Afanasiev, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7916–7924; c) R. Li, R. E. K. Winter, J. Kramer, G. W. Gokel, *Supramol. Chem.* **2010**, *22*, 73–80; d) M. G. Davidson, D. García-Vivo, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3364–3369; e) A. Torvisco, K. Ruhland-Senge, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12223–12240.
- [59] K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1584–1586.
- [60] Reich und Mitarbeiter haben eine Datenbank mit etwa 500 Totalsynthesen zusammengestellt (<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/syntheses/syntheses.htm>), gemäß der LDA das am häufigsten verwendete Reagens ist. Ein neuer Übersichtsartikel zu seinen hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiet der Lithiumchemie: H. J. Reich, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5471–5491.
- [61] N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8187–8188.
- [62] P. G. Williard, J. M. Salvino, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1–3.
- [63] M. P. Bernstein, F. E. Romesberg, D. J. Fuller, A. T. Harrison, D. B. Collum, Q.-Y. Liu, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5100–5110.
- [64] P. C. Andrews, N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, D. Barr, L. Cowton, A. J. Dawson, B. J. Wakefield, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 85–95.
- [65] W. Clegg, S. Kleditzsch, R. E. Mulvey, P. O'Shaughnessy, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 193–196.
- [66] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304.
- [67] D. R. Armstrong, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6725–6730.
- [68] P. G. Williard, Q.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3380–3381.
- [69] D. R. Armstrong, D. V. Graham, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8025–8034.
- [70] G. Wittig, R. Ludwig, R. Polster, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 294–301.
- [71] M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 334–336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 308–309.
- [72] a) P. Fleming, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1698–1701; b) M. Blangetti, P. Fleming, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2870–2877.
- [73] M. Blangetti, P. Fleming, D. F. O'Shea, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1249–1254.
- [74] M. A. Nichols, D. Waldmüller, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1153–1154.
- [75] J. J. Morris, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, m2477.
- [76] D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3704–3711.
- [77] D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8820–8831.
- [78] D. Li, I. Keresztes, R. Hopson, P. G. Williard, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *42*, 270–280.
- [79] B. Y. Kimura, T. L. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 57–67.
- [80] B. L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *117*, 9863–9874.
- [81] B. L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6009–6010.
- [82] B. L. Lucht, M. P. Bernstein, J. F. Remenar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10707–10718.
- [83] a) J. H. Gilchrist, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 794–795; b) Collum und Hoepker führten außerdem Dichtefunktionalrechnungen zur Deaggregation von durch zwei THF-Liganden solvatisierten LiDA-Dimeren zu einem dreifach solvatisierten Monomer durch, die acht strukturell unterschiedliche Minima ergaben: A. C. Hoepker, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7985–7993.
- [84] W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1972–1988.
- [85] J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 199–202.
- [86] A. S. Galiano-Roth, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6772–6778.
- [87] D. Li, R. Hopson, W. Li, J. Liu, P. G. Williard, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 909–911.
- [88] P. Renaud, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5702–5705.
- [89] a) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024–3027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958–2961; b) D. R. Armstrong, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, J. A. Parkinson, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3253–3256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3185–3188.
- [90] Y. Kondo, M. Shilai, M. Uchiyama, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3539–3540.
- [91] P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, H. R. L. Barley, W. Clegg, S. H. Dale, E. Hevia, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6184–6185.
- [92] E. Hevia, D. J. Gallagher, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, C. Talmard, *Chem. Commun.* **2004**, 2422–2423.
- [93] J.-M. L'Helgoualch, G. Bentabed-Ababsa, F. Chevallier, M. Yonehara, M. Uchiyama, A. Derdour, F. Mongin, *Chem. Commun.* **2008**, 5375–5377.
- [94] a) A. O. King, N. Okukado, E.-I. Negishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 683–684; b) E.-I. Negishi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6870–6897; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738–6764; c) C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150–5174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062–5085.

- [95] a) S. Bernhardt, G. Manolikakes, T. Kunz, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9372–9376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9205–9209; b) C. I. Stathakis, S. Bernhardt, V. Quint, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9563–9567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9428–9432.
- [96] a) R. M. Gauvin, F. Buch, L. Delevoye, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4382; b) D. F.-J. Piesik, P. Haack, S. Harder, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11259–11264.
-
- [97] a) M. Arrowsmith, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4013; b) C. Brinkmann, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. A. Procopiou, S. Reid, *Organometallics* **2012**, *31*, 7287–7297.
- [98] a) C. Glock, H. Görts, M. Westerhausen, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 429; b) F. M. Younis, H. Görts, S. Krieck, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 19–21.