

Synthetische und NMR-spektroskopische Studien an lithiumorganischen Verbindungen

Struktur und Reaktionsverhalten

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Arne Guenther
aus Bonn

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität Siegen

Siegen 2004

Referent: Prof. Dr. H. Günther

Koreferent: Prof. Dr. R. Benn

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 2004

urn:nbn:de:hbz:467-732

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte lithiumorganische Verbindungen synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde mit Hilfe moderner multinuklearer 1D- und 2D-NMR-Messungen die Strukturen der gemischten Aggregate 2-(*R*)-1-(Dimethylamino)ethyl-phenyllithium · *n*-BuLi und 2-(*R*)-1-(Dimethylamino)ethyl-phenyllithium · *n*-BuLi · Et₂O aufgeklärt. Diese Verbindungen wurden sowohl in Lösung als auch mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie im festen Zustand untersucht. Durch Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturuntersuchung konnte die Analogie der Strukturen in Lösung und im Festkörper festgestellt werden.

Weiterhin wurde 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen erstmals direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Neben der erfolgreichen Strukturaufklärung konnte ein neuer, effektiverer Syntheseweg entwickelt werden.

Durch Einsatz der Festkörper-NMR-Spektroskopie konnten erstmalig die festen Produkte der Reaktion von 2-Bromnaphthalin mit Lithium in Diethylether NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass neben dem bereits indirekt nachgewiesenen 2-Lithionaphthalin-Dianion auch das 2-Lithionaphthalin-Radikalanion vorliegt.

Abstract

In the current thesis a number of selected lithiumorganic compounds were synthesized and investigated by NMR spectroscopy. Using multinuclear 1D- and 2D-NMR measurements, the structures of the mixed aggregates 2-(*R*)-1-(Dimethylamino)ethyl-phenyllithium · *n*-BuLi and 2-(*R*)-1-(Dimethylamino)ethyl-phenyllithium · *n*-BuLi · Et₂O were elucidated. These compounds were investigated both by solution and solid state NMR spectroscopy. In comparison with the results of the X-ray structure analysis, the analogy between the solution and solid state structure could be stated.

Furthermore 2-Lithio-1,6-methano[10]annulene was directly investigated by NMR for the first time. In addition to the successful structure elucidation a new, more effective synthesis for this compound was developed.

By using solid state NMR the solid products of the reaction of 2-bromonaphthalin with lithium in diethylether were identified by NMR spectroscopy for the first time. It could be shown that the radical anion of 2-lithionaphthaline exists beside the formerly indirectly detected 2-lithionaphthaline dianion.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1998 bis Juni 2004 an der Universität Siegen im Fachbereich 8 - Organische Chemie II - unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Günther angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Günther danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, die vielfältigen Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung sowie für die finanzielle Unterstützung.

Mein Dank gilt allen Kollegen der Organischen Chemie für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere Frau Dr. A. Elsagir, Frau Dr. H. Hausmann, Herrn Dr. R. He, Herrn Dr. S. Jost, Herrn Dr. M. Kühnen, Herrn Dr. A. Pepels und Herrn Dipl.-Chem. C. Reimer danke ich für deren stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dipl.-Chem. C. Reimer und Herrn Dr. S. Jost danke ich für die technische Unterstützung an den NMR-Geräten.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Klaus Bergander, Universität Münster, sowie Frau Prof. Dr. Ruth M. Gschwind, früher Universität Marburg, jetzt Universität Bonn, für die gewährte Messzeit an den jeweiligen NMR-Spektrometern und die freundliche und hilfreiche Unterstützung.

Für Korrekturarbeiten und sehr viele hilfreiche Diskussionen möchte ich mich bei Frau Dr. H. Hausmann, Herrn Dr. D. Hüls und Herrn Dr. S. Jost bedanken.

Frau Dr. V. Buchholz danke ich für viele interessante und aufbauende Gespräche, die in hohem Maße zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein herzliches Dankeschön für viele Motivationsschübe, die die Fertigstellung dieser Arbeit beschleunigt haben, gilt meinen Kollegen in der Chemielaboranten-Ausbildung der Aus- und Weiterbildung, Schering AG, Berlin.

Herzlicher Dank gilt meinen Eltern für die langjährige Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie	1
1.2	Lithiumorganische Verbindungen und ihre Strukturaufklärung	3
2	Untersuchung der Struktur des gemischten Aggregats 1	6
2.1	Zielsetzung	6
2.2	Synthese des gemischten Aggregats 1	7
2.3	Kristallstruktur des gemischten Aggregats 1	10
2.4	Untersuchungen zur Lösungsstruktur von 1	12
2.4.1	¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchungen	12
2.4.1.1	Zuordnung der ¹ H-NMR-chemischen Verschiebungen	12
2.4.1.2	Homonukleare Kern-Overhauser-Experimente	14
2.4.2	¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen	19
2.4.2.1	Zuordnung der ¹³ C-chemischen Verschiebungen	19
2.4.2.2	¹ J(¹³ C, ¹ H)-Kopplungen	21
2.4.2.3	¹ J(¹³ C, ⁶ Li)-Kopplungen	21
2.4.3	⁶ Li-NMR-spektroskopische Untersuchungen	27
2.4.3.1	Zuordnung der ⁶ Li-chemischen Verschiebungen	27
2.4.3.2	Heteronukleare ⁶ Li, ¹ H-Kern-Overhauser-Experimente	27
2.4.4	¹⁵ N-NMR-spektroskopische Untersuchungen	30
2.5	Multinukleare Studien zur Aggregatdynamik	32
2.5.1	Temperaturabhängigkeit des ⁶ Li-NMR-Spektrums	32
2.5.2	Temperaturabhängigkeit des ¹ H-NMR-Spektrums	36
2.5.3	Temperaturabhängigkeit des ¹³ C-NMR-Spektrums	39
2.6	Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1	41

3	Untersuchung der Struktur des gemischten Aggregats 8	48
3.1	Zielsetzung	48
3.2	Synthese und Kristallstruktur des gemischten Aggregats 8	49
3.3	Untersuchungen zur Lösungsstruktur von 8	51
3.3.1	¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchungen	51
3.3.2	¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen	53
3.3.3	⁶ Li-NMR-spektroskopische Untersuchungen	55
3.3.4	¹⁵ N-NMR-spektroskopische Untersuchungen	58
3.4	Multinukleare Studien zur Aggregatdynamik	59
3.4.1	Temperaturabhängigkeit des ⁶ Li-Spektrums	59
3.4.2	Temperaturabhängigkeit des ¹ H-Spektrums	60
3.4.3	Temperaturabhängigkeit des ¹³ C-Spektrums	63
3.5	Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 8	66
4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Kapitel 2 und 3	69
5	Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchung von 9	71
5.1	Zielsetzung	71
5.2	Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchung von 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (9)	72
5.2.1	Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (11) mit <i>n</i> -Buli	72
5.2.2	Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (11) mit <i>tert.</i> -Buli	76
5.2.3	Umsetzung von 11 mit ⁶ Li-Sand	80
5.2.3.1	¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchung	81
5.2.3.1.1	Analyse des ¹ H-Spinsystems von 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (9)	90
5.2.3.2	¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchung	91
5.2.3.3	⁶ Li-NMR-spektroskopische Untersuchung	93
5.2.3.4	Diskussion der Reaktionsprodukte	97
5.2.4	Umsetzung von 1,6-Methano[10]annulen (10) mit Diphenylmethylithium	98
5.2.5	Umsetzung von 10 mit <i>tert.</i> -Butyllithium	100
5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	100
6	Untersuchungen zur Reaktion von 2-Bromnaphthalin (22) mit Li in Diethylether-d₁₀	102
6.1	Zielsetzung	102
6.2	Umsetzung von 2-Bromnaphthalin (22) mit Lithium	103

6.3	Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen	104
6.3.1	⁶ Li-NMR-spektroskopische Untersuchungen	104
6.3.2	¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen	107
6.3.3	Derivatisierung mit Deuteriumoxid	109
6.4	Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	110
7	Experimenteller Teil	114
7.1	NMR-spektroskopische Experimente	114
7.1.1	Allgemeine Vorbemerkungen	114
7.1.2	NMR-Spektrensimulationen	116
7.2	Synthesen und Probenpräparation	116
7.2.1	Allgemeine Vorbemerkungen	116
7.2.2	Charakterisierung und Reinheitskontrolle der Substanzen	117
7.2.3	Probenpräparation	118
7.2.4	Herstellung von ⁶ Li-Sand	118
7.2.5	Synthese von [⁶ Li]- <i>n</i> -Butyllithium (salzarm)	119
7.2.6	Synthese von Di(<i>tert.</i> -butyl)quecksilber (7)	119
7.2.7	Synthese von [⁶ Li]- <i>tert.</i> -Butyllithium (salzarm)	121
7.2.8	Synthese von (R)-1-Dimethylaminoethylbenzol (4)	122
7.2.9	Synthese von (R,S)-1-Dimethylaminoethylbenzol (28)	123
7.2.10	Überprüfung der Enantiomerenreinheit von 4	123
7.2.10.1	durch Messung des optischen Drehwinkels	123
7.2.10.2	mit Hilfe des chiralen Shift-Reagens (2R,3R)-(-)-4,5-Bis- (diphenylhydroxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (6)	124
7.2.11	Synthese von 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium (5)	125
7.2.12	Synthese von 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium · <i>n</i> -BuLi (1)	125
7.2.13	Synthese von 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium · <i>n</i> -BuLi · Et ₂ O (8)	126
7.2.14	Synthese von 1,6-Methano[10]annulen (10)	126
7.2.14.1	Synthese von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (13)	126
7.2.14.2	Synthese von 11,11-Dichlorotricyclo[4.4.1.0 ^{1,6}]undeca-3,8- dien (14)	126
7.2.14.3	Synthese von Tricyclo[4.4.1.0 ^{1,6}]undeca-3,8-dien (15)	126
7.2.14.4	Synthese von 1,6-Methano[10]annulen (10)	127
7.2.15	Synthese von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (11)	127
7.2.16	Umsetzung von 11 mit <i>n</i> -Butyllithium bei -30 °C	129
7.2.17	Umsetzung von 11 mit <i>n</i> -Butyllithium bei RT	130
7.2.18	Umsetzung von 11 mit <i>n</i> -Butyllithium in Diethylether	130

7.2.19	Umsetzung von 11 mit ^6Li -Sand in <i>n</i> -Pentan/THF	130
7.2.20	Umsetzung von 11 mit ^6Li -Sand in THF	131
7.2.21	Umsetzung von 1,6-Methano[10]annulen (10) mit Diphenylmethyl- lithium	131
7.2.22	Umsetzung von 10 mit <i>tert.</i> -Butyllithium	132
7.2.23	Umsetzung von 2-Bromnaphthalin (22) mit ^7Li -Sand in Diethyl- ether im Makromaßstab	132
7.2.24	Umsetzung von 2-Bromnaphthalin (22) mit ^7Li -Sand in Diethyl- ether im Mikromaßstab	133
7.2.25	Derivatisierung der Produkte aus der Umsetzung von 2-Bromnaph- thalin (22) mit ^7Li -Sand	133
7.2.26	Synthese von 2-Lithionaphthalin $\cdot \text{Et}_2\text{O}$ (23 $\cdot \text{Et}_2\text{O}$)	134
7.2.27	Synthese von 2-Lithionaphthalin $\cdot \text{TMEDA}$ (23 $\cdot \text{TMEDA}$)	134
8	Anhang	136
8.1	Mess- und Simulationsparameter ausgewählter NMR-Experimente	136
8.2	Temperaturabhängigkeit der ^6Li -Verschiebung des gemischten Aggregats 1	138
8.3	Temperaturabhängigkeit der ^6Li -Verschiebung des gemischten Aggregats 8	140
8.4	Formelverzeichnis	142
	Literaturverzeichnis	146

Abbildungsverzeichnis

1.1	Häufig vorkommende Aggregate lithiumorganischer Verbindungen a) Monomer, b) Dimer, c) Tetramer, d) Hexamer	4
2.1	2:2 Aggregat aus <i>n</i> -Butyllithium und 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium (1); 2:2 Aggregat aus <i>n</i> -Butyllithium und 2,6-Bis-(dimethylaminomethyl)-3,5-dimethylbenzylithium (2)	7
2.2	Synthese des gemischten Aggregates 1	8
2.3	Synthese von [⁶ Li]- <i>tert.</i> -Butyllithium	9
2.4	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1	10
2.5	¹ H-NMR-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K, S = Signale des Solvens	13
2.6	¹ H, ¹ H-COSY-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	15
2.7	Ausschnitte der relevanten Bereiche aus dem ¹ H, ¹ H-NOESY-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K, a) aliphatischer Bereich, b) aromatischer Bereich	17
2.8	Zusammenfassung der an 1 gemessenen Kern-Overhauser-Effekte (NOE)	18
2.9	¹³ C-NMR-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	19
2.10	¹ H, ¹³ C-HMQC-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	20
2.11	Ausschnitt aus dem ¹ H, ¹³ C-HMBC-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	22
2.12	2D-J-resolved- ¹³ C-NMR-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K; a) aliphatischer Bereich, b) aromatischer Bereich	24
2.13	Ausschnitte aus dem ¹³ C-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K, a) Spektrum ohne <i>Gauß</i> -Multiplikation b) Spektrum mit <i>Gauß</i> -Multiplikation	25
2.14	a) Experimentelles (unten) und simuliertes (oben) Multiplett von C- α in Verbindung 1 für 4 Li-Nachbarn b) Experimentelles (unten) und simuliertes (oben) Multiplett von C- α in Verbindung 1 für 5 Li-Nachbarn	26
2.15	⁶ Li-NMR-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	27
2.16	⁶ Li, ¹ H-HOESY-Spektrum von 1 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	29

2.17	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1	30
2.18	¹⁵ N-NMR-Spektren von 1 in Toluol-d ₈ a) bei T = 293 K, b) bei T = 230 K, relativ zu Nitromethan	31
2.19	<i>Eyring</i> -Diagramm des ⁶ Li-Austauschs in 1	33
2.20	Temperaturabhängigkeit des ⁶ Li-NMR-Spektrums von 1 im Bereich von 229.1 K bis 282.8 K, experimentelle und simulierte Spektren	34
2.21	Temperaturabhängigkeit des ⁶ Li-NMR-Spektrums von 1 im Bereich von 289.5 K bis 349.1 K, experimentelle und simulierte Spektren	35
2.22	Temperaturabhängigkeit des ¹ H-NMR-Spektrums von 1 im Bereich von 222.5 K bis 340.6 K, aliphatischer Bereich	38
2.23	Temperaturabhängigkeit des ¹³ C-NMR-Spektrums von 1 in Toluol-d ₈ im Bereich von 222.5 K bis 340.6 K, aliphatischer Bereich	40
2.24	75.5 MHz- ¹³ C-SELTICS-MAS-NMR-Spektrum von 1 bei T = 290 K, $\nu_{Rot} = 4$ kHz	41
2.25	44.2 MHz- ⁶ Li-MAS-NMR-Spektrum von 1 ($\nu_{Rot} = 4$ kHz) a) mit CP bei T = 330 K, b) mit CP bei T = 200 K, c) ohne CP bei T = 200 K	43
2.26	Ausschnitt aus dem 155.48 MHz- ⁷ Li-MAS-NMR-Spektrum von 1 bei T = 200 K, $\nu_{Rot} = 4$ kHz	44
2.27	a) QUASAR-Simulation und b) experimentelles 155.48 MHz- ⁷ Li-MAS-NMR-Spektrum von 1	45
2.28	30.4 MHz- ¹⁵ N-CP/MAS-NMR-Spektrum von 1 bei T = 290 K, $\nu_{Rot} = 4$ kHz, relativ zu Nitromethan	47
3.1	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 8	49
3.2	¹ H-NMR-Spektrum von 8 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	51
3.3	a) Simuliertes und b) experimentelles Spektrum (Aromatenbereich) von 8 in Toluol-d ₈ bei 230 K	53
3.4	¹³ C-NMR-Spektrum von 8 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	54
3.5	a) Experimentelles und b) simuliertes Multiplett von C- α im gemischten Aggregat 8 für 5 Li-Nachbarn	55
3.6	⁶ Li-NMR-Spektrum von 8 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	56
3.7	⁶ Li, ¹ H-HOESY-Spektrum von 8 in Toluol-d ₈ bei T = 230 K	57
3.8	¹⁵ N-NMR-Spektrum von 8 in Toluol-d ₈ bei T = 293 K, relativ zu Nitromethan	58
3.9	<i>Eyring</i> -Diagramm des ⁶ Li-Austauschs in 8	60
3.10	Temperaturabhängigkeit des ⁶ Li-Spektrums von 8 im Bereich von 224.5 K bis 283.1 K, experimentelle und simulierte Spektren	61
3.11	Temperaturabhängigkeit des ⁶ Li-Spektrums von 8 im Bereich von 289.9 K bis 346.1 K, experimentelle und simulierte Spektren	62

3.12	Temperaturabhängigkeit des ^1H -Spektrums von 8 im Bereich von 229.6 K bis 340.6 K, aliphatischer Bereich	64
3.13	Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -Spektrums von 8 im Bereich von 222.5 K bis 340.6 K, aliphatischer Bereich	65
3.14	75.5 MHz- ^{13}C -SELTICS-MAS-NMR-Spektrum von 8 bei $T = 290\text{ K}$, $\nu_{\text{Rot}} = 4\text{ kHz}$	66
3.15	44.2 MHz- ^6Li -MAS-NMR-Spektrum von 8 ($\nu_{\text{Rot}} = 4\text{ kHz}$) ohne CP bei $T = 220\text{ K}$	67
3.16	Ausschnitt aus dem 155.48 MHz- ^7Li -MAS-NMR-Spektrum von 8 bei $T = 200\text{ K}$, $\nu_{\text{Rot}} = 4\text{ kHz}$	68
3.17	30.4 MHz- ^{15}N -CP/MAS-NMR-Spektrum von 1 bei $T = 290\text{ K}$, $\nu_{\text{Rot}} = 4\text{ kHz}$	68
5.1	Synthese von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (11)	73
5.2	Versuch der Synthese von 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (9)	74
5.3	^1H -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von 11 mit <i>n</i> -Butyllithium in Ether	75
5.4	2-Butyl-1,6-methano[10]annulen (16) und 2-Methyl-1,6-methano[10]annulen(17)	76
5.5	^1H , ^1H -COSY-Spektrum der Produkte der Umsetzung von 11 mit <i>n</i> -BuLi in Ether	78
5.6	^1H , ^{13}C -HMQC-Spektrum der Produkte der Umsetzung von 11 mit <i>n</i> -BuLi in Ether	79
5.7	Prinzip des Halogen-Metall-Direktaustauschs	80
5.8	Synthese von 9 durch Halogen-Metall-Direktaustausch	81
5.9	^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 11 mit Li-Sand in Tetrahydrofuran- d_8 bei 240 K nach 1 Stunde Reaktionszeit	82
5.10	^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 11 mit Li-Sand in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT nach 3 Stunden Reaktionszeit	82
5.11	^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 11 mit Li-Sand, Ausschnittsvergrößerung	83
5.12	600 MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 11 mit Li-Sand, Zuordnung der ^1H -Resonanzen von 9	84
5.13	600 MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 11 mit Li-Sand, Ausschnittsvergrößerung des Hochfeldbereichs	84
5.14	^1H , ^1H -DQF-COSY-Spektrum der Umsetzung von 11 mit Li-Sand	86
5.15	Selektives 1D- ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum von 9 , Aromatenbereich	87
5.16	a) ^1H -NMR-Spektrum von 9 bei $T = 230\text{ K}$, b),c) Selektives 1D- ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum von 9	88

5.17	a) 600 MHz- ¹ H-Spektrum der Produkte aus der Umsetzung von 11 mit Li-Sand b) Selektives 1D- ¹ H-TOCSY-Experiment, selektiver ¹ H-Puls bei 7-H (7.08 ppm) c) Selektives 1D- ¹ H-TOCSY-Experiment, selektiver ¹ H-Puls bei 3-H (7.38 ppm)	89
5.18	a) Simuliertes ¹ H-NMR-Spektrum von 9 im Vergleich zum b) experimentellen ¹ H-NMR-Spektrum, Ausschnitt der relevanten Bereiche	92
5.19	¹ H, ¹³ C-HMQC-Spektrum von 9	94
5.20	¹ H, ¹³ C-HMBC-Spektrum von 9	95
5.21	100 MHz- ¹³ C-NMR-Spektrum von 9 , Ausschnitt der relevanten Bereiche	96
5.22	Temperaturabhängigkeit des ⁶ Li-NMR-Spektrums von 9	96
5.23	Denkbare Nebenprodukte der Reaktion von 11 mit Li	98
5.24	Reaktion von 10 mit Diphenylmethyllithium	99
5.25	Hochfeldbereich des ¹ H-NMR-Spektrums der Reaktion von 10 mit Diphenylmethyllithium	99
6.1	Reaktionsablauf zur Bildung von 23 ²⁻ aus 22 mit Lithium in Diethylether-d ₁₀ bei Raumtemperatur	103
6.2	⁶ Li-CP-MAS-Spektrum des festen Reaktionsprodukts aus 22 mit Lithium in Diethylether-d ₁₀ bei 203 K, $\nu_{Rot} = 4000$ Hz	105
6.3	⁶ Li-MAS-Spektrum des festen Reaktionsprodukts aus 22 mit Lithium in Diethylether-d ₁₀ bei 203 K, $\nu_{Rot} = 4000$ Hz	107
6.4	Modellverbindungen für eine Inkrementrechnung zur Ermittlung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in Verbindung 23 ²⁻	107
6.5	¹³ C-SELTICS-MAS-Spektrum des festen Reaktionsprodukts aus 22 mit Lithium in Diethylether-d ₁₀ bei 203 K, $\nu_{Rot} = 4000$ Hz	110
6.6	Produkte der Deuterolyse des festen Reaktionsprodukts aus 22 mit Lithium in Diethylether-d ₁₀	111
6.7	Bildung des 2-Lithionaphthalin-Radikalanions 23 ⁻	112
6.8	Deuterolyse des 2-Lithionaphthalin-Radikalanions 23 ⁻	112

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgewählte Atomabstände aus der Kristallstruktur von 1	11
2.2	Zuordnung der ^1H -Resonanzen von 1 in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$. .	16
2.3	Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von 1 in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$. .	23
2.4	$^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 1 in Toluol- d_8 bei 230K	23
2.5	Geschwindigkeitskonstanten des ^6Li -Austauschprozesses in 1	33
3.1	Ausgewählte Atomabstände aus der Kristallstruktur von 1	50
3.2	Zuordnung der ^1H -Resonanzen von 8 in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$. .	52
3.3	$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 8 in Toluol- d_8 bei 230 K	53
3.4	Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von 8 in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$. .	55
3.5	Geschwindigkeitskonstanten des ^6Li -Austauschprozesses in 8	59
5.1	Zuordnung der ^1H -Resonanzen von 16 in Diethylether- d_{10} bei RT . . .	77
5.2	Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von 16 in Diethylether- d_{10} bei RT . . .	77
5.3	Vergleich der ^1H -Resonanzen von 9 in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT mit den Literaturdaten	84
5.4	Zuordnung der ^1H -Resonanzen von 9 in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT . .	87
5.5	$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 9 in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT	91
5.6	Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von 9 in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT . .	93
6.1	Ergebnisse der Berechnung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 23 ²⁻	108
7.1	GC/MS-Spektrum von 4	123
7.2	Reinigung von 11	128
7.3	GC/MS-Spektrum von 11	129
8.1	^6Li -chemische Verschiebung von 1 im Bereich des langsamen Austauschs	138
8.2	^6Li -chemische Verschiebung von 8 im Bereich des langsamen Austauschs	140

1 Einleitung

Indes sie forschten, röntgten, filmten, funkten, entstand von selbst die köstlichste Erfindung: der Umweg als die kürzeste Verbindung zwischen zwei Punkten.

Erich Kästner

1.1 Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie hat sich seit der Entdeckung des Kernresonanzeffekts an kondensierter Materie durch *E. M. Purcell*¹ und *F. Bloch*² im Jahre 1946 zum wichtigsten Hilfsmittel der chemischen Strukturforschung entwickelt. Durch die Entdeckung der chemischen Verschiebung³⁻⁵ und der skalaren Kopplung^{6,7} Anfang der fünfziger Jahre konnte die NMR-Spektroskopie bereits sehr früh zur Lösung chemischer Problemstellungen herangezogen werden. Sowohl die Analyse von Produktgemischen als auch die Analyse neuer Verbindungen vereinfachte sich schon durch die ¹H-NMR-Spektroskopie wesentlich, da aus der chemischen Verschiebung, dem skalaren Kopplungsmuster sowie der Integration der Signale oft eine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann. Eine weitere bedeutende Neuerung war in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts die Entwicklung der PFT-(Puls-Fourier-Transform-)Technik durch *R. R. Ernst* und *W. A. Anderson*,⁸ die zu einem beträchtlichen Empfindlichkeitsgewinn führte. So konnten nun auch unempfindliche Kerne wie ¹³C und ¹⁵N untersucht werden. Ein Meilenstein

in der Entwicklung der Kernresonanzspektroskopie war die 2D-Technik, die zunächst 1971 von *J. Jeener*⁹ vorgeschlagen wurde und wenige Jahre später durch die Arbeiten von *R. R. Ernst et al.*¹⁰ zum Durchbruch gelangte.

Auch heute noch ist jede Empfindlichkeitssteigerung, die z.B. durch höhere Feldstärken oder neue Messtechniken erreicht wird, ein weiterer Fortschritt. So lassen sich unempfindliche Kerne mit Hilfe inverser NMR-Experimente^{11,12} deutlich besser und schneller detektieren. Der bisherige Höhepunkt der NMR-Messtechniken ist mit der Gradientenspektroskopie erreicht worden, die sich im vergangenen Jahrzehnt auch zum routinemäßigen Einsatz durchsetzen konnte. Hierbei werden gepulste Feldgradienten in die entsprechenden Pulsprogramme integriert, was eine Kohärenzselektion mit nur einem Experiment gestattet. Damit wird die Messzeit von zwei- und dreidimensionalen Spektren dramatisch verkürzt und die Qualität der Spektren deutlich verbessert.¹³⁻²¹

Während die Strukturuntersuchung von Feststoffen - insbesondere auch von lithiumorganischen Verbindungen - lange Zeit von der Röntgenstrukturanalyse beherrscht wurde, hat auch die Festkörper-NMR-Spektroskopie in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Da kurze transversale und lange longitudinale Relaxationszeiten sowie orientierungsabhängige Wechselwirkungen - die in Lösung durch die *Brown*'sche Molekularbewegung eliminiert werden - zunächst die breite und routinemäßige Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie erschwerten, mussten experimentelle Techniken entwickelt werden, um diese Probleme zu lösen. Dies gelang durch das Magic Angle Spinning (MAS),²² Hochleistungsprotonenentkopplung^{23,24} und Kreuzpolarisation (CP).²⁵ Aufgrund einer Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten und der schnellen Methodenentwicklung hat sich die NMR-Spektroskopie zur wichtigsten Strukturuntersuchungstechnik in der organischen Chemie entwickelt. Und so ist es auch nicht überraschend, dass die Strukturaufklärung von lithiumorganischen Verbindungen* bald eine der Hauptaufgaben der NMR-Spektroskopie wurde - insbesondere, weil diese Verbindungsklasse neben den *Grignard*-Verbindungen die größte Bedeutung von allen metallorganischen Reagenzien in der organischen Synthese besitzt.²⁷⁻³¹

*Im Folgenden werden alle Lithiumderivate organischer Verbindungen - vielfach auch als Organolithiumverbindungen bekannt - nach *P. v. R. Schleyer et al.*²⁶ als "lithiumorganische" Verbindungen bezeichnet.

1.2 Lithiumorganische Verbindungen und ihre Strukturaufklärung

Lithiumorganische Verbindungen sind schon seit 1914 bekannt, als *Schlenk et al.*³² erstmals Alkalimetallorganyle unter Verwendung von elementarem Lithium synthetisierten. Seitdem haben sie einen festen Platz in der organischen Chemie, da sie auf vielfältige Weise zur Synthese oder zur Katalyse verwendet werden können.³³

Zur Synthese lithiumorganischer Verbindungen eignen sich mehrere Wege, wobei der Halogen-Metall-Austausch³⁴ der Gebräuchlichste ist. Ausserdem ist die Substitution von Wasserstoff oder aber die Addition von Lithium an eine Doppelbindung möglich.^{33,35,36} Alle diese Verfahren führen zu Verbindungen mit σ -gebundenem Lithium. Zudem gibt es noch die Klasse der Systeme mit π -gebundenem Lithium. Solche Verbindungen erhält man z. B. durch Reduktion von Annulenen mit elementarem Lithium in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Tetrahydrofuran. Dies führt, je nach Charakter des Annulens, zu aromatischen $[4n+2]$ - oder antiaromatischen $[4n]$ - π -Systemen.

Da die lithiumorganischen Verbindungen, sowohl mit σ - wie auch mit π -gebundenem Lithium, im Laufe der Zeit besonders im synthetischen Bereich immer mehr an Bedeutung gewonnen haben, stand auch die Untersuchung ihrer jeweiligen Struktur schon bald im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses.

Die Strukturuntersuchung lithiumorganischer Verbindungen begann 1963 mit der Kristallstrukturanalyse von Ethyllithium durch *H. Dietrich*.³⁷ Schon ein Jahr später konnten *E. Weiss* und *E. A. C. Lucken*³⁸ die Kristallstruktur des Methyllithiums aufklären. Seitdem ist eine Vielzahl von Strukturen lithiumorganischer Verbindungen entdeckt worden.³⁹ Allerdings war es auch notwendig, die Strukturparameter direkt in Lösung zu ermitteln, um das Reaktionsverhalten der lithiumorganischen Verbindungen in Lösung zu verstehen. Dafür eignet sich die NMR-Spektroskopie in besonderer Weise, da sich die Einführung eines oder mehrerer Lithiumatome in ein organisches Molekül in einer charakteristischen Änderung der NMR-Spektren bemerkbar macht und mit den Nukliden ^6Li und ^7Li zwei weitere NMR-aktive Kerne gegeben waren, die für die Strukturuntersuchung herangezogen werden konnten. So konnte schon früh die erste ^7Li -NMR-spektroskopische Untersuchung an Ethyllithium durchgeführt werden.⁴⁰ Das wichtigste Ergebnis dieser und vieler folgender Arbeiten war, dass lithiumorganische Verbindungen in Lösung für gewöhnlich als Oligomere vorliegen. Sowohl die Lithi-

umderivate der Kohlenwasserstoffe^{41–44} als auch Lithiumenolate,⁴⁵ Lithiumphenolate⁴⁶ und Lithiumamide⁴⁷ bilden in wenig polaren, aprotischen Lösungsmitteln - wie z. B. *n*-Hexan - oligomere Cluster. Häufig kommen dabei die in Abb. 1.1 dargestellten Dimere, Tetramere und Hexamere vor, jedoch wurden seltener auch schon Trimere,⁴⁸ Oktamere und Nonamere nachgewiesen.⁴⁹ In Gegenwart komplexierender Liganden, wie z. B. Tetramethylethyldiamin (TMEDA), können auch Monomere beobachtet werden.

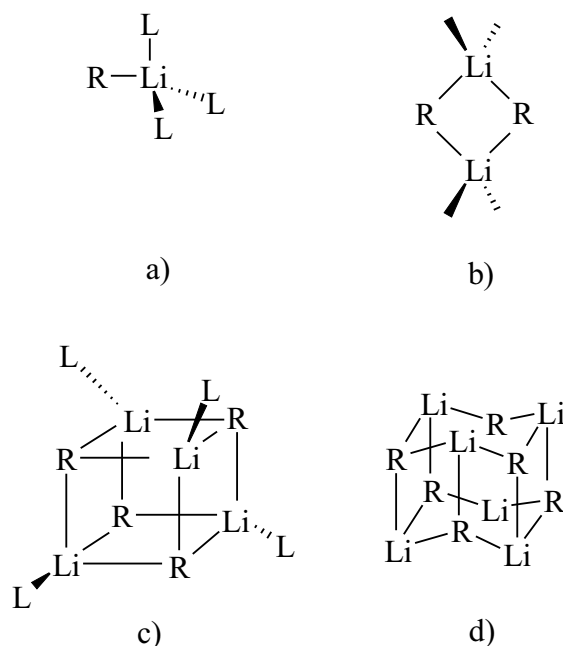


Abbildung 1.1: Häufig vorkommende Aggregate lithiumorganischer Verbindungen a) Monomer, b) Dimer, c) Tetramer, d) Hexamer

Da sich herausgestellt hat, dass bei chemischen Reaktionen meist nicht die monomeren lithiumorganischen Verbindungen die aktiven Reaktanden sind, sondern die oben schon erwähnten Aggregate,⁵⁰ ist es von größter Wichtigkeit, ihre Struktur und so die Beziehungen zwischen Aggregationsverhalten und Reaktivität mit geeigneten Methoden zu untersuchen. Eine wesentliche Rolle spielt hier die von *Fraenkel*⁵¹ und *Seebach*^{42,43} entdeckte Tatsache, dass die durch die skalare Kopplung von ¹³C mit ⁶Li bzw. ⁷Li hervorgerufene Signalmultiplizität des metallierten Kohlenstoffatoms im ¹³C-Spektrum Aussagen über die Aggregatgröße der lithiumorganischen Verbindung treffen lässt. Dabei gehorcht die Multiplizität der Signale der allgemeinen Regel $m = 2n I + 1$ (mit

n = Anzahl der benachbarten Lithiumatome, I = Spinquantenzahl, $I = 1$ für ${}^6\text{Li}$, $I = 3/2$ für ${}^7\text{Li}$). Für einfache lithiumorganische Verbindungen lässt sich zwischen dem Betrag der skalaren ${}^{13}\text{C}, {}^{6/7}\text{Li}$ -Kopplung und der Anzahl m der äquivalent koppelnden Lithiumatome Gl. 1.1 formulieren,⁵² wobei m im Falle des schnellen intra-Aggregat-Austauschs gleich dem Aggregationsgrad n ist. Für das Nuklidpaar ${}^{13}\text{C}, {}^6\text{Li}$ gilt dann

$${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^6\text{Li}) \approx \frac{17 \pm 2}{m} \text{Hz} \quad (1.1)$$

NMR-Untersuchungen erfolgen zumeist an ${}^6\text{Li}$ -angereicherten Proben, da die natürliche Häufigkeit des Isotops ${}^6\text{Li}$ nur 7.42 % beträgt. Die Untersuchung des Kerns ${}^6\text{Li}$ hat aber gegenüber ${}^7\text{Li}$ einen bedeutenden Vorteil:

${}^6\text{Li}$ besitzt mit $Q({}^6\text{Li}) = -8 \cdot 10^{-32} \text{ m}^2$ das kleinste aller Kernquadrupolmomente und verhält sich fast wie ein Spin-1/2-Kern.⁵³ Damit verbunden ist eine sehr geringe Linienebreite der Resonanzen, besonders im Vergleich mit ${}^7\text{Li}$, was die Interpretation der Spektren deutlich erleichtert.

Auch zweidimensionale Techniken helfen bei der Strukturaufklärung lithiumorganischer Verbindungen. Hier seien als Beispiele nur das ${}^{6/7}\text{Li}, {}^{13}\text{C}$ -HMQC⁵⁴ und das ${}^{6/7}\text{Li}, {}^{6/7}\text{Li}$ -COSY⁵⁵ genannt, die beide auf skalarer Spin-Spin-Wechselwirkung beruhen. Von großer Bedeutung ist auch die Ausnutzung des ${}^6\text{Li}, {}^1\text{H}$ -Overhauser-Effekts, um auch bei nicht messbarer skalarer Kopplung mit Hilfe der HOESY-Technik^{56,57} die Zuordnung von ${}^6\text{Li}$ -Resonanzen zu ermöglichen.

In der hier vorliegenden Arbeit werden die Strukturen von verschiedenartigen σ - und π -lithiierten organischen Verbindungen sowie gemischten lithiumorganischen Aggregaten mit modernen NMR-Methoden untersucht. Auf die jeweiligen Verbindungen wird in den nun folgenden Kapiteln eingegangen.

2 Untersuchung der Struktur von 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethyl- phenyllithium · n-BuLi (1)

2.1 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit soll das gemischte Aggregat 2-(*R*)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium · *n*-BuLi (1) NMR-spektroskopisch untersucht werden*. Die Verbindung **1** war bislang nicht literaturbekannt und wurde erstmals von *G. van Koten* und *J.T.B.H. Jastrzebski* synthetisiert.⁵⁸ Bisher wurde diese interessante lithiumorganische Verbindung lediglich einer Röntgenstrukturuntersuchung unterzogen. Daher bot es sich an, zum einen an **1** Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen und zum anderen die Lösungsstruktur von **1** aufzuklären und die aus den verschiedenen NMR-spektroskopischen Messungen gewonnenen Informationen mit den Röntgen-Daten zu vergleichen.

Die Untersuchungen am gemischten Aggregat **1** sind eine Fortführung der Arbeiten von *D. Hüls*, der bereits ein 2:2 Aggregat aus *n*-Butyllithium und 2,6-Bis-(dimethylaminomethyl)-3,5-dimethylbenzylolithium (**2**), das ebenfalls zuvor von *G. van Koten et al.* beschrieben wurde,⁵⁹ in Lösung und im Festkörper NMR-spektroskopisch untersucht hat.^{60,61} Insofern bietet es sich an, die beiden Verbindungen vergleichend zu studieren.

*Als "gemischte Aggregate" werden hier lithiumorganische Komplexe mit verschiedenen Anionen bezeichnet.

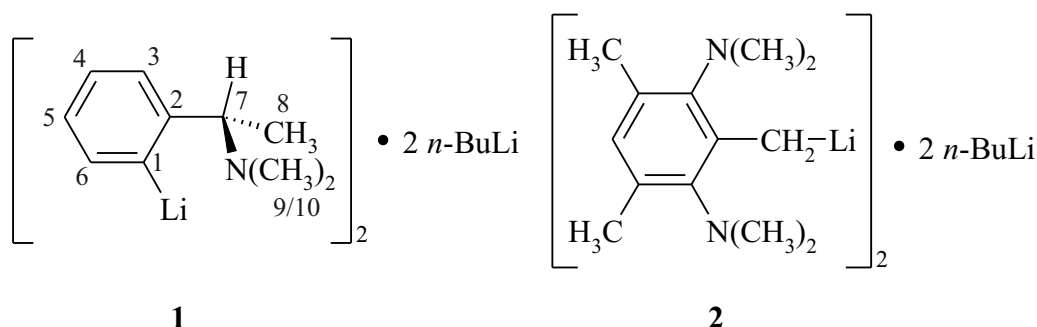


Abbildung 2.1: 2:2 Aggregat aus *n*-Butyllithium und 2-(*R*)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium (**1**); 2:2 Aggregat aus *n*-Butyllithium und 2,6-Bis-(dimethylamino-methyl)-3,5-dimethylbenzylithium (**2**)

2.2 Synthese des gemischten Aggregats **1**

Das gemischte Aggregat 2-(*R*)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium · *n*-BuLi (**1**) wurde nach einer Vorschrift von *G. van Koten* und *J.T.B.H. Jastrzebski*⁵⁸ synthetisiert. Dabei ging man von kommerziell erhältlichem *d*-(+)- α -Methylbenzylamin (**3**) aus, das in einer *Eschweiler-Clarke*-Reaktion mit Ameisensäure und Formaldehyd an der Amino-Gruppe zum (*R*)-1-Dimethylaminoethylbenzol (**4**) dimethyliert wurde. Anschließend erfolgte die Lithiierung des Phenylrings durch *tert*-Butyllithium. Das so erhaltene 2-(*R*)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium (**5**) wurde dann mit *n*-Butyllithium zum gewünschten Aggregat **1** umgesetzt (vgl. Abb. 2.2). Um sicherzustellen, dass das Amin **4** während der Synthese keine Racemisierung erlitten hat, was mechanistisch prinzipiell möglich wäre, wurde die Enantiomerenreinheit bestimmt. Dies erfolgte zum einen durch Messung des optischen Drehwinkels, zum anderen NMR-spektroskopisch mit Hilfe des chiralen Shift-Reagenz (2*R*,3*R*)-(-)-4,5-Bis-(diphenylhydroxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**6**).⁶² Beide Methoden lieferten den Beweis, dass ausschließlich das *R*-Enantiomer vorliegt.

Zur Synthese von **1** ist weiterhin anzumerken, dass versucht werden sollte, das Molekül mit ⁶Li zu markieren. Dies vor allem in Hinblick auf die Tatsache, dass analog zu den Arbeiten von *D. Hüls* eventuell eine ⁶Li-¹⁵N-Kopplung bei natürlicher Häufigkeit des Isotops ¹⁵N im Molekül zu beobachten wäre. Dies setzt allerdings voraus, dass man die

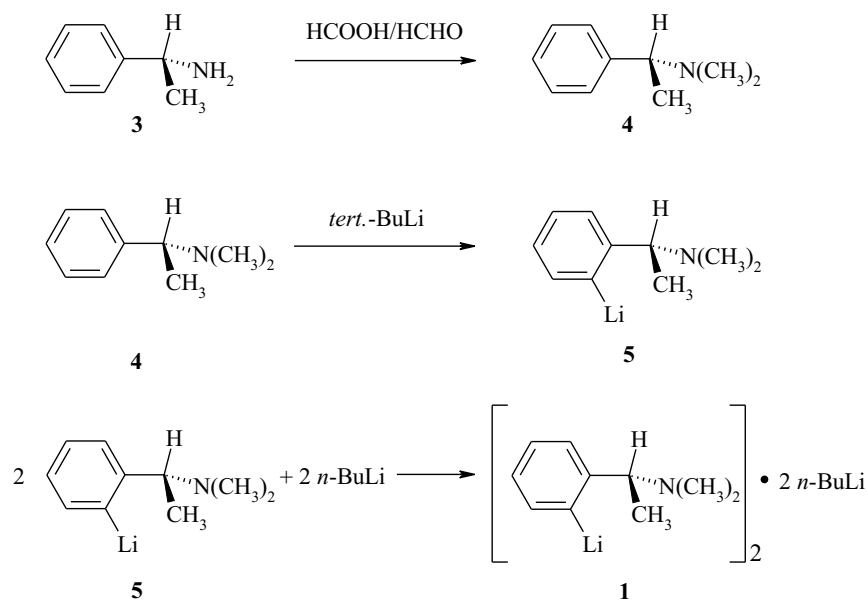


Abbildung 2.2: Synthese des gemischten Aggregates **1**

Häufigkeit an ^6Li erhöht, was für die Röntgenstruktur-Untersuchung nicht notwendig war, aber für die angestrebten NMR-Studien unabdingbar ist. Die Markierung sollte durch Verwendung von $[\text{}^6\text{Li}]\text{-tert.-Butyllithium}$ und $[\text{}^6\text{Li}]\text{-}n\text{-Butyllithium}$ bei der Synthese von **1** erreicht werden.

Dabei erfolgte die Synthese von salzfreiem $[\text{}^6\text{Li}]\text{-tert.-Butyllithium}$ über die entsprechende Organoquecksilberverbindung nach einer Vorschrift von *U. Blaukat* und *R. D. Thomas*,^{63,64} die in Abb. 2.3 schematisch dargestellt ist.

Allerdings trat bei der Synthese das Problem auf, dass $\text{Di(tert.-butyl)quecksilber}$ (**7**) zwar in hinreichender Reinheit hergestellt werden, jedoch nicht in ausreichendem Maße von Feuchtigkeit befreit werden konnte, was aber für die Umsetzung zum $[\text{}^6\text{Li}]\text{-tert.-Butyllithium}$ absolut notwendig ist.

Die noch feuchte, farblose Verbindung **7** ließ sich nicht im Vakuum trocknen, da sie schon bei Raumtemperatur und Normaldruck sublimierte und im Vakuum auch durch mehrere Stickstoff-Kühlfallen hindurch diffundierte.

Aus diesem Grund wurde von dieser Synthese-Methode Abstand genommen und $[\text{}^6\text{Li}]\text{-tert.-Butyllithium}$ durch mehrtägiges Rühren von käuflichem $\text{tert.-Butyllithium}$ mit ^6Li -Sand hergestellt. Zwar wurde damit kein vollständiger Austausch der Lithium-Isotope

2.3 Kristallstruktur des gemischten Aggregats 1

Von dem gemischten Aggregat 1 konnte von *van Koten et al.* bereits eine Kristallstrukturanalyse vorgenommen werden. In Abb. 2.4 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur dargestellt. Um die Übersichtlichkeit zu steigern, wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet, die Zählweise der Atome folgt der Kristallstrukturanalyse.⁵⁸

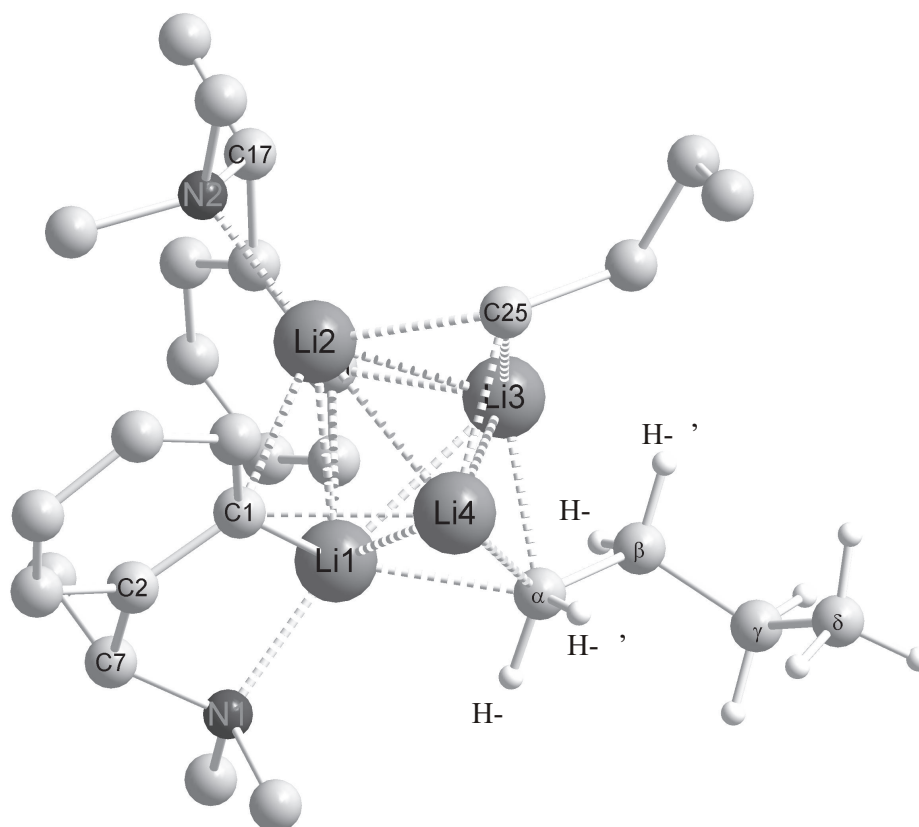


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1

Eine Ausnahme bilden die Wasserstoffatome des unteren Butylrestes, die zum besseren Verständnis der Struktur eingefügt wurden. Wie in den folgenden Kapiteln wurden die Kohlenstoffatome und die damit jeweils verbundenen Wasserstoffatome mit griechischen Buchstaben bezeichnet.

Demnach baut sich **1** im Festkörper als tetrameres Aggregat aus 2 Molekülen **5** und 2 Molekülen *n*-Butyllithium auf. Es sind in einem Aggregat also 4 Lithium-Atome vorhanden, die gemeinsam einen leicht verzerrten Tetraeder bilden. An jede Fläche des Lithium-Tetraeders, die jeweils von 3 Lithium-Atomen aufgespannt wird, ist eine organische Gruppe über eine 4-Zentren-2-Elektronen-Bindung gebunden, und zwar jeweils über C-1, C-11, C-21 bzw. C-25. Zwei Lithium-Atome (Li-1, Li-2) werden zusätzlich noch durch je ein Stickstoff-Atom koordiniert. Derartige Strukturelemente beobachtet man auch in anderen tetrameren lithiumorganischen Verbindungen.^{39,60}

Betrachtet man die Bindungslängen innerhalb des Aggregats, so fallen die sehr ähnlichen N-Li-Abstände auf. Für N-1-Li-1 wurden 202.3 pm gefunden, für N-2-Li-2 201.2 pm. Damit sind die N-Li-Bindungsabstände etwas geringer als in anderen lithiumorganischen Verbindungen mit koordinativen N-Li-Bindungen.^{60,65,66}

In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Atomabstände im Festkörper zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Atomabstände aus der Kristallstruktur von **1**

Butyllithium	Abstand/Å	N-Li-Abstände	Abstand/Å
C-21 Li-1	2.229	N-1 Li-1	2.023
C-21 Li-3	2.163	N-2 Li-2	2.012
C-21 Li-4	2.299		
C-25 Li-2	2.272		
C-25 Li-3	2.195		
C-25 Li-4	2.234		
Phenyllithium	Abstand/Å	Li-Li-Abstände	Abstand/Å
C-1 Li-1	2.281	Li-1 Li-2	2.580
C-1 Li-2	2.225	Li-2 Li-3	2.384
C-1 Li-4	2.322	Li-3 Li-4	2.499
C-11 Li-1	2.414	Li-4 Li-1	2.449
C-11 Li-2	2.258	Li-2 Li-4	2.588
C-11 Li-3	2.211	Li-3 Li-1	2.532

2.4 Untersuchungen zur Lösungsstruktur von 1

2.4.1 ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen

2.4.1.1 Zuordnung der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an **1** erfolgten in der Regel bei 230 K in Toluol- d_8 . Betrachtet man das in Abb. 2.5 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **1**, so fallen zunächst die beiden Hochfeldsignale bei -0.53 und -0.67 ppm auf, die vermutlich den α -Protonen der *n*-Butyllithium-Reste zuzuordnen sind.

Eine genaue Zuordnung kann so aber noch nicht getroffen werden, daher soll zunächst ein $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum zur Identifizierung der Signale beitragen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind bereits als Zuordnungen in Abb. 2.5 verzeichnet.

Zunächst kann davon ausgegangen werden, dass die aromatischen Protonen 3-H und 6-H nur einen direkten skalaren Kopplungspartner haben. Ausserdem ist zu erwarten, dass 6-H, das dem lithiierten C-1 benachbart ist, dadurch eine Tieffeld-Verschiebung erfährt. So kann die Zuordnungskette für das aromatische System beginnend vom 6-H über 5-H und 4-H zum 3-H geschlossen werden. Zwar liegen die Resonanzen von 3-H und 4-H bei annähernd der gleichen chemischen Verschiebung, jedoch lassen sie sich im $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum gut zuordnen. Interessant ist die Multiplizität der aromatischen Protonenresonanzen bei 230 K. Es wurde versucht, dieses Spinsystem durch iterative Spektrensimulation aufzuklären. Allerdings war eine Simulation als 4-Spinsystem nicht erfolgreich. Zur Klärung dieses Sachverhalts wären Messungen bei noch tieferen Temperaturen notwendig, um gegebenenfalls eine bessere Aufspaltung zu erhalten. Dies ist aber nicht möglich, weil die Lösung - trotz moderater Konzentration des Aggregats - unterhalb 230 K zu viskos und die Resonanzen damit zu breit werden.

Im aliphatischen Bereich beobachtet man für das Methin-Proton des asymmetrisch substituierten C-7 ein Quartett, hervorgerufen durch die Kopplung zu 8-H der benachbarten Methylgruppe. Könnte man auf den ersten Blick noch erwarten, dass man für die beiden N-Methylgruppen eine Resonanz erhält, so muss man berücksichtigen, dass sich die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe an einem chiralen Zentrum befindet. Damit sind die Methylgruppen diastereotop, also nicht mehr äquivalent, und liefern separierte Signale, deren

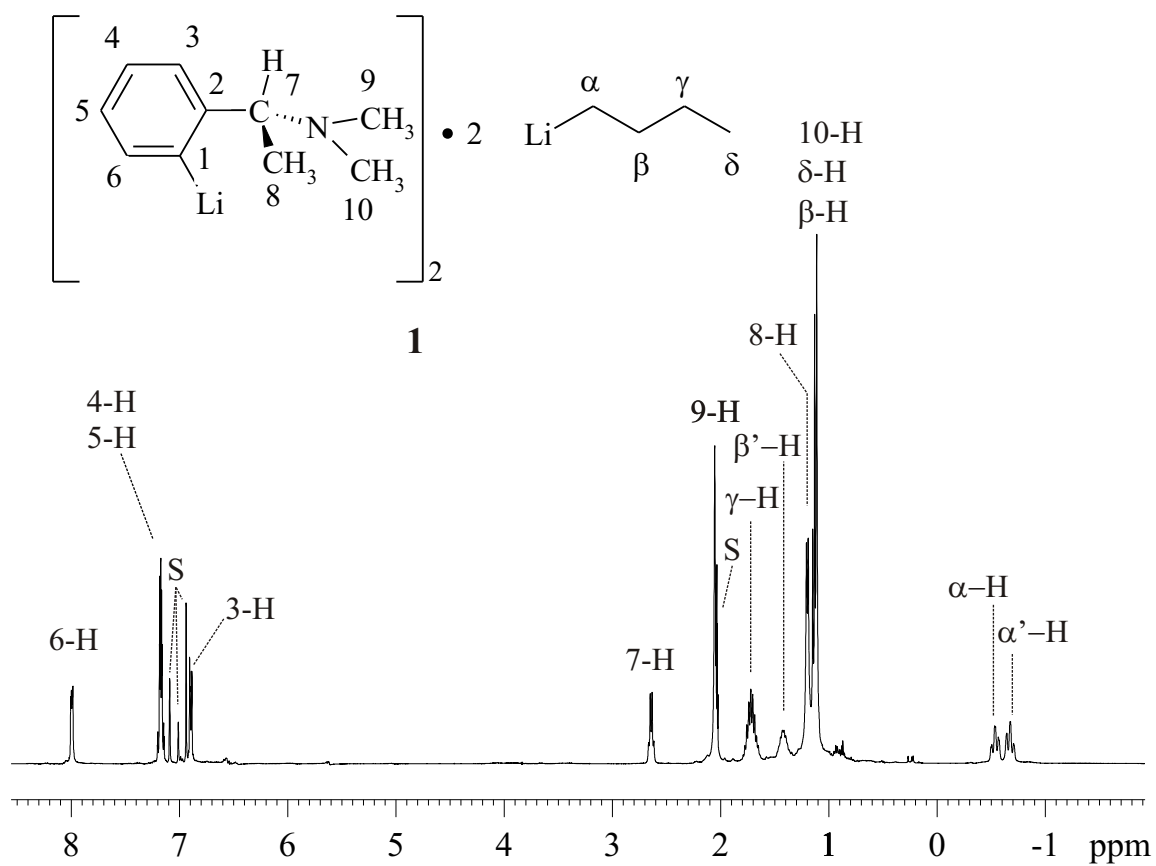


Abbildung 2.5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$, S = Signale des Solvens

schwache Kopplung im ^1H , ^1H -COSY-Spektrum durch das Kreuzsignal sichtbar wird. Im eindimensionalen ^1H -Spektrum lässt sich die Kopplung nicht beobachten.

Ähnliches gilt für die α - und β -Protonen des *n*-Butyllithiumrestes. Auch hier geht aus dem ^1H , ^1H -COSY-Spektrum hervor, dass die Protonen jeweils nicht äquivalent sind. Zwar könnte man zunächst annehmen, dass die beiden Resonanzen für das α -H von jeweils einem der beiden im Aggregat befindlichen *n*-Butyllithium-Reste stammen sollten. Jedoch beobachtet man eine skalare Kopplung nicht nur zwischen α -H und β -H sowie zwischen α' -H und β' -H, sondern auch zwischen α' -H und β -H sowie zwischen α -H und β' -H. Diese könnten nicht auftreten, wenn die Signale von verschiedenen Resten herrühren würden.

2.4.1.2 Homonukleare Kern-Overhauser-Experimente

Neben der Analyse der skalar gekoppelten Spinsysteme zur Zuordnung der Resonanzsignale ist der Nachweis der dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Atomen und Atomgruppen, sei es durch homo- oder heteronukleare NOE-Experimente, ein wichtiger Aspekt bei der Aufklärung der räumlichen Struktur organischer Verbindungen. Im vorliegenden Fall gilt es vor allem festzustellen, ob eine räumliche Nachbarschaft zwischen den Butyl- und Phenylliganden vorliegt. Ist eine solche intermolekulare Wechselwirkung vorhanden, so spricht dies für ein gemischtes Aggregat in Lösung, was mit den bisherigen Untersuchungen noch nicht zu beweisen war. Für die Lösung dieser Aufgabe sollten 2-dimensionale NOE-Experimente geeignet sein.

Analog zur Aufklärung der Struktur von **2** wurde auch hier allenfalls mit schwachen NOE-Kreuzsignalen gerechnet.^{60,67} Dies ist zwar der Fall, jedoch ist das 2D- ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum von **1** trotzdem so aussagekräftig, dass man interessante Informationen erhält. Es wurden verschiedene Mischzeiten im Bereich zwischen wenigen Millisekunden und 3 s getestet, dabei erwies sich eine Mischzeit von 300 ms als geeignet. So beobachtet man, wie in Abb. 2.7b dargestellt, im aromatischen Bereich schwache, aber deutlich erkennbare Kreuzsignale zwischen 6-H und 5-H, sowie zwischen 4-H und 3-H. Dies erscheint plausibel, wenn sich auch die genaue Zuordnung von 4-H und 5-H in diesem Spektrum aufgrund der engen Signallage und der starken Diagonalsignale schwierig gestaltet.

Im aliphatischen Bereich in Abb. 2.7a sind Wechselwirkungen zwischen den α - und α' -Protonen sichtbar, ein weiteres Indiz für die Diastereotopie dieser Butyl-Protonen. Die

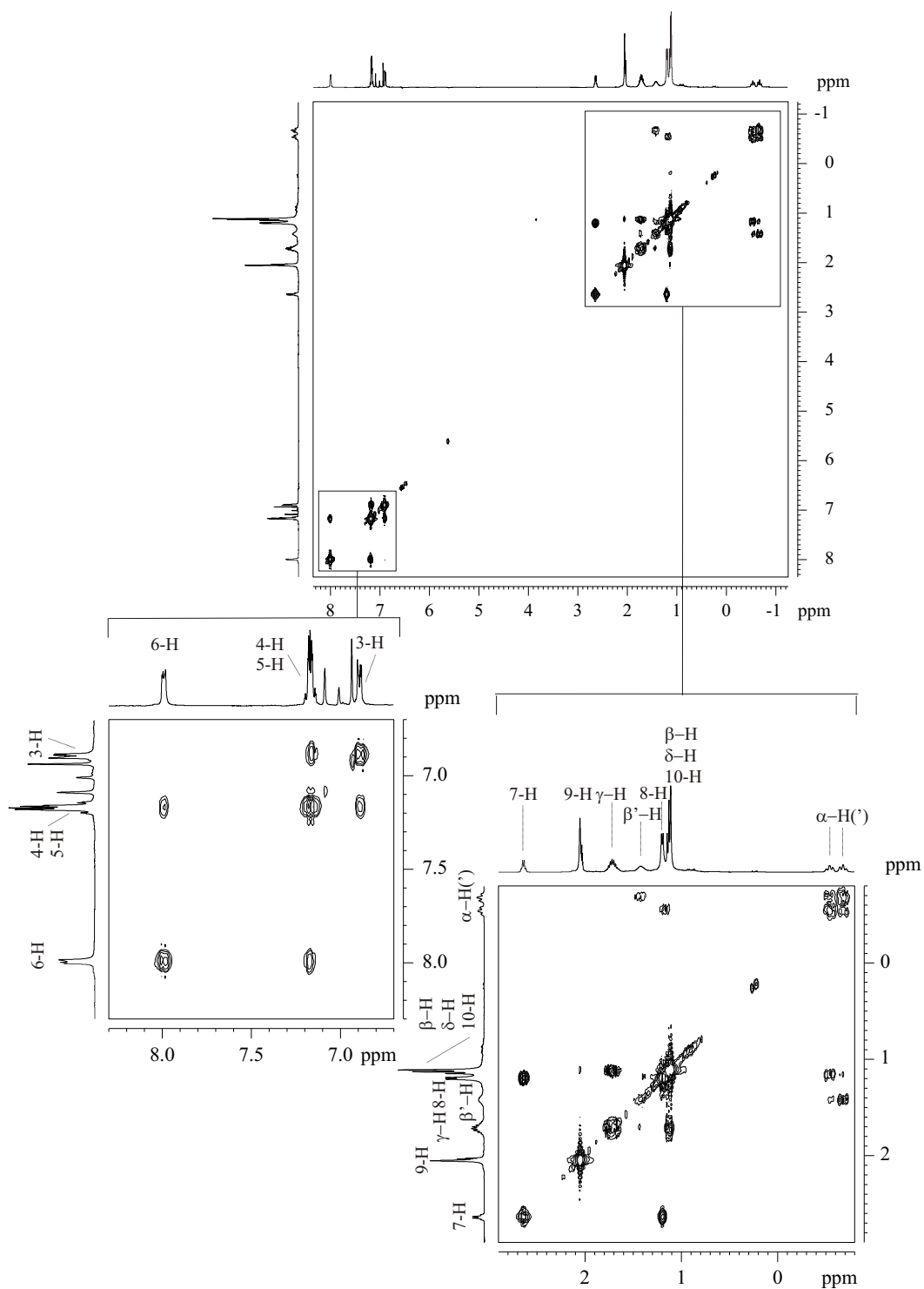


Abbildung 2.6: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von **1** in Toluol-d_8 bei $T = 230 \text{ K}$

Korrelation von γ -H zu β' -H ist deutlich zu erkennen, wohingegen man das Kreuzsignal mit dem β -H aufgrund des starken Diagonalpeaks nicht sehen kann. Das Kreuzsignal von α' -H und β' -H ist bei noch größerer Schnitt-Tiefe zu beobachten. Die Resonanzen von 8-H, 10-H, β -H und δ -H zeigen ebenfalls Korrelationssignale mit $\alpha(\alpha')$ -H. Zwischen 8-H und α' -H kann man deutlich eine Wechselwirkung erkennen, ebenso zwischen α -H und β -H bzw. zwischen α -H und 10-H.

Besonders bemerkenswert ist die Wechselwirkung zwischen α -H und den N-Methylgruppen 9-H und 10-H (siehe Abb. 2.7a). Diese Beobachtung und die Tatsache, dass unter anderem auch zwischen 7-H und γ -H ein deutliches Kreuzsignal sichtbar ist, liefern den Beweis für die Existenz des gemischten Aggregats in Lösung. Dass von den endständigen δ -Protonen keine NOE-Wechselwirkungen zu beobachten sind, unterstützt die räumliche Anordnung der *n*-Butylgruppe, wie sie in der Röntgenstrukturanalyse⁵⁸ nachgewiesen wurde.

Eine Zusammenfassung der Zuordnungen findet sich in Tab. 2.2, eine bildliche Zusammenfassung der gemessenen Kern-Overhauser-Effekte ist in Abb. 2.8 dargestellt.

Tabelle 2.2: Zuordnung der ^1H -Resonanzen von **1** in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$

Nr.	δ/ppm	COSY	NOESY
3-H	6.89	4-H, 5-H, 6-H	4-H
4-H	7.16	3-H, 5-H, 6-H	3-H
5-H	7.18	3-H, 4-H, 6-H	6-H
6-H	7.99	3-H, 4-H, 5-H	5-H
7-H	2.64	8-H	γ -H
8-H	1.19	7-H	α -H
9-H	2.05	10-H	α -H, 10-H
10-H	1.10	9-H	α -H, 9-H
α -H	-0.54	α' -H, β -H, β' -H	α' -H, β -H, 9-H
α' -H	-0.68	α -H, β -H, β' -H	α -H, β' -H, 8-H
β -H	1.14	α -H, α' -H, β' -H, γ -H	α -H, γ -H
β' -H	1.42	α -H, α' -H, β -H, γ -H	α' -H, γ -H
γ -H	1.71	β -H, β' -H, δ -H	β' -H
δ -H	1.12	γ -H	-

Die Nummerierung der Atome erfolgt nach der Kristallstruktur wie in Abb. 2.4, mit

2 Untersuchung der Struktur des gemischten Aggregats **1**

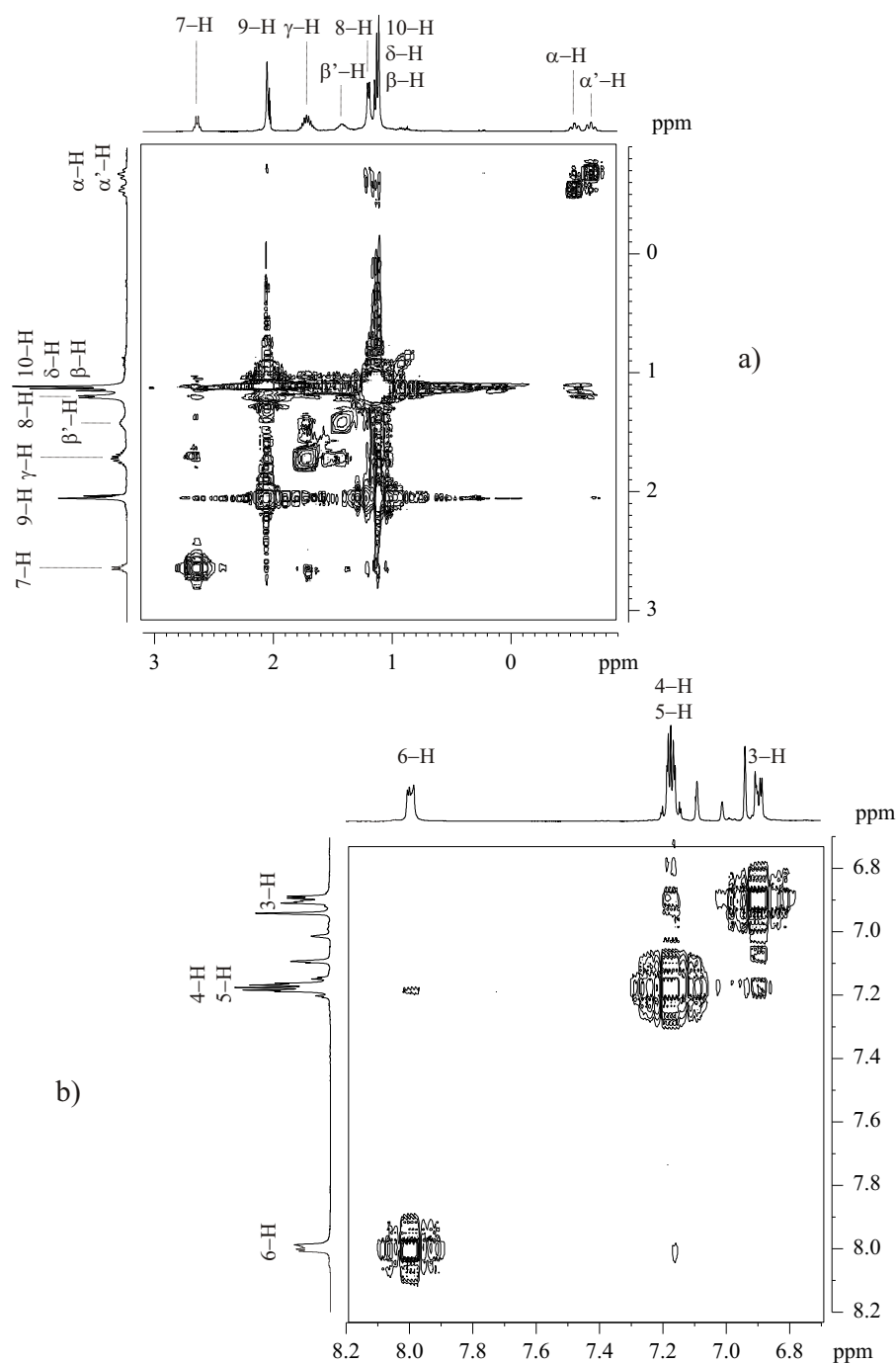


Abbildung 2.7: Ausschnitte der relevanten Bereiche aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum von **1** in $\text{Toluol-}d_8$ bei $T = 230\text{ K}$, a) aliphatischer Bereich, b) aromatischer Bereich

Ausnahme der *n*-Butylkette, bei der die im Text verwendeten Bezeichnungen α , β , γ und δ benutzt wurden. Zugunsten der besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome nicht abgebildet und auch nur das "halbe" Aggregat dargestellt.

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Korrelation zwischen 7-H und dem γ -Proton des Butylrestes wahrscheinlich durch den jeweils anderen Phenyl- und Butylrest zustande kommt, da die Protonen dort einander zugewandt stehen. Ausserdem wurde die Struktur relativ zu Abb. 2.4 um die x-Achse gedreht, um die NOE-Wechselwirkungen besser darstellen zu können.

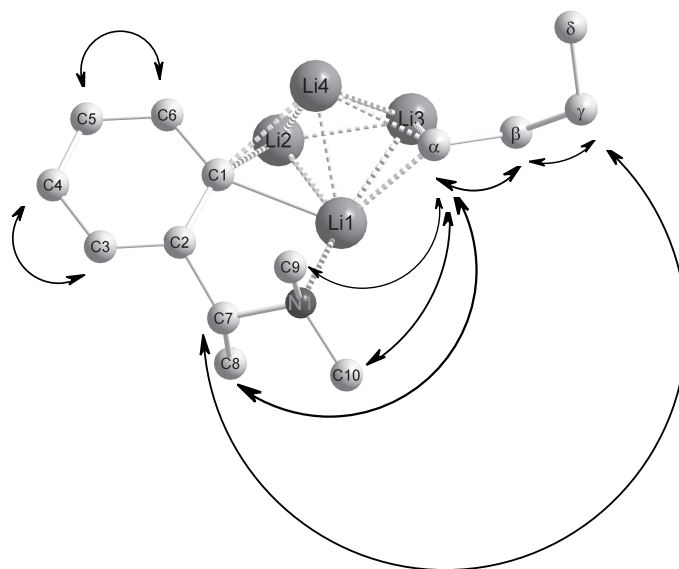


Abbildung 2.8: Zusammenfassung der an **1** gemessenen Kern-Overhauser-Effekte (NOE)

2.4.2 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

2.4.2.1 Zuordnung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen

Die bisher erhaltenen Ergebnisse werden durch das in Abb. 2.9 abgebildete ^{13}C -Spektrum bestätigt. Auf den ersten Blick sieht man sofort die charakteristischen Resonanzen der beiden lithiierten Kohlenstoffatome C-1 und C- α bei tiefem bzw. hohem Feld.

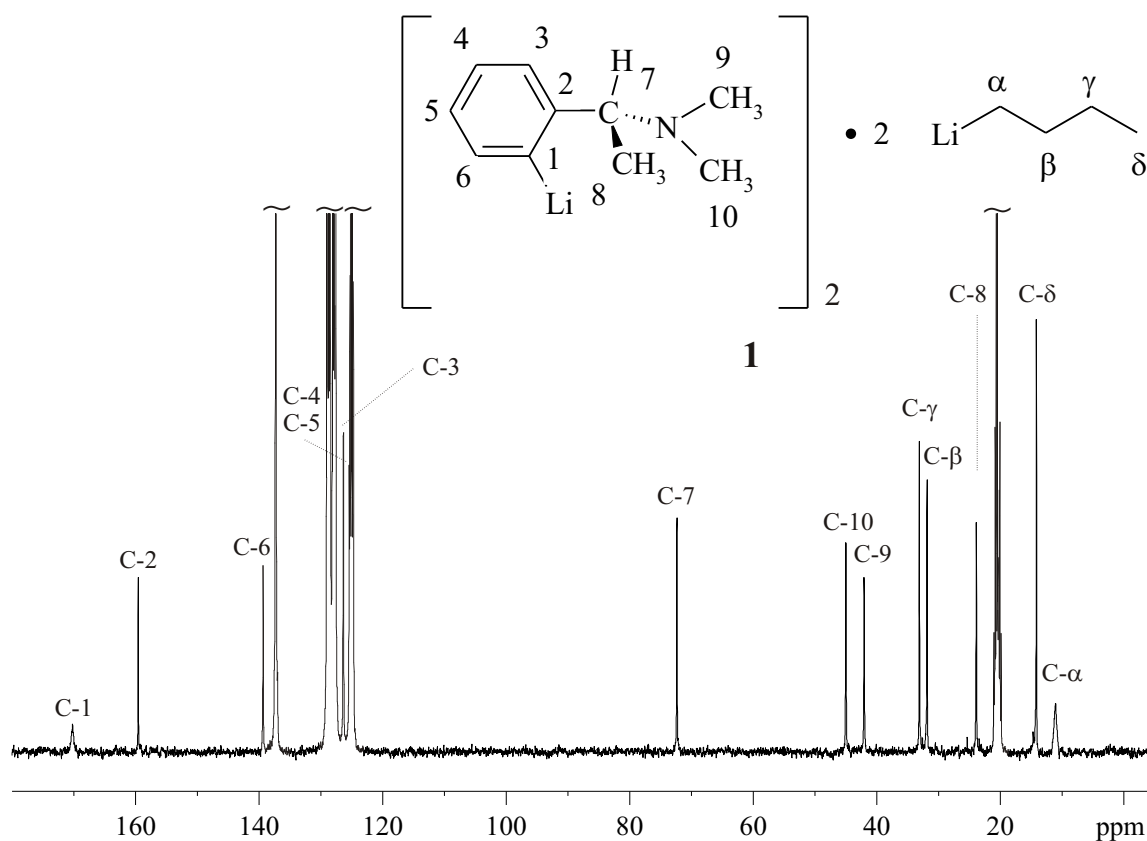


Abbildung 2.9: ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** in Toluol-d_8 bei $T = 230\text{ K}$

Die genaue Zuordnung der ^{13}C -Signale erfolgte mit Hilfe zweidimensionaler Techniken. Ein gradientenunterstütztes ^1H , ^{13}C -HMQC-Spektrum, dargestellt in Abb. 2.10, gibt Auskunft über die Identität der primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffatome.

Um die quarternären Kohlenstoffatome C-1 und C-2 korrekt zuordnen zu können,

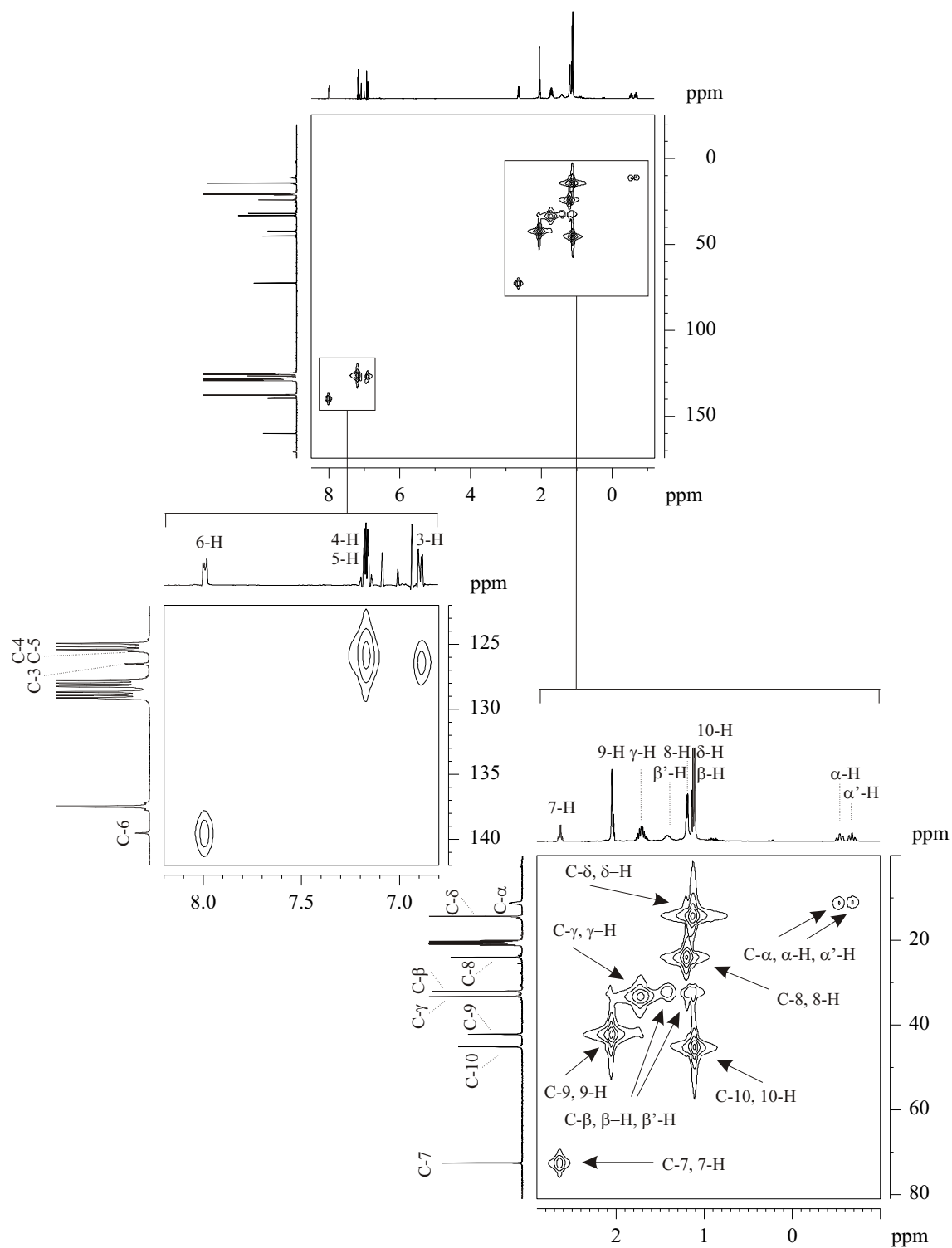


Abbildung 2.10: ^1H , ^{13}C -HMQC-Spektrum von **1** in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$

nutzt man die ${}^2J({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H})$ -Kopplungen zum jeweils benachbarten Proton, die sich mit einem ${}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum nachweisen lassen. Die Messung wurde für die C,H-Kopplungen im aromatischen Teil des Aggregats optimiert, der relevante Ausschnitt ist in Abb. 2.11 zu sehen. Die Ergebnisse der Zuordnung der ${}^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen sind in Tab. 2.3 verzeichnet.

2.4.2.2 ${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H})$ -Kopplungen

Die ${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten des Aggregats **1** wurden durch zwei verschiedene NMR-Methoden bestimmt. Dabei kamen sowohl heteronukleare 2D-J-resolved Experimente, dargestellt in Abb. 2.12, als auch ${}^{13}\text{C}, {}^1\text{H}$ -gekoppelte HMQC-Messungen zum Einsatz. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.4 zusammengefasst.

Im J-resolved ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum sind die ${}^{13}\text{C}, {}^1\text{H}$ -Kopplungen für das α -C-Atom des *n*-Butylrestes nicht zu beobachten, auch Variationen der Messparameter und eine größere Schnitt-Tiefe konnten hier keine Abhilfe schaffen.

2.4.2.3 ${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^6\text{Li})$ -Kopplungen

Bei 230 K beobachtet man im ${}^1\text{H}$ -entkoppelten ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum eine Aufspaltung des α -Kohlenstoffatoms des im Aggregat gebundenen *n*-Butyllithium, deren Ursache die skalare ${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^6\text{Li})$ -Kopplung ist. Die Aufspaltung ist allerdings nicht genügend ausgeprägt, um genaue Aussagen über die Multiplizität zu treffen. Im Resonanzsignal des lithiierten Kohlenstoffatoms C-1 im Phenylring wird die Kopplung lediglich durch eine Verbreiterung des Signals repräsentiert. In beiden Fällen wurde versucht, die Multipllettstruktur durch *Gauß*-Multiplikation sichtbar zu machen, was im Falle des C- α etwas besser gelang. Trotzdem ist nicht genau ersichtlich, in wieviele Linien das Signal aufspaltet, da - trotz einer hohen Scan-Zahl (NS = 20 k) - das Signal/Rausch-Verhältnis nicht gut genug ist.

Aus den vorhandenen Feinstruktur-Linien können für die Beträge der ${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^6\text{Li})$ -Kopplungen im Butylrest $J = 5.9$ Hz und $J = 6.6$ Hz entnommen werden. Daraus kann geschlossen werden, dass hier also die Kopplung des C- α zu zwei verschiedenen Lithiumspezies zu beobachten ist, was mit der Festkörper-Struktur ebenso in Einklang wäre, wie es auch eine Analogie zum Verhalten der Verbindung **2** darstellt. Ausserdem kann man annehmen, dass das Resonanzsignal durch die Überlagerung zweier Signale

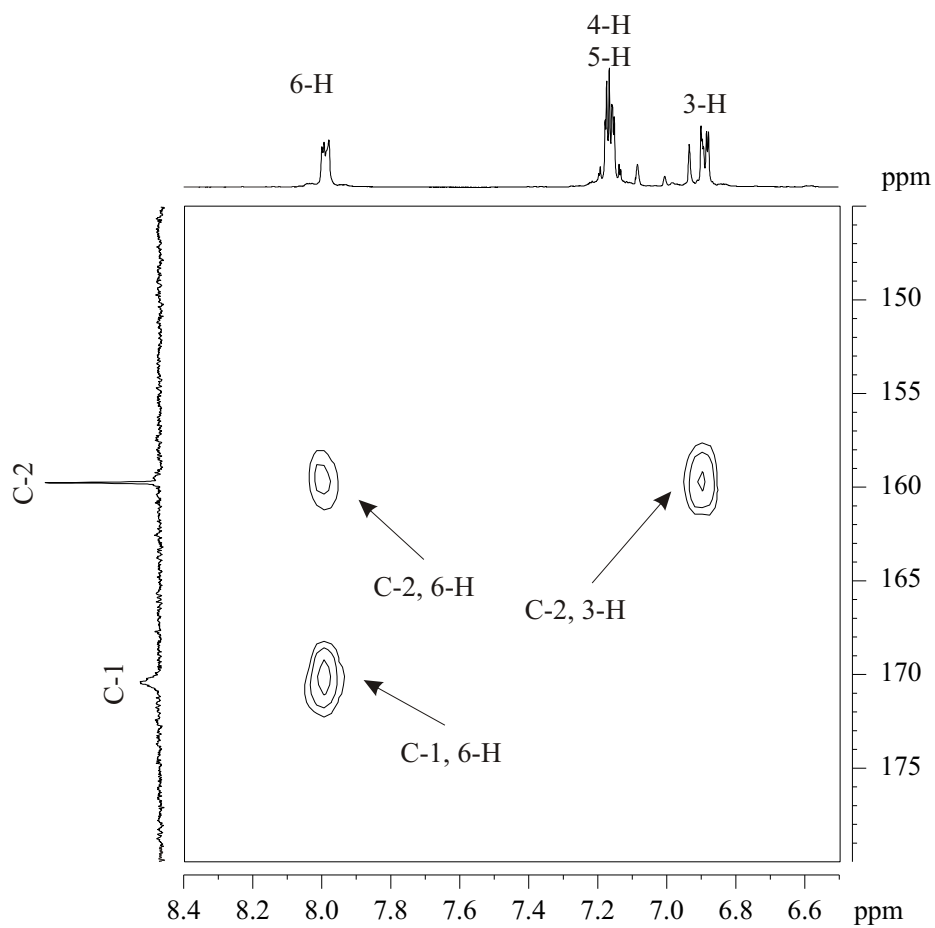


Abbildung 2.11: Ausschnitt aus dem $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum von **1** in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$

Tabelle 2.3: Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **1** in Toluol- d_8 bei $T = 230\text{ K}$

Nr.	δ/ppm	HMQC
C-1	170.4	-
C-2	159.7	-
C-3	126.5	3-H
C-4	125.5	4-H
C-5	125.5	5-H
C-6	139.5	6-H
C-7	72.4	7-H
C-8	23.9	8-H
C-9	42.1	9-H
C-10	45.1	10-H
C- α	11.1	α -H, α' -H
C- β	31.9	β -H, β' -H
C- γ	33.2	γ -H
C- δ	14.2	δ -H

Tabelle 2.4: $^1\text{J}(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von **1** in Toluol- d_8 bei $T = 230\text{ K}$

Nr.	δ/ppm	J-resolved ^1J (Hz)	HMQC ^1J (Hz)
C-1	170.4	-	-
C-2	159.7	-	-
C-3	126.5	153.7	156.0
C-4	125.5	158.6	161.1
C-5	125.5	158.6	161.1
C-6	139.5	147.9	148.4
C-7	72.4	134.1	136.2
C-8	23.9	128.4	129.8
C-9	42.1	130.3	133.6
C-10	45.1	131.9	133.6
C- α	11.1	-	99.6
C- β	31.9	119.2	120.0
C- γ	33.2	124.9	125.8
C- δ	14.2	123.0	125.9

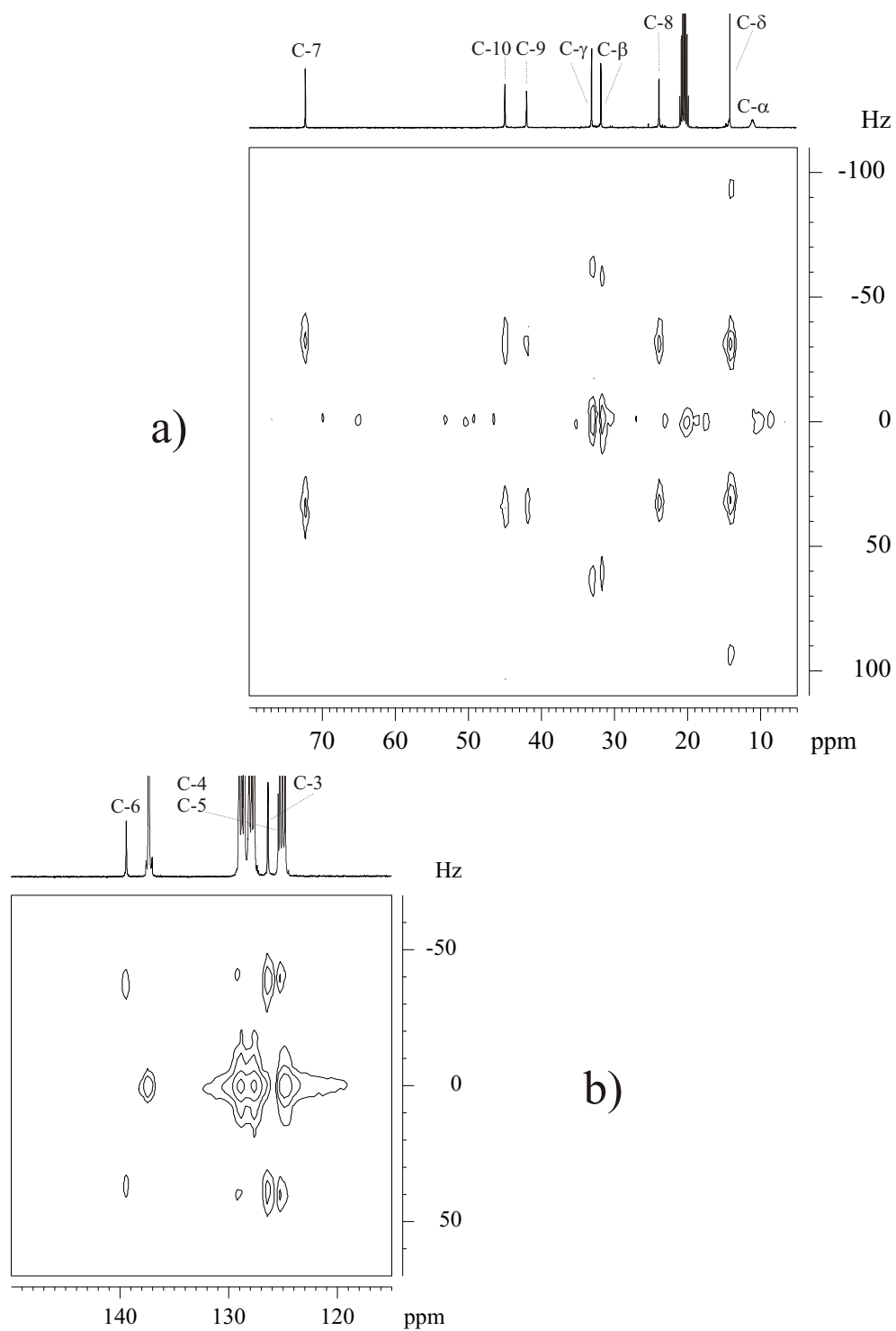


Abbildung 2.12: 2D-J-resolved- ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** in Toluol-d_8 bei $T = 230\text{ K}$;
 a) aliphatischer Bereich, b) aromatischer Bereich

zustande kommt, was die Analyse erschwert. Auf der Basis der erhaltenen Kopplungskonstanten und unter der Annahme der Kopplung von C- α zu je zwei Lithium-Atomen zweier unterschiedlicher Spezies konnte das C- α -Teilspektrum simuliert werden. Allerdings ist die Linienform des simulierten Spektrums abweichend von der des experimentellen Spektrums. Nimmt man aber an, dass die dem C- α benachbarten Lithiumatome einerseits die drei Atome der Tetraederfläche und andererseits zwei Atome einer Tetraederkante aus einer benachbarten Aggregateinheit sind, so kommt man auf fünf Nachbarn. Auch hier sind zwei Kopplungskonstanten möglich, so dass dieses Modell plausibel erscheint. Die Simulation bestätigt diesen Gedankengang. Nach der allgemeinen, auch für ^{13}C -Signale gültigen, Multiplizitätsregel $m = 2 n I + 1$ (mit m = Multiplizität, n = Anzahl der benachbarten Li-Atome und I = Spinquantenzahl, für ^6Li ist $I = 1$) ist also eine Aufspaltung in 11 Linien zu erwarten. Experimentelle und simulierte Multipletts sind in Abb. 2.14 einander gegenübergestellt.

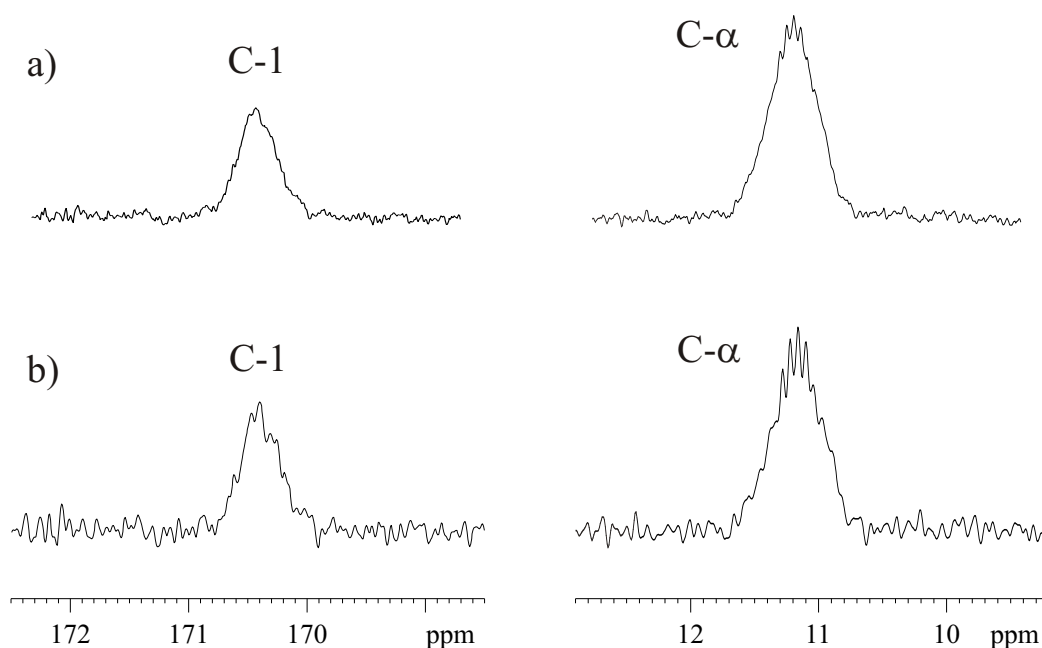


Abbildung 2.13: Ausschnitte aus dem ^{13}C -Spektrum von **1** in Toluol- d_8 bei $T = 230$ K,
 a) Spektrum ohne *Gauß*-Multiplikation b) Spektrum mit *Gauß*-Multiplikation

Für den Fall des lithiierten Kohlenstoffatoms C-1 im Phenylring ließ sich auch durch *Gauß*-Multiplikation keine Verbesserung der Aufspaltung erreichen. Zudem wurde versucht, das Problem durch Messung bei tieferen Temperaturen zu lösen. Dabei stellte sich heraus, dass die Probe bei Temperaturen unterhalb 230 K zu viskos wurde und daher keine bessere Auflösung zu beobachten war.

Zwar traten bei der Untersuchung von **2** ähnliche Probleme auf, jedoch ist sicherlich ein Grund für die schlechte Auflösung der Multipletts die nur teilweise gelungene ^6Li -Markierung der Verbindung **1**. Insbesondere ist davon der Phenylring betroffen, da hier die Lithiierung mit *tert.*-Butyllithium erfolgen musste, bei dem der Isotopenaustausch nicht völlig erfolgreich war, wohingegen zur Synthese des Aggregats $[\text{}^6\text{Li}]\text{-}n\text{-Butyllithium}$ verwendet werden konnte.

Auf Vergleiche der aus der Röntgenstrukturuntersuchung entnommenen Bindungsabstände von C- α zu den Lithiumatomen mit der Größe der skalaren Kopplung wird hier verzichtet, da zwischen diesen beiden Parametern nicht unbedingt ein Zusammenhang bestehen muss⁶⁸ und somit eine Diskussion als nicht sinnvoll erscheint.

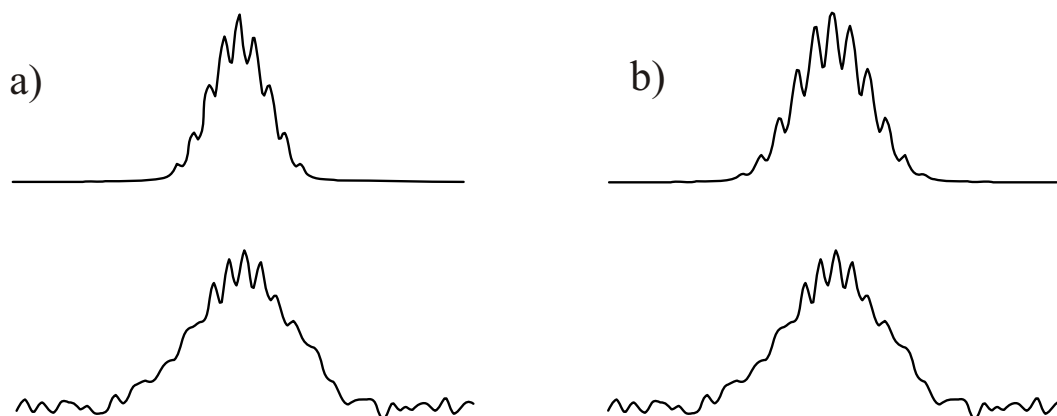


Abbildung 2.14: a) Experimentelles (unten) und simuliertes (oben) Multiplett von C- α in Verbindung **1** für 4 Li-Nachbarn b) Experimentelles (unten) und simuliertes (oben) Multiplett von C- α in Verbindung **1** für 5 Li-Nachbarn

2.4.3 ^6Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen

2.4.3.1 Zuordnung der ^6Li -chemischen Verschiebungen

Bei Temperaturen unterhalb von 280 K sind im ^6Li -NMR-Spektrum von **1**, wie in Abb. 2.15 dargestellt, zwei deutlich getrennte Lithium-Signale zu beobachten. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da schon aufgrund der Röntgenstrukturanalyse zwei Lithiumspezies zu erwarten sind. Die bei 230 K ermittelten chemischen Verschiebungen der beiden Resonanzen betragen $\delta = 1.70$ und 2.53 ppm (relativ zu 0.1 m LiBr in THF). Die Lithiumatome unterscheiden sich in Bezug auf die benachbarten Phenyl- bzw. Butylreste. Zu beiden Spezies gehören jeweils zwei Lithiumatome.

Während eine Lithiumspezies (Li-1, Li-2) von zwei Phenylringen und einem Butylrest koordiniert wird, ist die andere Lithiumspezies (Li-3, Li-4) von zwei Butylresten und einem Phenylring umgeben. Die dringlichste Aufgabe ist es, die Resonanzen den entsprechenden Positionen zuzuordnen.

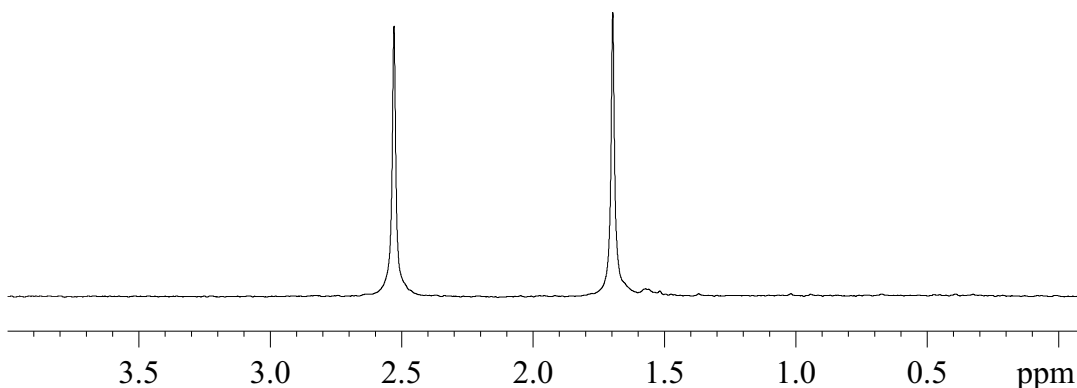


Abbildung 2.15: ^6Li -NMR-Spektrum von **1** in Toluol- d_8 bei $T = 230$ K

2.4.3.2 Heteronukleare $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -Kern-Overhauser-Experimente

Erfolgversprechend für diesen Zweck sind Kern-Overhauser-Experimente, die im heteronuklearen Fall ursprünglich für die Kernpaare $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$ entwickelt wurden.^{69–71} Durch *W. Bauer*^{56,57} wurde die Methode mit dem $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-Experiment auf das Spinpaar $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ übertragen und hat in der lithiumorganischen Chemie inzwischen große Bedeutung erlangt.⁷²

Durch die im HOESY nachweisbaren dipolaren Kopplungen zwischen den Kernen kann man auf die räumliche Nachbarschaft im Aggregat schließen und sollte so unabhängig vom ${}^6\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$ -HMQC die Lithiumresonanzen den entsprechenden Positionen innerhalb des Aggregats zuordnen können.

Betrachtet man nun das ${}^6\text{Li}$, ${}^1\text{H}$ -HOESY-Spektrum, so fällt zunächst auf, dass beide Lithium-Signale mit den gleichen Protonen in Wechselwirkung treten. Eine Ausnahme bildet hier das β' -H des Butylrestes, das nur mit dem Hochfeld-Li-Signal wechselwirkt. Die α - und α' -Protonen zeigen zu beiden Lithiumpositionen dipolare Kopplung, wobei kein signifikanter Intensitätsunterschied festzustellen ist. Vergleicht man hier direkt mit der Struktur im Festkörper, so ist dies nicht verwunderlich, weil sowohl α -H als auch α' -H aus beiden Butylresten jeweils einem Lithiumatom in unterschiedlicher Position zugewandt sind, nämlich Li-1 und Li-4 bzw. Li-2 und Li-4.

Im Fall der β - und β' -H besteht von der Tieffeldresonanz nur eine Wechselwirkung zum β -H, die auch von geringerer Intensität ist als die zwischen Hochfeldsignal und β -H. Zudem beobachtet man, wie bereits erwähnt, vom Hochfeldsignal eine Kopplung zum β' -H, nicht aber vom Tieffeldsignal. Zieht man wieder die Kristallstruktur hinzu, so erkennt man, dass durch die Zick-Zack-Anordnung der Butylreste dem Li-3 sowohl β -H als auch β' -H, dem Li-1 aber nur β -H zugewandt ist. Zum besseren Verständnis sind diese Ausführungen in einem Ausschnitt der Röntgenstrukturanalyse in Abb. 2.17 illustriert, der Übersichtlichkeit halber sind nur der Lithium-Tetraeder und die n -Butylreste mit den α , α' - und β, β' -Protonen abgebildet.

Letztlich findet noch eine Wechselwirkung beider Lithiumspezies mit dem am Phenylring befindlichen 6-H statt, diese ist im Falle der von zwei Phenylringen koordinierten Li-1 und Li-2 wesentlich stärker ausgeprägt und gibt damit einen weiteren Beweis für die bisher getroffene Zuordnung. Diese Erkenntnisse decken sich mit den aus der Kristallstruktur erhaltenen Informationen.

Dass keine dipolare Kopplung zwischen den Protonen der N-Methylgruppen 9-H und 10-H zu beobachten ist, entspricht ebenfalls der Struktur im Festkörper. Die N-Methylgruppen stehen den Lithiumatomen abgewandt, so dass keine Wechselwirkung mehr möglich ist.

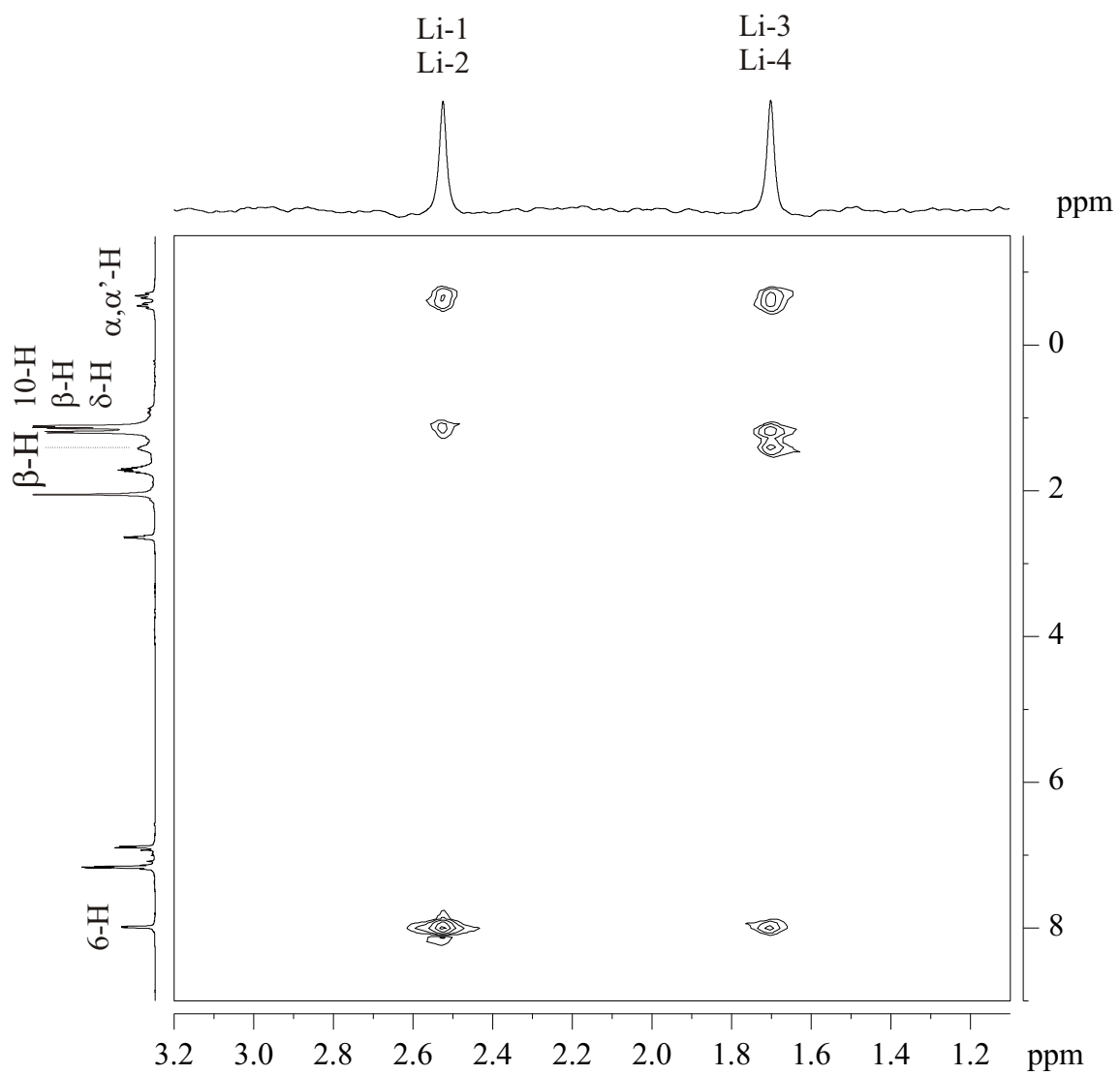


Abbildung 2.16: ${}^6\text{Li}, {}^1\text{H}$ -HOESY-Spektrum von **1** in Toluol- d_8 bei $T = 230$ K

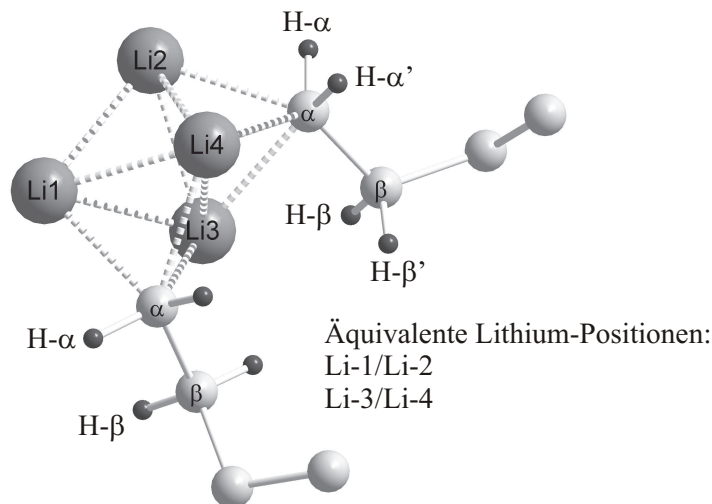


Abbildung 2.17: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**

2.4.4 ^{15}N -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Als besonders reizvoll erscheint die Durchführung ^{15}N -NMR-spektroskopischer Untersuchungen an Verbindung **1**, da bei der Aufklärung der Lösungsstruktur von **2** eine 1:1:1-Triplett-Aufspaltung der ^{15}N -Signale beobachtet wurde.⁶¹ Diese Aufspaltung wird durch die Kopplung des ^{15}N -Kerns mit dem Spin-1-Kern ^6Li hervorgerufen. Das ist insofern erstaunlich, als es sich um eine skalare Kopplung über eine koordinative Bindung handelt und sie bei natürlicher Häufigkeit des seltenen und unempfindlichen Isotops ^{15}N (natürliche Häufigkeit: 0.365 %, relative Empfindlichkeit zu ^1H : 0.001)⁵⁵ nachgewiesen wurde. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde von ähnlichen Phänomenen nur selten berichtet,⁷³⁻⁷⁵ zudem handelte es sich immer um ^{15}N -markierte Verbindungen.

So galt es also herauszufinden, ob an Verbindung **1** ebenfalls eine skalare Kopplung zwischen ^6Li und ^{15}N nachzuweisen ist. Zu diesem Zweck wurden bei verschiedenen Temperaturen ^{15}N -NMR-Spektren aufgenommen.

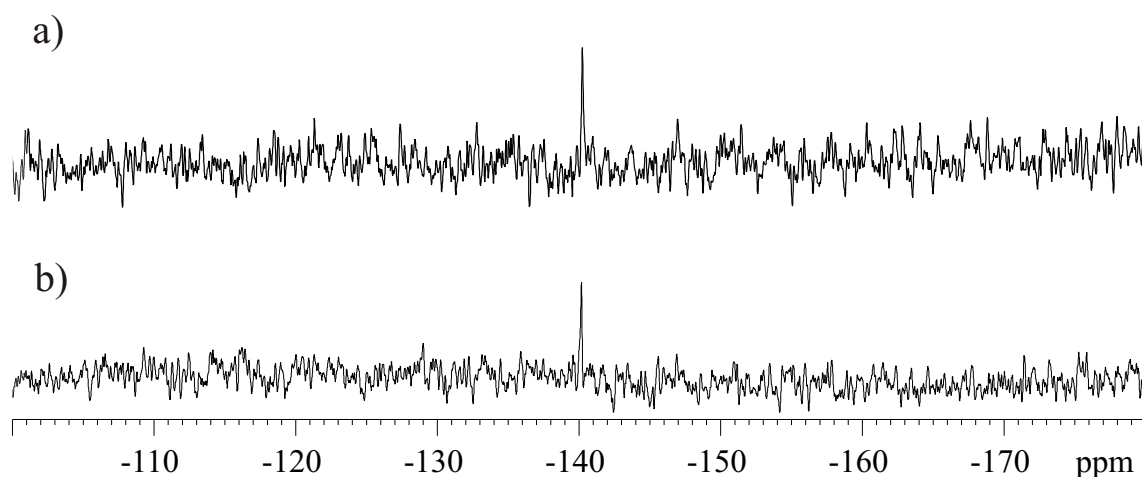


Abbildung 2.18: ^{15}N -NMR-Spektren von **1** in Toluol- d_8 a) bei $T = 293$ K, b) bei $T = 230$ K, relativ zu Nitromethan

Zunächst wurde bei Raumtemperatur gemessen, da aufgrund der geringen ^{15}N -Häufigkeit lange Messzeiten erforderlich sind. Hierbei erhielt man erwartungsgemäß ein Signal ($\delta = 140.16$ ppm), das aber keinerlei Aufspaltung zeigt. Ein weiterer Versuch bei 230 K lieferte zwar die angestrebte geringere Linienbreite, jedoch konnte auch hier keine Multiplett-Aufspaltung beobachtet werden. Damit erübrigen sich bezüglich des Nuklids ^{15}N weitere Untersuchungen.

Im Falle der Verbindung **2** war das Molekül zwar nicht ^{15}N -, wohl aber vollständig ^6Li -markiert. Offenbar ist der ^6Li -Anteil im Aggregat **1** doch zu gering, um eine $^6\text{Li},^{15}\text{N}$ -Kopplung beobachten zu können. Prinzipiell könnte auch der Abstand der Kerne zueinander eine Rolle spielen. Da aber die N-Li-Abstände mit 2.0 bis 2.1 Å im gleichen Bereich liegen wie die der Verbindung **2**, ist der Grund eher in der nur partiellen ^6Li -Markierung zu suchen.

2.5 Multinukleare Studien zur Aggregatdynamik

2.5.1 Temperaturabhängigkeit des ^6Li -NMR-Spektrums

Besonders interessant ist eine Untersuchung des dynamischen Verhaltens des Aggregats **1**, da hiermit zur Aufklärung des Solvationsverhaltens lithiumorganischer Verbindungen beigetragen wird und auch direkte Vergleiche mit dem temperaturabhängigen Verhalten der Verbindung **2** möglich sind. Aus den über einen großen Temperaturbereich aufgenommenen ^6Li -Spektren, dargestellt in Abb. 2.20 und 2.21, lassen sich die Aktivierungsparameter bestimmen, die die Unterscheidung von *inter*- und *intra*-Aggregat-Austausch ermöglichen. Während bei Verbindung **2** bereits bei Raumtemperatur nur ein Signal und damit ein schneller Austausch der Lithiumkerne zu beobachten war, tritt dieser Effekt bei dem hier untersuchten Aggregat erst bei ca. 320 K ein. Wird die Lösung abgekühlt, friert dieser Prozess auf der NMR-Zeitskala ein und es sind zwei Lithium-Signale zu beobachten, die mit sinkender Temperatur wandern. Das Hochfeldsignal erfährt eine leichte Hochfeldverschiebung, das Tieffeldsignal eine geringe Tieffeldverschiebung. Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen der Li-Resonanzen sind linear und wurden für die Auswertung der Linienform zur Extrapolation der ^6Li -chemischen Verschiebungen in den Koaleszenzbereich verwendet. Genauere Angaben dazu befinden sich im Anhang. Die durch die Simulation der temperaturabhängigen Spektren gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten des ^6Li -Austauschs sind in Tab. 2.5 zusammengestellt.

Aus diesen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich durch Anwendung der *Eyring*-Gleichung

$$\ln\left(\frac{k}{t}\right) = 23.76 - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (2.1)$$

die folgenden Aktivierungsparameter berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= 50.8 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^\ddagger &= -61.0 \pm 20.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta G^\ddagger_{298} &= 68.9 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Tabelle 2.5: Geschwindigkeitskonstanten des ${}^6\text{Li}$ -Austauschprozesses in **1**

T(K)	229.1	235.5	242.0	246.6	253.5	259.2	264.2	269.90	276.2	282.8
k(s⁻¹)	0.01	0.02	0.03	0.05	0.10	0.17	0.39	0.50	0.83	1.52
T(K)	289.5	296.2	303.1	308.7	315.3	323.8	330.7	337.0	343.8	349.1
k(s⁻¹)	2.90	4.80	9.00	9.00	15.00	30.00	50.00	65.00	90.00	123.00

Der als Basis für die Berechnungen dienende *Eyring*-Plot ist in Abb. 2.19 dargestellt. Die zu den Aktivierungsparametern angegebenen Fehler beziehen sich auf die Standardabweichung der Messpunkte, der Korrelationskoeffizient der linearen Regression beträgt 0.998 und bestätigt damit die Zuverlässigkeit der durch die Spektrensimulation erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten für den ${}^6\text{Li}$ -Austausch.

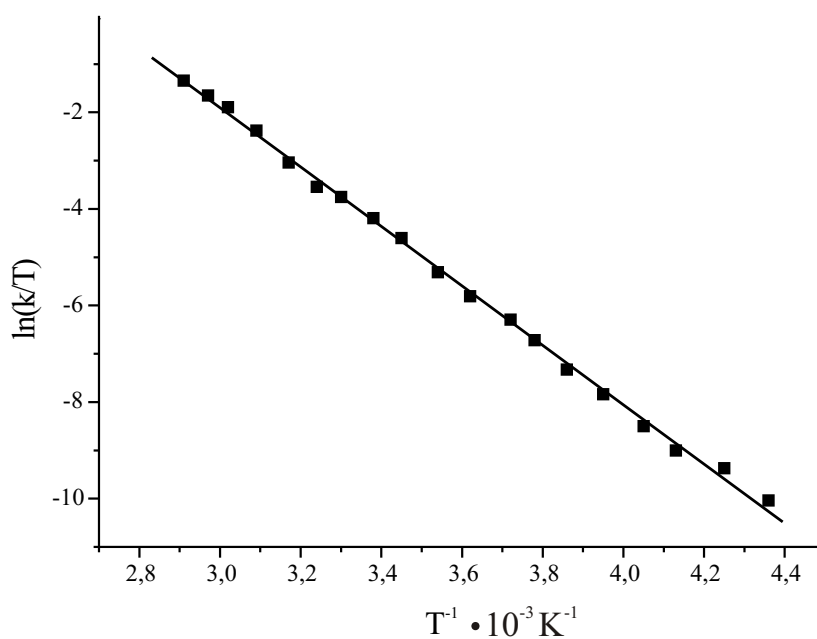


Abbildung 2.19: *Eyring*-Diagramm des ${}^6\text{Li}$ -Austauschs in **1**

Vergleicht man die hier errechneten Werte für die Aktivierungsparameter mit denen des gemischten Aggregats **2**, so stellt man fest, dass sich ΔH^\ddagger und ΔG^\ddagger für beide Verbindungen in der gleichen Größenordnung bewegen. Für Verbindung **2** wurden für

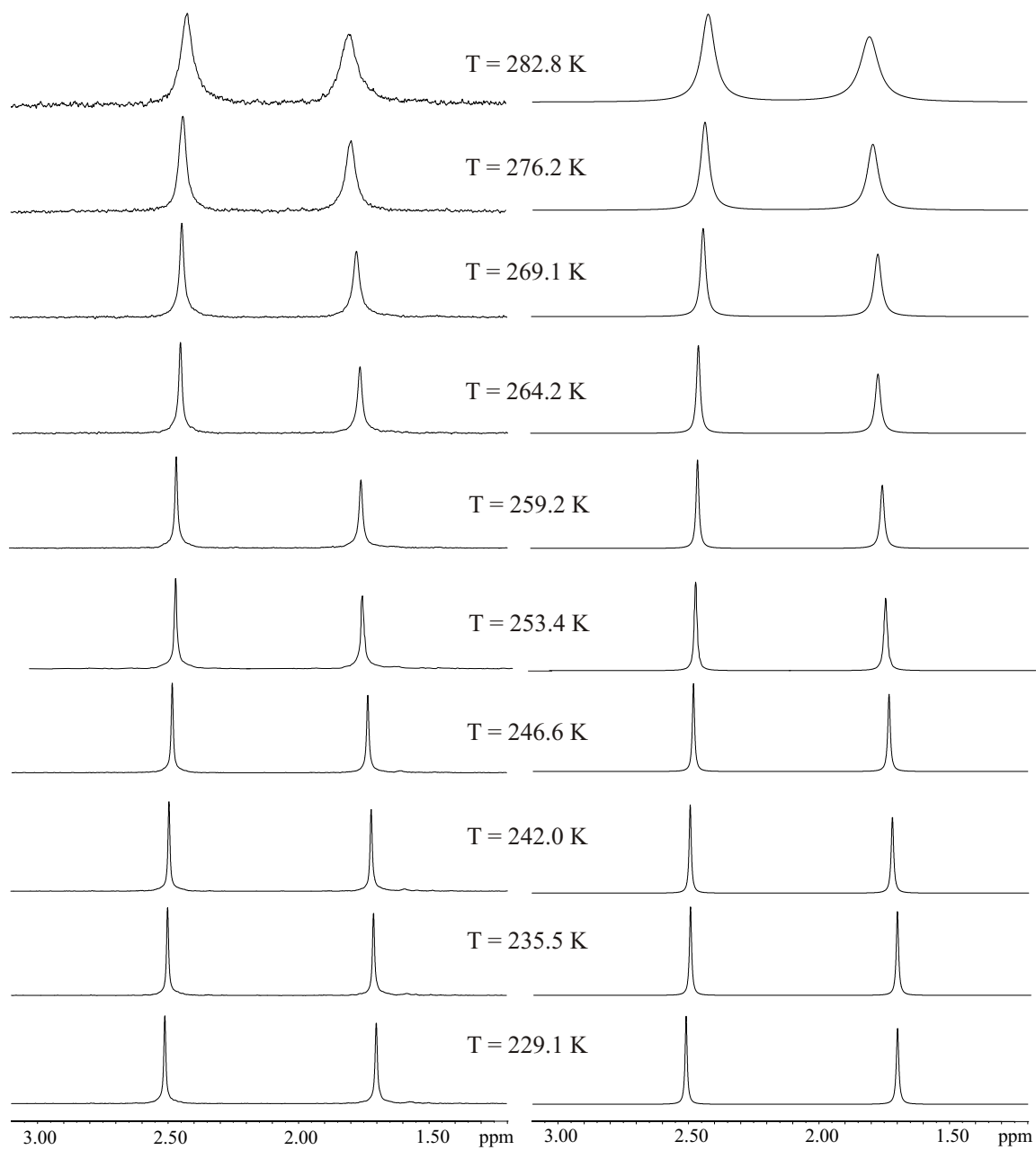


Abbildung 2.20: Temperaturabhängigkeit des ^6Li -NMR-Spektrums von **1** im Bereich von 229.1 K bis 282.8 K, experimentelle und simulierte Spektren

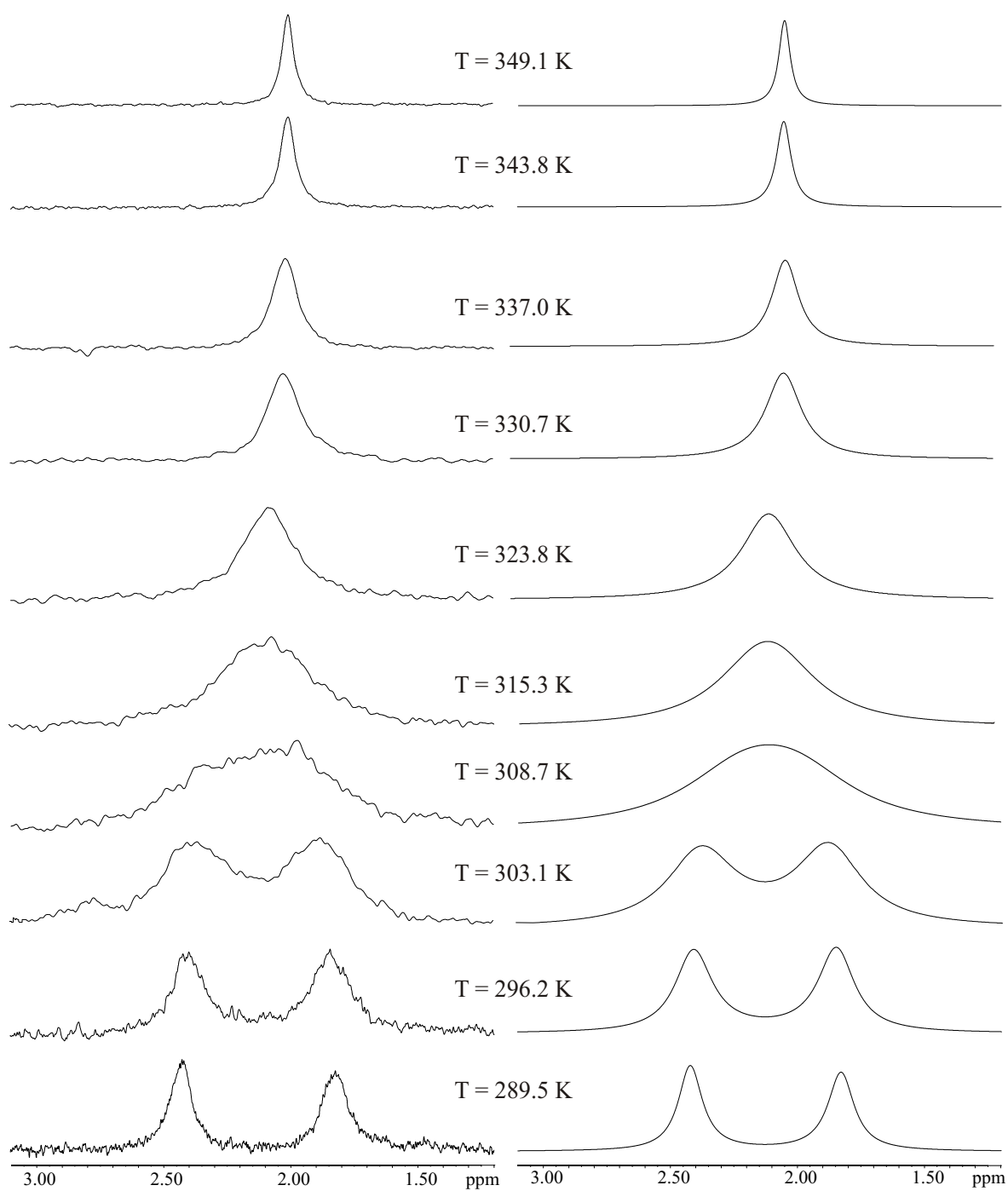


Abbildung 2.21: Temperaturabhängigkeit des ^6Li -NMR-Spektrums von **1** im Bereich von 289.5 K bis 349.1 K, experimentelle und simulierte Spektren

$\Delta H^\ddagger = 61.0 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für $\Delta G^\ddagger_{298} = 60.7 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ errechnet.⁶⁰ Auffällig ist die festgestellte stark negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger . Für **2** wurde dagegen $\Delta S^\ddagger = 1.0 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ gefunden. Dies ist für den vorliegenden Fall ein Hinweis auf einen *inter*-Aggregataustausch, wenn auch keine abschließende Entscheidung darüber getroffen werden kann. Eine weiterführende Diskussion ist im folgenden Kapitel 2.5.2 zu finden.

2.5.2 Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums

Die Tatsache, dass die beiden Lithium-Positionen bei höheren Temperaturen infolge eines dynamischen Prozesses zu einem Signal verschmelzen, sollte sich auch im ¹H-NMR-Spektrum niederschlagen. Während für die aromatischen Protonen am Phenylring keine dynamischen Effekte festzustellen sind, ist hier insbesondere der aliphatische Bereich des Spektrums interessant. In Abb. 2.22 ist eine Auswahl der erhaltenen Spektren dargestellt.

Für die N-Methyl-Protonen 9-H und 10-H kann kein gemeinsamer dynamischer Prozess beobachtet werden. Die Signale bewegen sich bei Temperaturerhöhung nur minimal aufeinander zu, während bei den Untersuchungen des Aggregats **2** bei vergleichbaren Temperaturen schon Koaleszenz festzustellen war. Dies spricht gegen eine schnelle Rotation um die C-N-Bindungsachse. Eine Rotation des Phenylrings über der Li-Tetraederfläche ist hier nicht wie bei Verbindung **2** nachweisbar, da im hier untersuchten Fall nur eine Dimethylamino-Gruppe am Phenylring vorliegt und somit eine Möglichkeit zur Koaleszenz fehlt. Erstaunlicherweise beobachtet man aber für 8-H und 10-H eine Verschmelzung der Signale, die aber nicht von einem dynamischen Prozess herrühren muss, da die beiden Resonanzen schon bei tiefen Temperaturen eine sehr geringe Verschiebungsdifferenz aufweisen.

Ausserdem kann man für den bei tiefen Temperaturen sehr unübersichtlichen Bereich zwischen 1.0 und 1.3 ppm beobachten, dass die δ -H-Resonanz bei Temperaturerhöhung einen starken Hochfeldshift erfährt. Dies führt dazu, dass bei hohen Temperaturen das Triplett des δ -H, das vorher durch die Resonanzen von 8-H, 10-H und β -H überlagert war, deutlich sichtbar wird.

Die beiden Signale der bei tiefer Temperatur diastereotopen α -Protonen des *n*-Butylrestes verschmelzen bei höheren Temperaturen zu einem Signal. Fraglich ist allerdings, ob es sich hierbei um einen zufälligen Effekt handelt, der auf der Temperaturabhän-

gigkeit der chemischen Verschiebung beruht, oder um eine echte Koaleszenz aufgrund eines dynamischen Effekts.

Da es sich bei den α -Protonen um ein gekoppeltes Spinsystem handelt, ist eine Simulation dynamischer Prozesse - und damit die Berechnung der drei Aktivierungsparameter wie im Falle der temperaturabhängigen ^6Li -NMR-Spektren - mit Hilfe herkömmlicher Software nicht möglich. Stattdessen soll nun eine Abschätzung des Parameters ΔG^\ddagger bei der Koaleszenztemperatur T_c erfolgen. Dazu wird zunächst die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante am Koaleszenzpunkt (k_{Kool}) berechnet. Dies geschieht näherungsweise mit der folgenden Gleichung:⁵⁵

$$k_{Kool} = \frac{\pi \sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + 6J_{AB}^2}}{\sqrt{2}} \quad (2.2)$$

ν_A und ν_B sind die chemischen Verschiebungen von α -H und α' -H, J_{AB} die geminale Kopplung zwischen diesen beiden Protonen. Dabei werden weitere Kopplungen vernachlässigt, was aber nicht zu gravierenden Fehlern führen sollte. Die geminale Kopplung ist aus dem eindimensionalen ^1H -NMR-Spektrum nicht direkt abzulesen. Daher wurden die Kopplungen, die Hüls am *n*-Butylrest der Verbindung **2** durch weiterführende Experimente⁶⁰ ermittelte, als Startwerte für eine Spektrensimulation der α - und α' -Protonen benutzt, da die Protonen in beiden Verbindungen das gleiche Aufspaltungsmuster zeigen. Die Simulation ergab für die geminale Kopplung J_{AB} einen Betrag von 11.7 Hz. Der mit Gl 2.2 erhaltene Wert für k_{Kool} beträgt 280 s^{-1} und kann dann in die *Eyring*-Gleichung⁵⁵

$$\Delta G^\ddagger = RT \left(23.76 + \ln \frac{k}{T} \right) \quad (2.3)$$

eingesetzt werden, wobei für T die Koaleszenztemperatur T_c benutzt wird. Dabei lässt sich T_c den erhaltenen temperaturabhängigen Spektren entnehmen, die in 5 K-Schritten aufgenommen, aber nicht alle abgebildet wurden.

Die Koaleszenztemperatur war bei 329.9 K erreicht, damit erhält man für die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 64.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Zwar ist bei der Interpretation einer solchen Abschätzung Vorsicht geboten, jedoch liegt der ΔG^\ddagger -Wert sehr nah an dem für den Li-Austauschprozess errechneten $\Delta G^\ddagger_{298} = 68.9 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

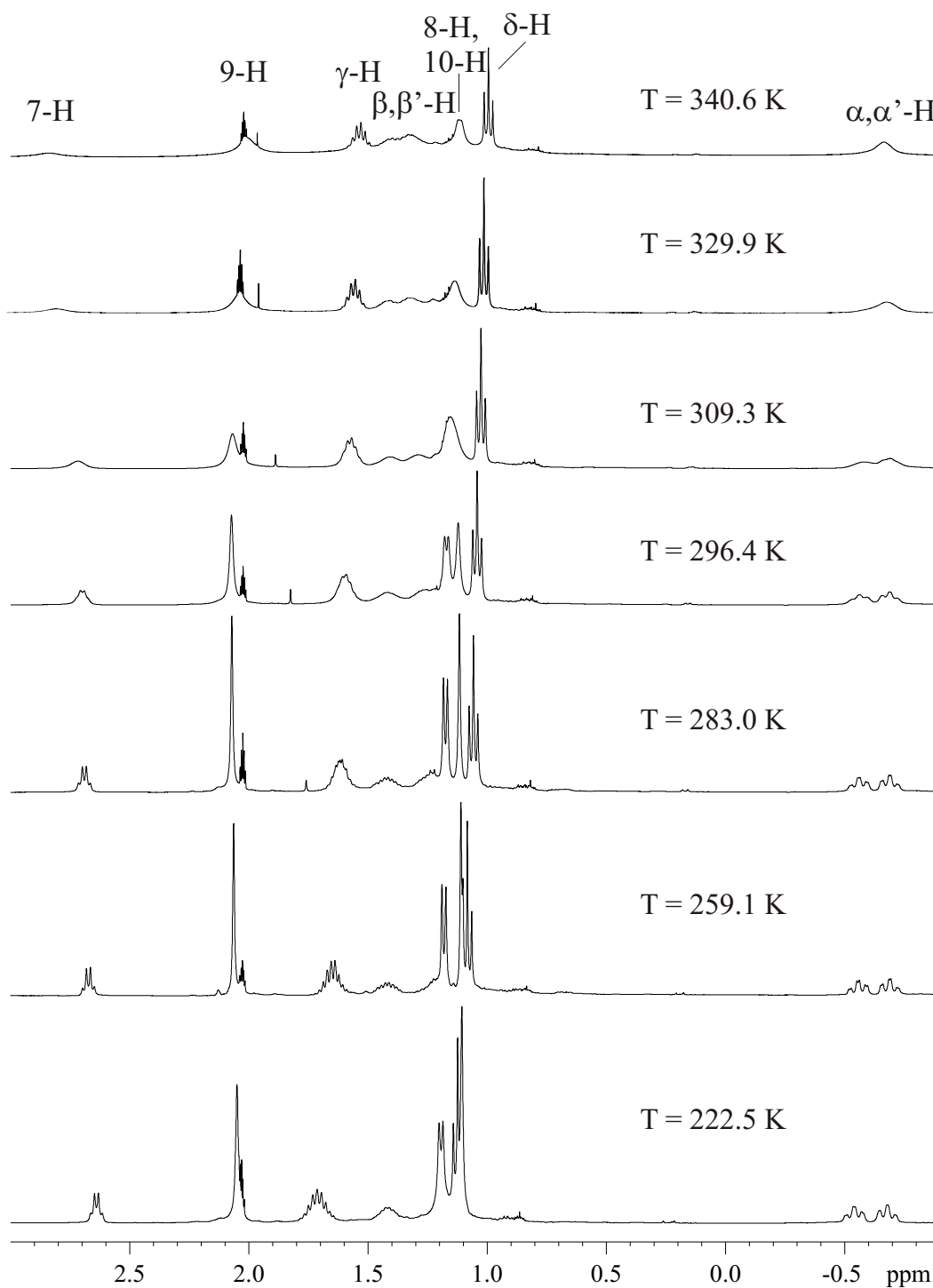


Abbildung 2.22: Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **1** im Bereich von 222.5 K bis 340.6 K, aliphatischer Bereich

Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich hier um eine echte Koaleszenz zwischen α -H und α' -H handelt und der Prozess die gleiche Ursache hat wie die Koaleszenz der Li-Signale. Daraus folgt, dass diese Protonen bei höheren Temperaturen ihre Diastereotopie verlieren.

Es lässt sich mit den angewandten Methoden keine klare Aussage darüber treffen, ob es sich hier um einen *intra*- oder *inter*-Aggregataustausch handelt, da entweder innerhalb des Aggregats ein scrambling-Prozess * stattfinden könnte, oder die Butylreste während eines *inter*-Aggregataustausch-Prozesses wandern. Jedoch wäre aufgrund der Größenordnung von ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger ein *inter*-Aggregataustausch möglich, was durch Untersuchungen an anderen lithiumorganischen Aggregaten belegt ist.⁷⁶

Die negative Aktivierungsentropie des Lithium-Austauschs unterstützt diese Überlegung. Eine negative Aktivierungsentropie bedeutet, dass der Prozess über einen Zustand höherer Ordnung abläuft. Möglich wäre also die Wanderung der Butylreste zwischen zwei tetrameren Aggregaten unter zwischenzeitlicher Dimer-Bildung, wobei die Dimere eine höhere Symmetrie aufweisen als das tetramere Aggregat.

2.5.3 Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -NMR-Spektrums

Im temperaturabhängigen ^{13}C -Spektrum sind im aromatischen Bereich keine dynamischen Effekte sichtbar, gleiches gilt für die N-Methylgruppen C-9 und C-10. Lediglich eine Verbreiterung der Resonanz von C-9 ist festzustellen, die möglicherweise auf einer Änderung der Relaxationszeit bei höheren Temperaturen beruht. Nur bei den β - und γ -Kohlenstoffatomen des *n*-Butylrestes ist eine Verschmelzung der Signale zu beobachten. Die im vorangegangenen Kapitel 2.5.2 aufgestellte Hypothese über die zufällige Koaleszenz von 8-H und 10-H wird durch die Beobachtung unterstrichen, dass im ^{13}C -Spektrum keine Verminderung der Verschiebungsdifferenz von C-8 und C-10 zu sehen ist. Vielmehr unterliegt die Resonanz von C-8 noch einem Hochfeldshift, sie entfernt sich also bei Erhöhung der Temperatur von der Resonanz des C-10.

Aufgrund der fehlenden dynamischen Effekte in den interessierenden Bereichen ist es nicht sinnvoll, die ^{13}C -Spektren zur zusätzlichen Abschätzung der Aktivierungsparameter heranzuziehen. In Abb. 2.23 sind einige der erhaltenen temperaturabhängigen Spektren dargestellt.

*Unter "scrambling" ist eine regellose Bewegung des *n*-Butylrestes über einer Tetraederfläche zu verstehen, die dazu führen kann, dass die diastereotopen Protonen ihre Umgebung austauschen.

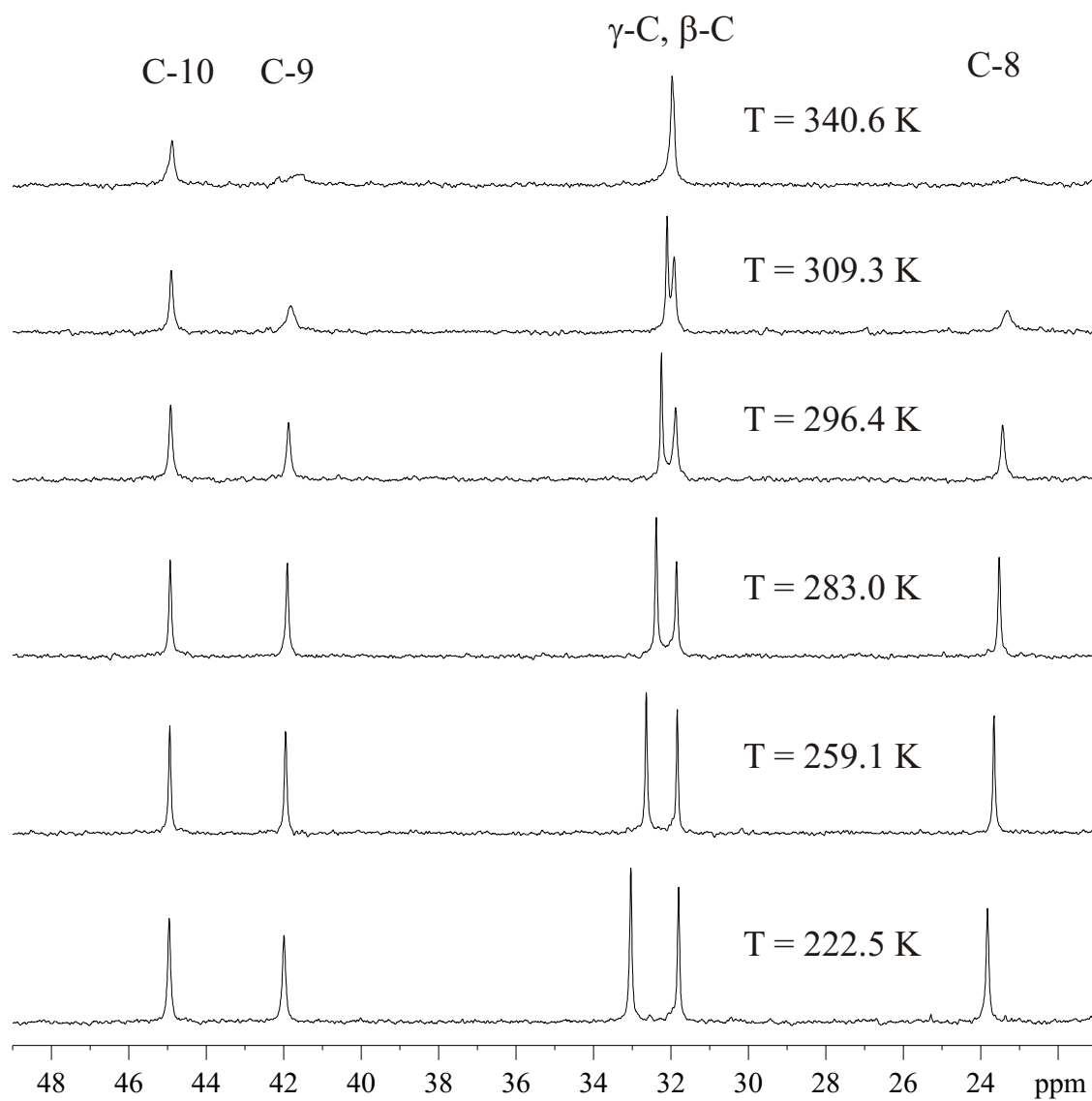


Abbildung 2.23: Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -NMR-Spektrums von **1** in Toluol-d_8 im Bereich von 222.5 K bis 340.6 K, aliphatischer Bereich

2.6 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an **1**

Da das gemischte Aggregat **1** bei der Synthese als farbloser, feinkristalliner Feststoff anfällt, schien es sinnvoll, neben der Lösungsstruktur auch die Struktur im Festkörper NMR-spektroskopisch zu untersuchen.

Besonderes Interesse galt der Untersuchung möglicher dynamischer Prozesse im Festkörper und ihr Vergleich mit den Ergebnissen der Messungen in Lösung. Zunächst wurde der Kern ^{13}C untersucht. Da im vorliegenden Fall ein komplexes Spektrum zu erwarten war, bei dem die Auswertung des Spektrums durch Rotationsseitenbanden erheblich erschwert würde, nahm man direkt ein ^{13}C -SELTICS-MAS-NMR-Spektrum auf, wobei die Rotationsseitenbanden eliminiert werden. Weitere Ausführungen zur SELTICS-Technik findet sich in Kap. 6.3.2.

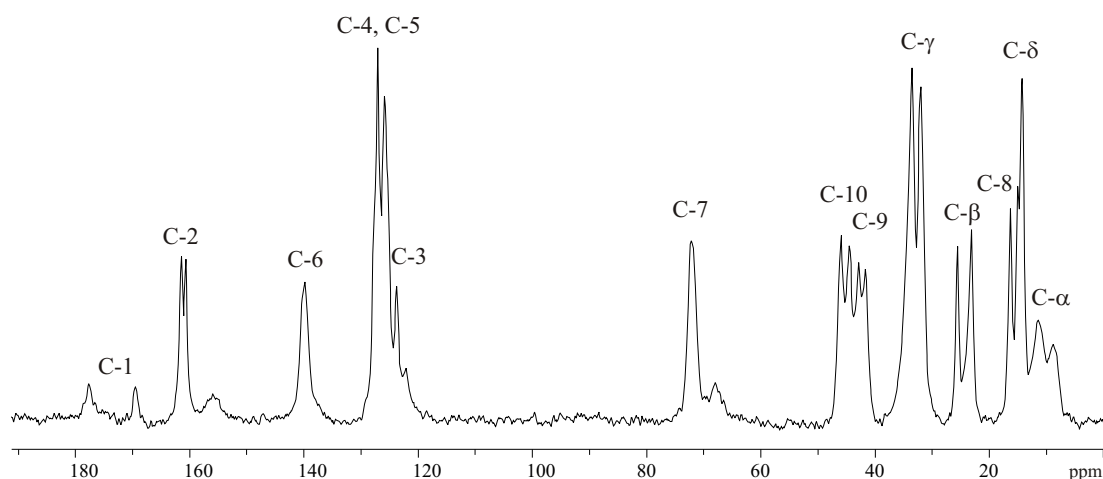


Abbildung 2.24: 75.5 MHz- ^{13}C -SELTICS-MAS-NMR-Spektrum von **1** bei $T = 290\text{ K}$,
 $\nu_{\text{Rot}} = 4\text{ kHz}$

Die Zuordnung der Resonanzen im Festkörperspektrum kann direkt durch Vergleich mit dem Lösungsspektrum vorgenommen werden. Die chemischen Verschiebungen sowohl der aromatischen als auch der aliphatischen Kohlenstoffatome sind sehr ähnlich bzw. identisch. Wie auch bei der Untersuchung der Festkörperstruktur von **2** führen die unterschiedlichen kristallographischen Lagen der Kohlenstoffatome zu Signalverdopplung im Festkörper-NMR-Spektrum. Jedoch sind bei dem hier untersuchten Aggregat **1** ne-

ben den Butylresten auch die N-Methylgruppen und teilweise die Phenylringe von der Signalverdopplung betroffen. Auch im Bereich des lithiierten Kohlenstoffs C-1 finden sich zwei Resonanzen im Spektrum.

Eine detaillierte Zuordnung der einzelnen kristallographischen Lagen ist so nicht möglich. Ausserdem muss man berücksichtigen, dass durch die dipolare Kopplung von ^{15}N mit ^{13}C eine zusätzliche Aufspaltung bzw. Verbreiterung der Signale auftritt, die mit MAS häufig nicht zu eliminieren ist,^{77,78} was wiederum die Zuordnung erschwert. Gleichwohl kann man die durch Vergleich getroffene Zuordnung, dargestellt in Abb. 2.24, aufgrund der großen Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen mit dem ^{13}C -Lösungsspektrum als gesichert annehmen. Zudem spricht diese Übereinstimmung für eine in Festkörper und Lösung sehr ähnliche Ladungsverteilung und damit für eine sehr ähnliche Struktur.

Im ^6Li -NMR-Spektrum beobachtet man im Gegensatz zum Lösungsspektrum nicht zwei, sondern vier Resonanzen, die in einem engen Verschiebungsbereich liegen und so die verschiedenen kristallographischen Lagen der Lithiumatome repräsentieren. Dies war bei der Untersuchung von **2** aufgrund des geringen Verschiebungsunterschieds der Lithiumresonanzen nicht möglich.

Es wurden Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um gegebenenfalls dynamische Phänomene zu beobachten.

Allerdings ist im untersuchten Temperaturbereich zwischen 200 K und 330 K keine signifikante Moleküldynamik festzustellen (Abb. 2.25 a, b). Um aber Aufschluss über das Integrationsverhältnis der verschiedenen Spezies zu erhalten, wurde das Nuklid ^6Li ohne den Einsatz der Kreuzpolarisation (CP, vgl. 6.3.1) untersucht (Abb. 2.25 c).

Hier zeigt sich im Prinzip das gleiche Bild wie bei den Messungen mit CP, aufgrund der engen Signallage verbietet sich aber eine genaue Integration - sicher ist allerdings, dass die jeweils beiden Hoch- und Tieffeld-Spezies nicht im Verhältnis 1:1 vorliegen. Es ist möglich, dass das Tieffeldsignal durch bei der Synthese entstandenes Lithiumhydroxid vergrößert wird, dessen Resonanz in exakt diesem Bereich liegt. Auf jeden Fall spricht die Beobachtung von vier Lithium-Resonanzen für eine tetramere Struktur des Aggregats.

Im ^7Li -Spektrum, als Ausschnitt dargestellt in Abb. 2.26, beobachtet man einen Zentralübergang, der an der Hochfeldseite eine Schulter aufweist. Dies deckt sich mit dem Befund aus den ^6Li -Untersuchungen, dass hier mehrere Lithiumspezies vorliegen, die

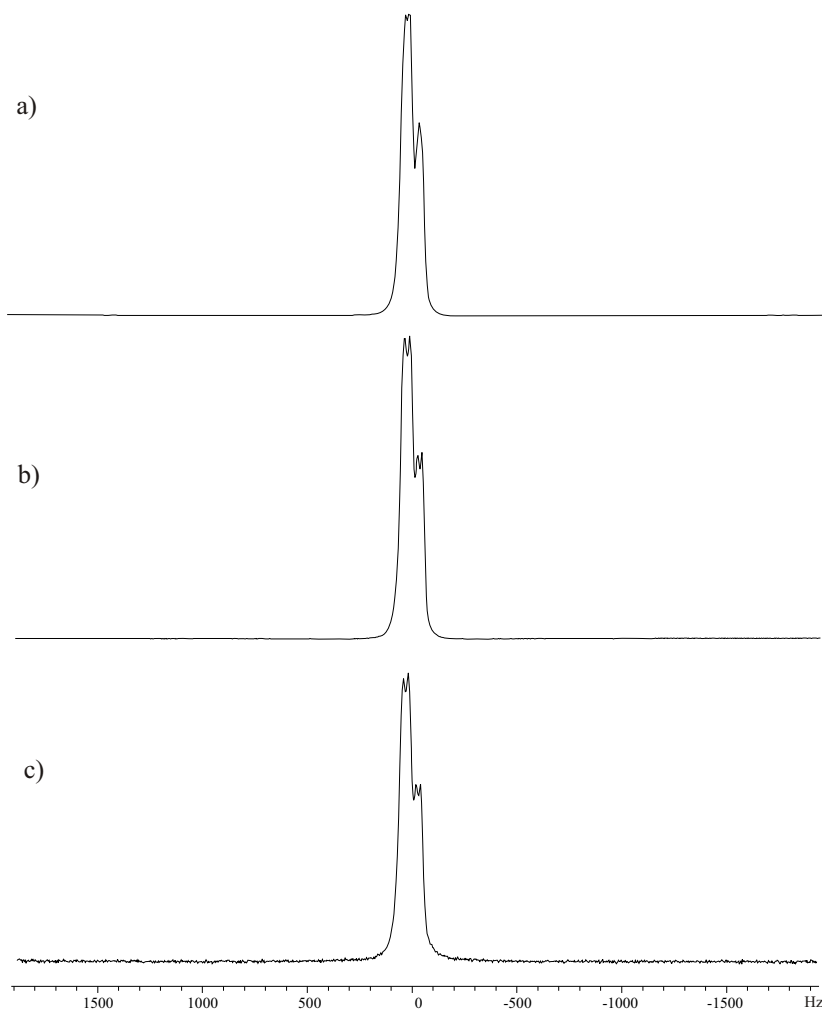


Abbildung 2.25: 44.2 MHz- ^{6}Li -MAS-NMR-Spektrum von **1** ($\nu_{Rot} = 4$ kHz) a) mit CP bei $T = 330$ K, b) mit CP bei $T = 200$ K, c) ohne CP bei $T = 200$ K

aber im ^7Li -Spektrum aufgrund der gegenüber dem ^6Li deutlich größeren Linienbreite nicht aufgelöst sind.

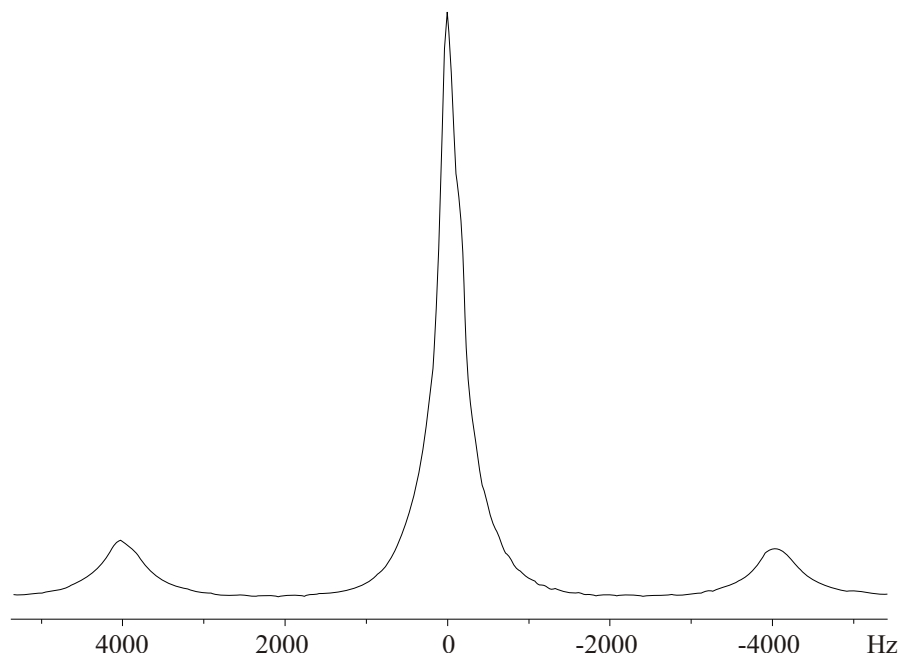


Abbildung 2.26: Ausschnitt aus dem 155.48 MHz- ^7Li -MAS-NMR-Spektrum von **1** bei $T = 200 \text{ K}$, $\nu_{\text{Rot}} = 4 \text{ kHz}$

Der Kern ^7Li ist für die Strukturuntersuchung auch hinsichtlich seines Kernquadrupolmoments interessant, das unter anderem durch Asymmetrieparameter und Quadrupolkopplungskonstante weitere Informationen zur Festkörperstruktur liefert. Die Quadrupolparameter können mit Hilfe des Programms QUASAR von *J.-P. Amoureux* et al.^{79,80} durch Spektrensimulation erhalten werden. Dabei wird die Quadrupolkopplungskonstante zunächst aus dem Spektrum entnommen^{79,81} und dann durch QUASAR iterativ verfeinert.

Die Quadrupolkopplungskonstante χ hat sich in den letzten Jahren als charakteristischer Parameter zur Unterscheidung von solvensseparierten Ionenpaaren (*Solvent Separated Ion Pairs,SSIP*) und Kontaktionenpaaren (*Contact Ion Pairs,CIP*) etabliert.⁸²⁻⁸⁴ Eine kleine Quadrupolkopplungskonstante findet man bei solvensseparierten Ionenpaaren, diese wird bedingt durch einen kleinen, symmetrischen elektrischen Feldgradienten, dessen Ursache die lokale, hochsymmetrische Umgebung aus elektrisch

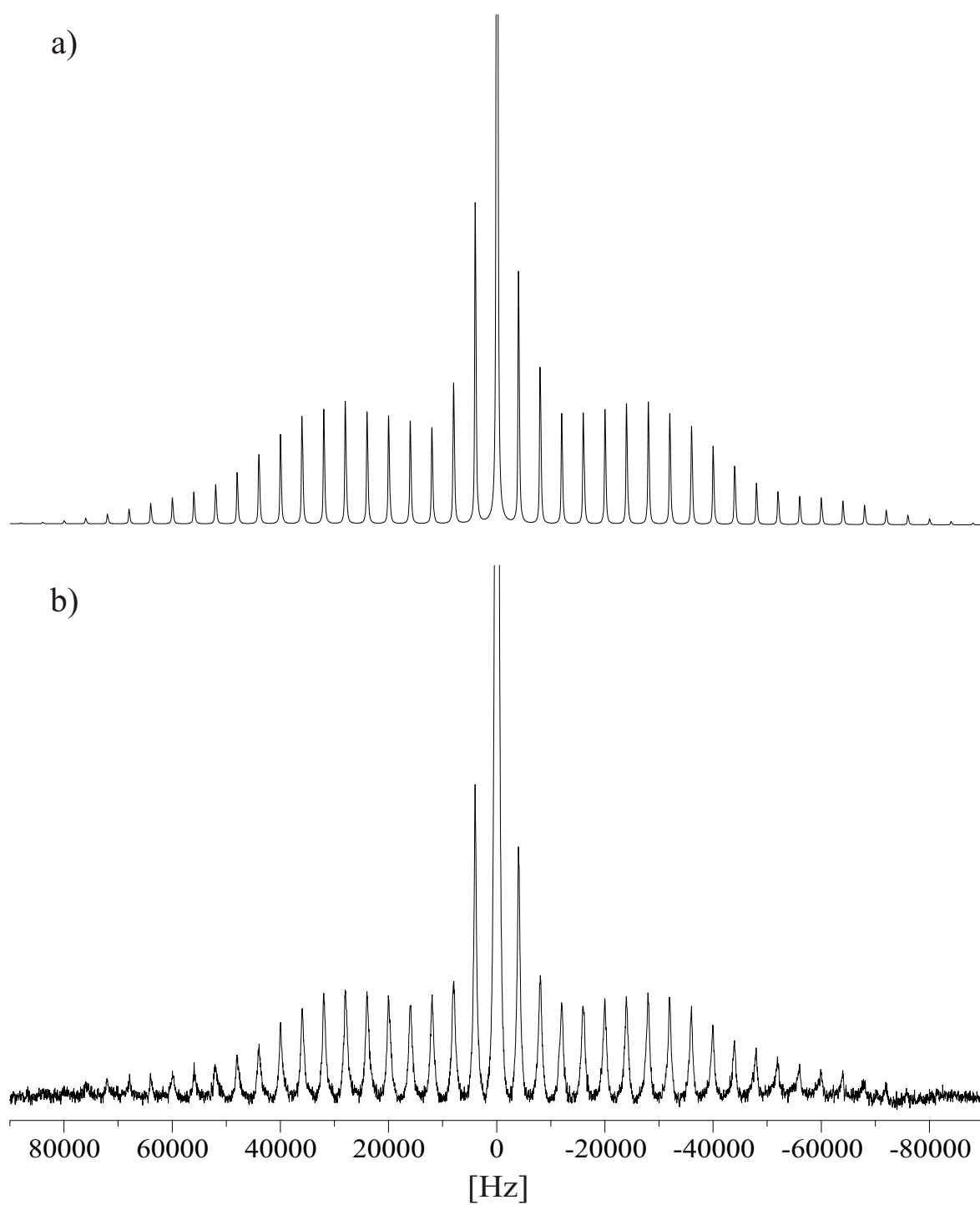


Abbildung 2.27: a) QUASAR-Simulation und b) experimentelles 155.48 MHz-⁷Li-MAS-NMR-Spektrum von **1**

neutralen Solvensmolekülen ist. Große Quadrupolkopplungen findet man bei Kontaktionenpaaren, hier ist die Umgebung aus anionischen Resten weniger symmetrisch. Bei dem vorliegenden Aggregat wurde eine Quadrupolkopplungskonstante von $\chi = 148$ kHz gefunden, die als Mittelwert der sich überlagernden vier Resonanzen zu verstehen ist. Dieser hohe Wert ist gut mit der Struktur eines Kontaktionenpaares zu vereinbaren und deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Röntgenstruktur. Die genauen Parameter der Simulation sind im Anhang verzeichnet.

Zudem hat kürzlich *A. Pepels* über den Zusammenhang von Quadrupolkopplungskonstante und C-Li-C-Bindungswinkel berichtet.⁸⁵ Dort wurden Verbindungen untersucht, die über genau einen C-Li-C-Winkel verfügen oder aber mehrere C-Li-C-Winkel mit demselben Wert. Aus diesem Grund ist das hier untersuchte Aggregat **1** mit den bisher studierten Verbindungen nicht vergleichbar, da in der Festkörperstruktur des Aggregats vier verschiedene C-Li-C-Winkel zwischen 106.01° und 116.53° vorliegen und die Messwerte durch das Auftreten verschiedener Winkel beeinflusst werden.

Hier ist auch noch anzumerken, dass die Verfeinerung der Quadrupolkopplungskonstante mit QUASAR in diesem Fall mit Vorsicht zu betrachten ist. Durch die enge Nachbarschaft der 4 Lithiumatome im Aggregat kommt es zu dipolaren Wechselwirkungen, die sich auf das ^7Li -Spektrum auswirken. So beobachtet man recht breite Signale, ohne die einzelnen Resonanzen identifizieren zu können. Es ist durchaus möglich, dass innerhalb des Aggregats zwei verschiedene Werte für χ auftreten. Die Seitenbandenstruktur und die Simulation lassen jedoch erkennen, dass die einzelnen χ -Werte sehr ähnlich sein müssen.

Das ^{15}N -Spektrum, dargestellt in Abb. 2.28, zeigt ein ganz ähnliches Ergebnis wie es bei der Untersuchung von **2** erhalten wurde. Erstaunlich ist allerdings, dass man hier zwei deutlich vom Rauschen abgehobene Signale erhält, die im Integrationsverhältnis aber nicht gleich sind, sondern im Verhältnis Tieffeldsignal:Hochfeldsignal 2:1 vorliegen. Zwar sollte man nur ein Signal, oder aber zwei Resonanzen von gleicher Intensität erwarten, die die beiden möglichen Kristalllagen der N-Atome innerhalb einer Aggregatereinheit repräsentieren. Jedoch kann das Intensitätsverhältnis durch Einsatz der CP verfälscht werden. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit sowie der geringen natürlichen Häufigkeit des Kerns ^{15}N konnte auf die Kreuzpolarisation nicht verzichtet werden.

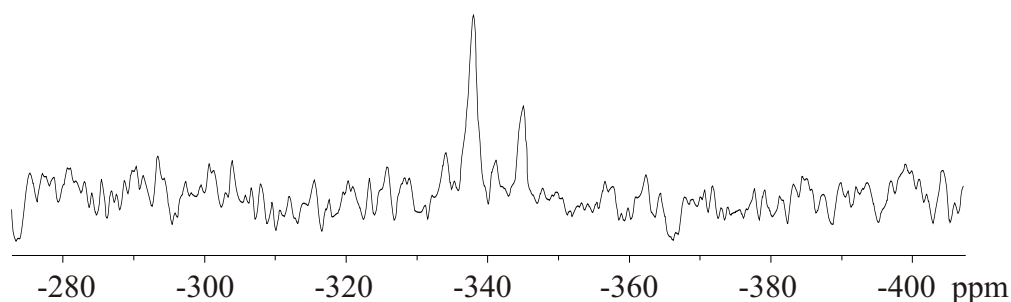


Abbildung 2.28: 30.4 MHz- ^{15}N -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1** bei $T = 290 \text{ K}$,
 $\nu_{\text{Rot}} = 4 \text{ kHz}$, relativ zu Nitromethan

Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln ist eine genaue Identifizierung der Signale nicht möglich. Ausgehend von den Beobachtungen bei der Untersuchung der Lösungsstruktur von **1** war nicht damit zu rechnen, dass im Festkörper die $^{13}\text{C},^{15}\text{N}$ -Kopplung sichtbar wird, dies ist auch nicht der Fall. Analog zum Verhalten des gemischten Aggregats **2** waren auch bei **1** keine temperaturabhängigen dynamischen Prozesse zu beobachten. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Studien von Verbindung **1** befindet sich mit dem Resümée der Befunde des folgenden Kapitels in Kap. 4.

3 Untersuchung der Struktur von 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethyl- phenyllithium · n-BuLi · Et₂O (8)

3.1 Zielsetzung

Nicht nur das gemischte Aggregat **1** wurde von *G. van Koten et al.* synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Auch wurde in der gleichen Arbeitsgruppe das gemischte Aggregat **8** hergestellt,⁵⁸ in dessen Kristallstruktur zusätzlich Diethylether eingebaut ist. An dieser Verbindung wurden ebenfalls ausser der Aufklärung der Festkörperstruktur noch keine weiteren Untersuchungen angestellt.

Daher soll auch das Aggregat **8** NMR-spektroskopisch sowohl in Lösung als auch im Festkörper untersucht werden. Gleichzeitig können Vergleiche mit den Ergebnissen der Untersuchungen von **1** und **2** gezogen werden. Da sich die Verbindungen **1** und **8** in vielen Punkten gleichen, wird in diesem Kapitel nur auf die interessantesten Aspekte eingegangen.

3.2 Synthese und Kristallstruktur des gemischten Aggregats **8**

Die Synthese von **8** erfolgte völlig analog zur Herstellung von **1**, das erhaltene gemischte Aggregat **1** wird anschließend aus trockenem Diethylether umkristallisiert. Dies führt zu einem weißen Kristallpulver.

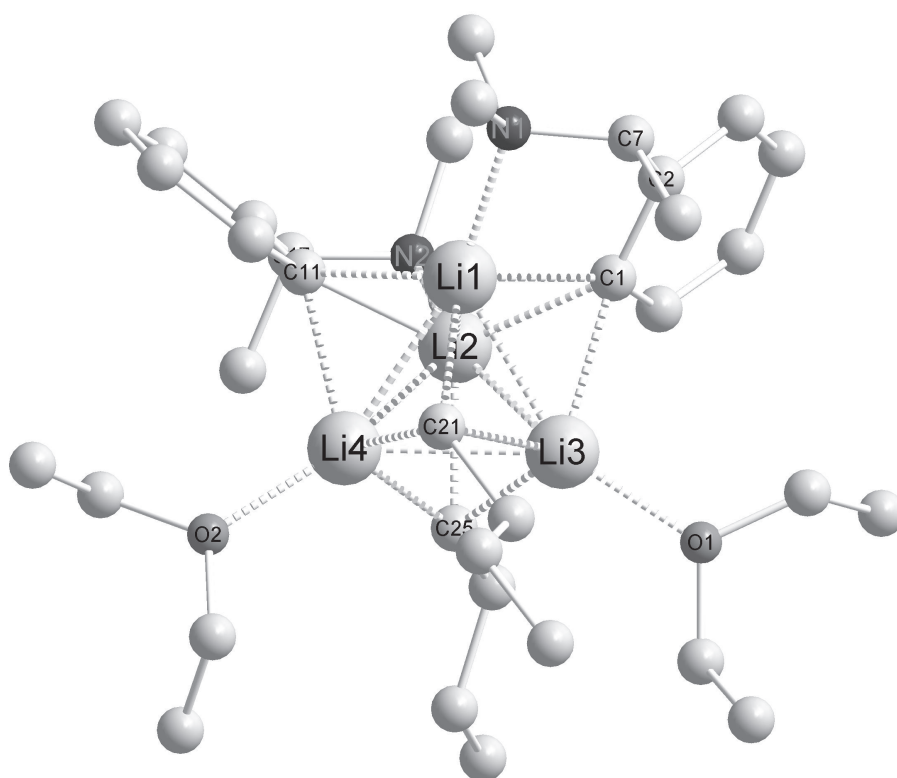


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8**

In Abb. 3.1 ist die von *G. van Koten* und *J.T.B.H. Jastrebski*⁵⁸ aufgeklärte Festkörperstruktur von Verbindung **8** dargestellt. Analog zum gemischten Aggregat **1** baut sich auch **8** aus je zwei Molekülen des lithiierten Amins **5** und *n*-Butyllithium auf. Über

jeder Li_3 -Fläche des Lithium-Tetraeders befindet sich auch hier eine organische Gruppe, die jeweils über eine 4-Zentren-2-Elektronenbindung gebunden ist. Während die Lithium-Atome Li-1 und Li-2 jeweils durch das Stickstoffatom einer Dimethylamino-Gruppe koordiniert sind, erfolgt die Koordination von Li-3 und Li-4 durch jeweils ein Diethylether-Molekül.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Atomabstände aus der Kristallstruktur von **1**

Butyllithium	Abstand/Å	N-Li-Abstände	Abstand/Å
C-21 Li-1	2.209	N-1 Li-1	2.035
C-21 Li-3	2.293	N-2 Li-2	2.039
C-21 Li-4	2.256		
C-25 Li-2	2.214		
C-25 Li-3	2.206		
C-25 Li-4	2.132		
Phenyllithium	Abstand/Å	Li-Li-Abstände	Abstand/Å
C-1 Li-1	2.250	Li-1 Li-2	2.486
C-1 Li-2	2.326	Li-1 Li-3	2.490
C-1 Li-3	2.326	Li-2 Li-4	2.477
C-11 Li-1	2.318		
C-11 Li-2	2.281		
C-11 Li-4	2.287		
		O-Li-Abstände	Abstand/Å
		O-1 Li-3	1.999
		O-2 Li-4	1.969

Da sich **1** und **8** sehr ähnlich sind, ist es nicht verwunderlich, dass die C-Li-Atomabstände innerhalb des gemischten Aggregats starke Parallelen zu **1** zeigen und keine Besonderheiten zu beobachten sind. Auffällig ist auch bei der hier untersuchten Verbindung **8**, dass die N-Li-Bindungsabstände sehr gering sind. Gegenüber den N-Li-Bindungslängen im Aggregat **1** sind sie mit 201.2 pm und 202.3 pm nur wenig länger und liegen damit in der gleichen Größenordnung. Ebenfalls in dieser Dimension einzuordnen sind mit 199.9 pm und 196.9 pm auch die beiden O-Li-Bindungen zwischen dem komplexbildenden Diethylether und den Lithiumatomen Li-3 und Li-4. Eine Zusammenstellung einiger ausgewählter Atomabstände findet sich in Tab. 3.1.

3.3 Untersuchungen zur Lösungsstruktur von **8**

3.3.1 ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Untersuchungen von **8** erfolgten bei den gleichen Bedingungen wie im Falle der Verbindung **1**. So wurde auch hier zunächst ein ^1H -NMR-Spektrum bei 230 K aufgenommen, das starke Parallelen zum dem des Aggregats **1** zeigt, wie in Abb. 3.2 dargestellt ist. Zusätzlich zu den prinzipiell bekannten und erwarteten Resonanzen beobachtet man die Signale des komplexierenden Diethylethers bei 2.84 ppm und 0.75 ppm.

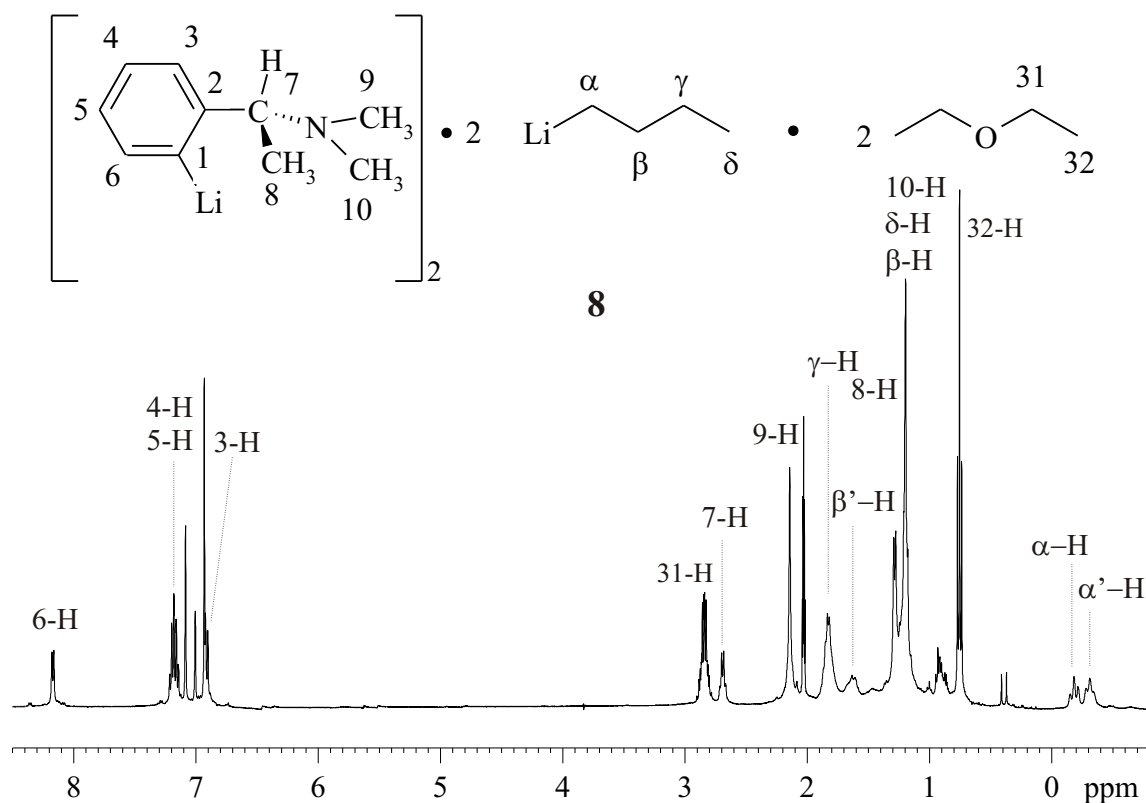


Abbildung 3.2: ^1H -NMR-Spektrum von **8** in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$

Die Resonanzen des Aggregats **8** erfahren im Vergleich zu denen der Verbindung **1** eine

leichte Tieffeldverschiebung. Während die Aromatensignale nur mäßig betroffen sind, ist der entschirmende Effekt des Diethylether-Liganden auf die laut Kristallstruktur benachbarten und naheliegenden aliphatischen Protonen deutlich spürbar.

Die Zuordnung erfolgte analog zu den Untersuchungen von **1**, auch hier konnten mit Hilfe von Korrelationsexperimenten, insbesondere mit NOE-Techniken und dem COSY-Experiment, die Resonanzen identifiziert werden. Auf die Darstellung der erhaltenen Spektren wird in diesem Fall verzichtet, die Ergebnisse sind in Tab. 3.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.2: Zuordnung der ^1H -Resonanzen von **8** in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$

Nr.	δ/ppm	COSY	NOESY
3-H	6.91	4-H, 5-H, 6-H	4-H, 7-H
4-H	7.18	3-H, 5-H, 6-H	3-H
5-H	7.18	3-H, 4-H, 6-H	6-H
6-H	8.17	3-H, 4-H, 5-H	5-H
7-H	2.69	8-H	3-H
8-H	1.28	7-H	α -H
9-H	2.14	10-H	10-H
10-H	1.10	9-H	9-H
α -H	-0.19	α' -H, β -H, β' -H	α' -H, β -H
α' -H	-0.32	α -H, β -H, β' -H	α -H, β' -H
31-H	2.84	32-H	32-H
32-H	0.75	31-H	31-H, δ -H
β -H	1.18	α -H, α' -H, β' -H, γ -H	α -H, γ -H
β' -H	1.62	α -H, α' -H, β -H, γ -H	α' -H, γ -H
γ -H	1.82	β -H, β' -H, δ -H	β' -H
δ -H	1.18	γ -H	32-H

Bemerkenswert ist in diesem Fall besonders die Tatsache, dass eine Kern-Overhauser-Wechselwirkung zwischen dem δ -H des *n*-Butylrestes und dem 32-H des Diethylether-Liganden beobachtet werden konnte. Dies ist im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse, durch die eine räumliche Nachbarschaft dieser Protonen im Festkörper nachgewiesen wurde. Entgegen der Beobachtungen, die bei Verbindung **1** bezüglich der Multiplizität der aromatischen Protonen 3-H, 4-H, 5-H und 6-H gemacht wurden, bietet sich

im Protonenspektrum des Aggregats **8** das erwartete Bild. Da die Verschiebungsdifferenz der Resonanzen von 4-H und 5-H nur 12 Hz beträgt, ist das Spinsystem aber nicht mehr nach 1. Ordnung auszuwerten. Daher wurde die Analyse rechnergestützt mit dem Programm SpinWorks⁸⁶ durchgeführt. Näheres dazu findet sich in Kap. 5.2.3.1.1. Die durch die Simulation ermittelten Kopplungskonstanten finden sich in Tab. 3.3, das simulierte und das experimentelle Spektrum sind in Abb. 3.3 gegenübergestellt.

Tabelle 3.3: ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten von **8** in Toluol- d_8 bei 230 K

Nr.	δ/ppm	J/Hz
3-H	6.91	$^3J_{3,4} = 6.97$; $^3J_{3,5} = 1.08$
4-H	7.18	$^3J_{3,4} = 6.97$; $^3J_{4,5} = 8.00$; $^3J_{4,6} = 1.63$
5-H	7.18	$^3J_{4,5} = 8.00$; $^4J_{5,6} = 6.79$; $^3J_{3,5} = 1.08$
6-H	8.17	$^3J_{5,6} = 6.79$; $^3J_{4,6} = 1.63$

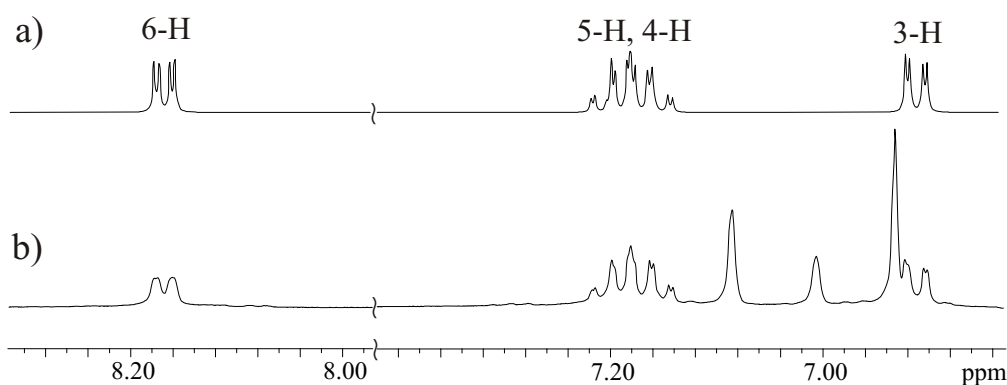


Abbildung 3.3: a) Simuliertes und b) experimentelles Spektrum (Aromatenbereich) von **8** in Toluol- d_8 bei 230 K

3.3.2 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Gegenüber dem ^{13}C -Spektrum von **1** zeigen sich bei **8**, dargestellt in Abb. 3.4, keine signifikanten Unterschiede. Auch im ^{13}C -Spektrum von **8** sind die charakteristischen lithiierten Kohlenstoffatome C-1 und C- α erkennbar, lediglich C-1 ist im Vergleich zu **8** leicht tieffeldverschoben. Zusätzlich sind natürlich die Resonanzen des Diethylethers

zu beobachten, wobei das Hochfeldsignal teilweise durch das δ -C der *n*-Butylgruppe überdeckt wird, aber im HMQC durch die Korrelation mit den entsprechenden Protonen gut sichtbar ist.

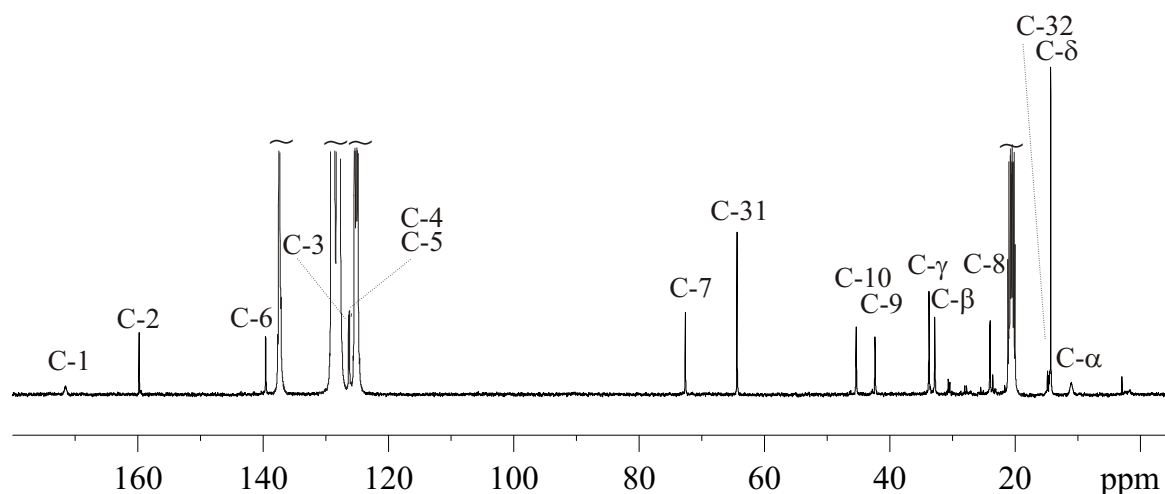


Abbildung 3.4: ^{13}C -NMR-Spektrum von **8** in Toluol- d_8 bei $T = 230 \text{ K}$

Die Zuordnung der Resonanzen erfolgte mit denselben Techniken, die schon bei Verbindung **1** angewendet wurden, das Ergebnis der Zuordnung ist in Tab. 3.4 zusammengestellt, wobei in diesem Fall wieder auf die Abbildung der Spektren verzichtet wurde. Die Ermittlung der $^1\text{J-C,H}$ -Kopplungen erfolgte in diesem Fall durch die J-aufgelöste ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Für die $^1\text{J}(^{13}\text{C},^6\text{Li})$ -Kopplungen im Aggregat **8** gelten prinzipiell die für Verbindung **1** getroffenen Aussagen. Die $^{13}\text{C},^6\text{Li}$ -Kopplung macht sich am C-1 wieder nur durch eine Verbreiterung des Signals bemerkbar, während bei C- α andeutungsweise eine Multipllett-Aufspaltung zu beobachten ist. Diese konnte durch Gauß-Multiplikation verbessert werden. Daher können auch hier zwei $^{13}\text{C},^6\text{Li}$ -Kopplungskonstanten gemessen werden, die wie bei Verbindung **1** $J = 5.9 \text{ Hz}$ und $J = 6.6 \text{ Hz}$ betragen. Demnach liegen bei beiden Verbindungen auch bezüglich der Kohlenstoff-Lithium-Anordnung ähnliche Verhältnisse vor. So wurde das C- α -Multipllett wieder für fünf benachbarte Li-Atome simuliert, wie in Abb. 3.5 zu sehen ist. Nach dem Erfolg dieser Simulation kann auch hier angenommen werden, dass dies der Realität entspricht, wenn auch durch das trotz hoher Scan-Zahl ($\text{NS} = 14 \text{ k}$) schlechte Signal/Rausch-Verhältnis die Feinstruktur des Multiplletts nur in begrenztem Umfang zu erkennen ist.

Tabelle 3.4: Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **8** in Toluol- d_8 bei $T = 230\text{ K}$

Nr.	δ/ppm	HMQC	^1J (Hz)
C-1	171.5	-	-
C-2	159.8	-	-
C-3	126.4	3-H	152.1
C-4	126.2	4-H	166.0
C-5	126.2	5-H	166.0
C-6	139.6	6-H	150.3
C-7	72.6	7-H	137.3
C-8	23.9	8-H	126.8
C-9	42.3	9-H	130.1
C-10	45.3	10-H	130.1
C- α	10.9	α -H, α' -H	*
C- β	32.8	β -H, β' -H	122.7
C- γ	33.7	γ -H	124.1
C- δ	14.3	δ -H	127.8
C-31	64.3	31-H	143.2
C-32	14.3	32-H	126.9

3.3.3 ^6Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Wie auch bei Verbindung **1** sind auch im Falle des gemischten Aggregats **8** bei tiefen Temperaturen zwei intensive, scharf getrennte ^6Li -Resonanzen zu beobachten, die die beiden durch die Röntgenstruktur nachgewiesenen unterschiedlichen Lithium-Positionen repräsentieren. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen betragen bei $T = 230\text{ K}$

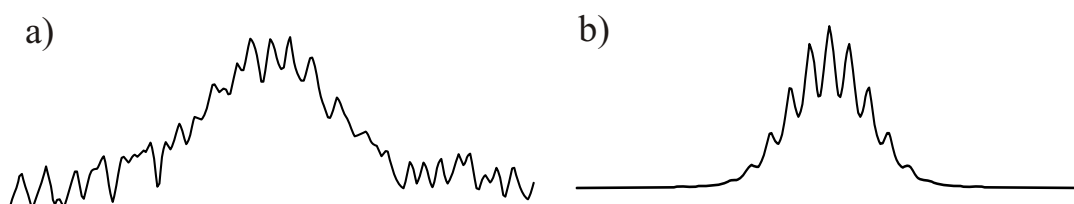


Abbildung 3.5: a) Experimentelles und b) simuliertes Multiplett von C- α im gemischten Aggregat **8** für 5 Li-Nachbarn

relativ zu 0.1 m LiBr in THF $\delta = 1.90$ ppm bzw. $\delta = 2.80$ ppm.

Zwar sind im ^6Li -Spektrum noch einige kleine weitere Resonanzen sichtbar, die auf weitere Lithiumspezies hinweisen, jedoch sind diese aufgrund ihres äusserst geringen Anteils vernachlässigbar. Das größte der zusätzlichen Signale liegt im Vergleich zu den Hauptsignalen lediglich im Verhältnis 0.06:1 vor und wird daher nicht weiter berücksichtigt.

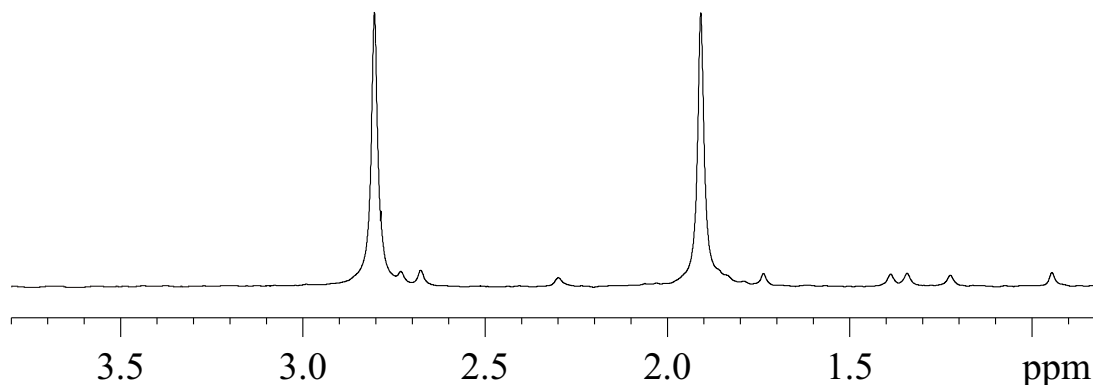


Abbildung 3.6: ^6Li -NMR-Spektrum von **8** in Toluol- d_8 bei $T = 230$ K

Auch hier ist es nun notwendig, die beiden Resonanzen den entsprechenden Lithiumpositionen zuzuordnen. Hier kommt wiederum die $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-Technik zum Einsatz, die auch bei Verbindung **1** schon zum Erfolg geführt hat. Das Ergebnis ist fast analog zum $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-Spektrum des Aggregats **1**: Auffällig sind zunächst wieder die Wechselwirkungen beider Lithiumspezies mit den α -Protonen des Butylrestes, sowie die deutlich stärkere dipolare Kopplung des Tieffeldsignals mit dem am Aromaten befindlichen 6-H. Letzteres ist wieder ein eindeutiges Indiz dafür, dass - wie auch bei Verbindung **1** - das Tieffeldsignal den beiden durch die Phenylringe koordinierten Lithiumpositionen Li-1 und Li-2 zuzuordnen ist. Unterstützt wird diese Zuordnung noch durch den Befund, dass das Hochfeldsignal deutliche Korrelationen mit dem γ -H sowie dem β' -H des Butylrestes aufweist. Mag dies zunächst erstaunlich anmuten, so kann man durch Vergleich mit der in Abb. 3.1 wiedergegebenen Kristallstruktur des Aggregats **8** sofort sehen, dass die durch die Butylreste koordinierten Lithiumatome Li-3 und Li-4 links und rechts von den Alkylketten positioniert sind. Durch deren Zickzack-Anordnung befinden sich die Lithiumatome mit einem β' -Proton und beiden γ -Protonen in räumlicher Nähe.

Gleichzeitig ist es nicht erstaunlich, dass man keine Wechselwirkung der Lithiumatome

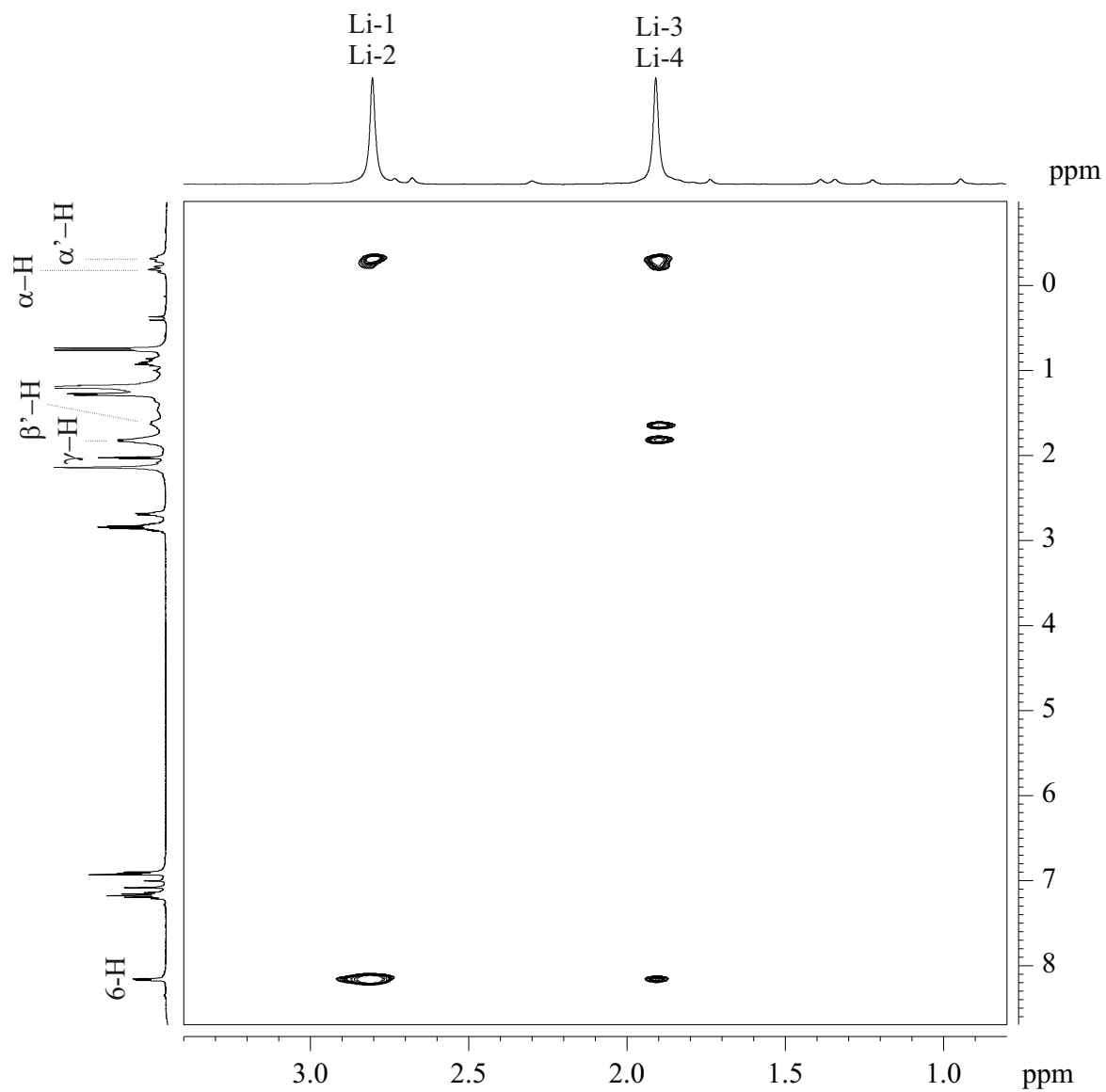


Abbildung 3.7: ${}^6\text{Li}, {}^1\text{H}$ -HOESY-Spektrum von **8** in Toluol- d_8 bei $T = 230$ K

zu den Protonen des koordinierenden Diethylethers beobachtet. Beide Diethylether-Moleküle sind so angeordnet, dass die Protonen den Lithiumatomen abgewandt sind. Mit dieser Untersuchung wird ein weiteres Mal die Analogie der Strukturen des gemischten Aggregats **8** im Festkörper und in Lösung unterstrichen.

3.3.4 ^{15}N -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zwar hatten schon die ^{15}N -NMR-spektroskopischen Untersuchungen am gemischten Aggregat **1** nicht zu einem befriedigendem Ergebnis geführt, jedoch war es unerlässlich, auch Verbindung **8** bezüglich des Kerns ^{15}N zu untersuchen. Durch die Einführung des Ether-Liganden ist es zumindest im Bereich des Möglichen, dass sich die Ergebnislage ändert.

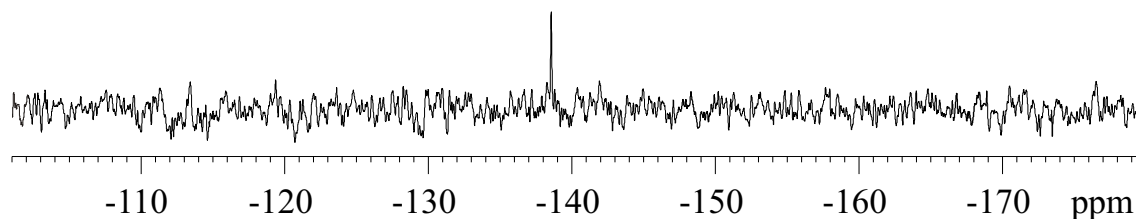


Abbildung 3.8: ^{15}N -NMR-Spektrum von **8** in Toluol- d_8 bei $T = 293\text{ K}$, relativ zu Nitromethan

Man beobachtet nun im ^{15}N -Spektrum erneut ein einzelnes Signal, das wiederum keine Aufspaltung zeigt. Gegenüber der ^{15}N -Resonanz von Verbindung **1** ist das Signal hier nur ganz leicht tieffeldverschoben. Der Grund dafür ist, dass die entschirmende Wirkung des elektronegativen Diethylether-Liganden aufgrund der großen Entfernung zu den Dimethylaminogruppen nur noch einen sehr geringen Einfluss ausübt. Da hier keine neuartigen Beobachtungen gemacht werden konnten, wurde auf weitere ^{15}N -NMR-spektroskopische Untersuchungen verzichtet.

3.4 Multinukleare Studien zur Aggregatdynamik

3.4.1 Temperaturabhängigkeit des ^6Li -Spektrums

Auch im Falle der Verbindung **8** ist eine Untersuchung des dynamischen Verhaltens vielversprechend. Wie schon bei den Studien des Aggregats **1** lassen sich auch hier die Aktivierungsparameter des ^6Li -Austauschs bestimmen.

Die temperaturabhängigen Spektren sind in den Abb. 3.10 und 3.11 dargestellt. Hierbei ist auffällig, dass sich die chemische Verschiebung des Hochfeldsignals im Gegensatz zu der des Tieffeldsignals nicht linear verhält. Vielmehr lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Verschiebung durch ein Polynom 5. Grades beschreiben.

Die durch die Simulation der temperaturabhängigen Spektren gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten des ^6Li -Austauschs sind in Tab. 3.5 zusammengestellt.

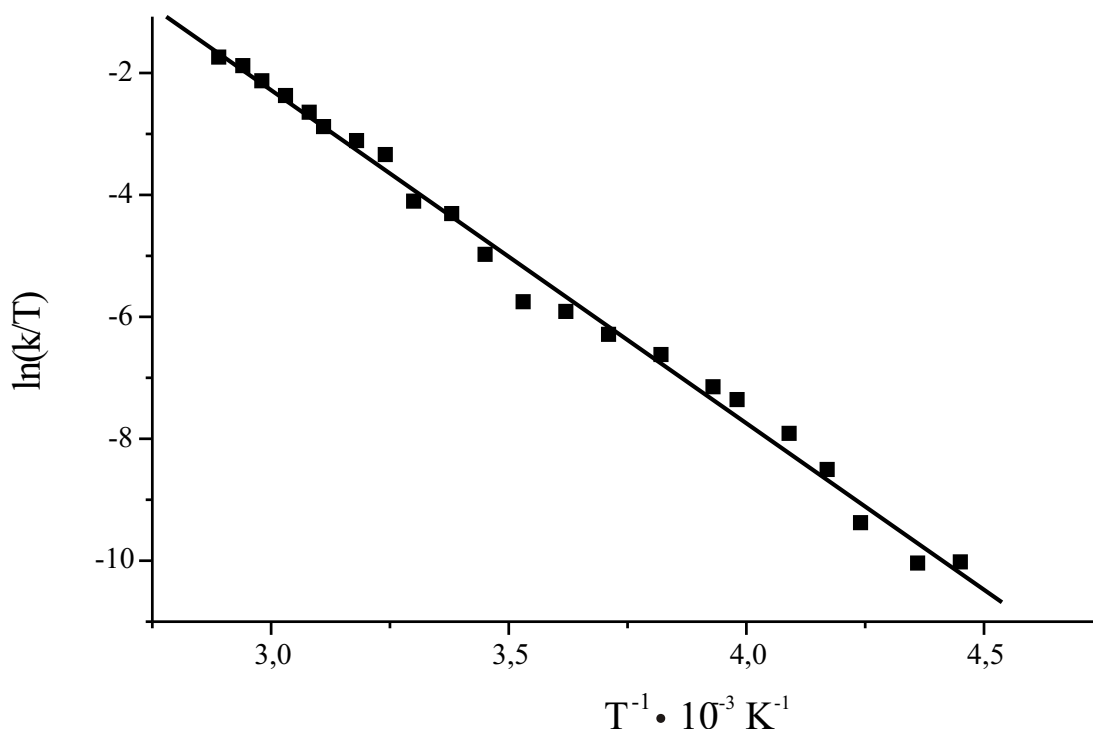
Aus diesen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich durch Anwendung der schon im vorherigen Kapitel erwähnten *Eyring*-Gleichung

die folgenden Aktivierungsparameter berechnen:

$$\begin{aligned}\Delta H^\ddagger &= 45.4 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^\ddagger &= -80.2 \pm 3.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta G^\ddagger_{298} &= 21.5 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Tabelle 3.5: Geschwindigkeitskonstanten des ^6Li -Austauschprozesses in **8**

T(K)	224.5	229.5	235.9	240.0	244.6	251.4	254.5	262.1	269.2	276.5	283.0
k(s⁻¹)	0.01	0.01	0.02	0.05	0.09	0.16	0.20	0.35	0.50	0.75	0.90
T(K)	289.9	295.8	303.0	309.0	314.8	321.5	324.4	330.5	335.1	340.6	346.1
k(s⁻¹)	2.00	4.00	5.00	11.00	14.00	18.00	23.00	31.00	40.00	52.00	61.00

Abbildung 3.9: *Eyring*-Diagramm des ${}^6\text{Li}$ -Austauschs in **8**

Der den Berechnungen zugrunde liegende *Eyring*-Plot ist in Abb. 3.9 dargestellt. Die zu den Aktivierungsparametern angegebenen Fehler beziehen sich auf die Standardabweichung der Messpunkte, der Korrelationskoeffizient der linearen Regression beträgt 0.993 und bestätigt auch hier die Zuverlässigkeit der durch die Spektrensimulation erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten des ${}^6\text{Li}$ -Austauschs. Die erhaltenen Werte sind mit den Aktivierungsparametern des gemischten Aggregats **1** vergleichbar.

3.4.2 Temperaturabhängigkeit des ${}^1\text{H}$ -Spektrums

Die Temperaturabhängigkeit des ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **8**, dargestellt in Abb. 3.12, ähnelt sehr stark der der Verbindung **1**. Auch hier sind im aromatischen Bereich keine dynamischen Effekte festzustellen. Ebenso kann man am Aggregat **8** die Koaleszenz der α - und α' -Protonen beobachten. Die Abschätzung der Energiebarriere mit Hilfe von Gl. 2.2, Gl. 2.3 und $k_{\text{Kool}} = 1697 \text{ s}^{-1}$ ergibt $\Delta G^\ddagger = 69.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Auch hier kann

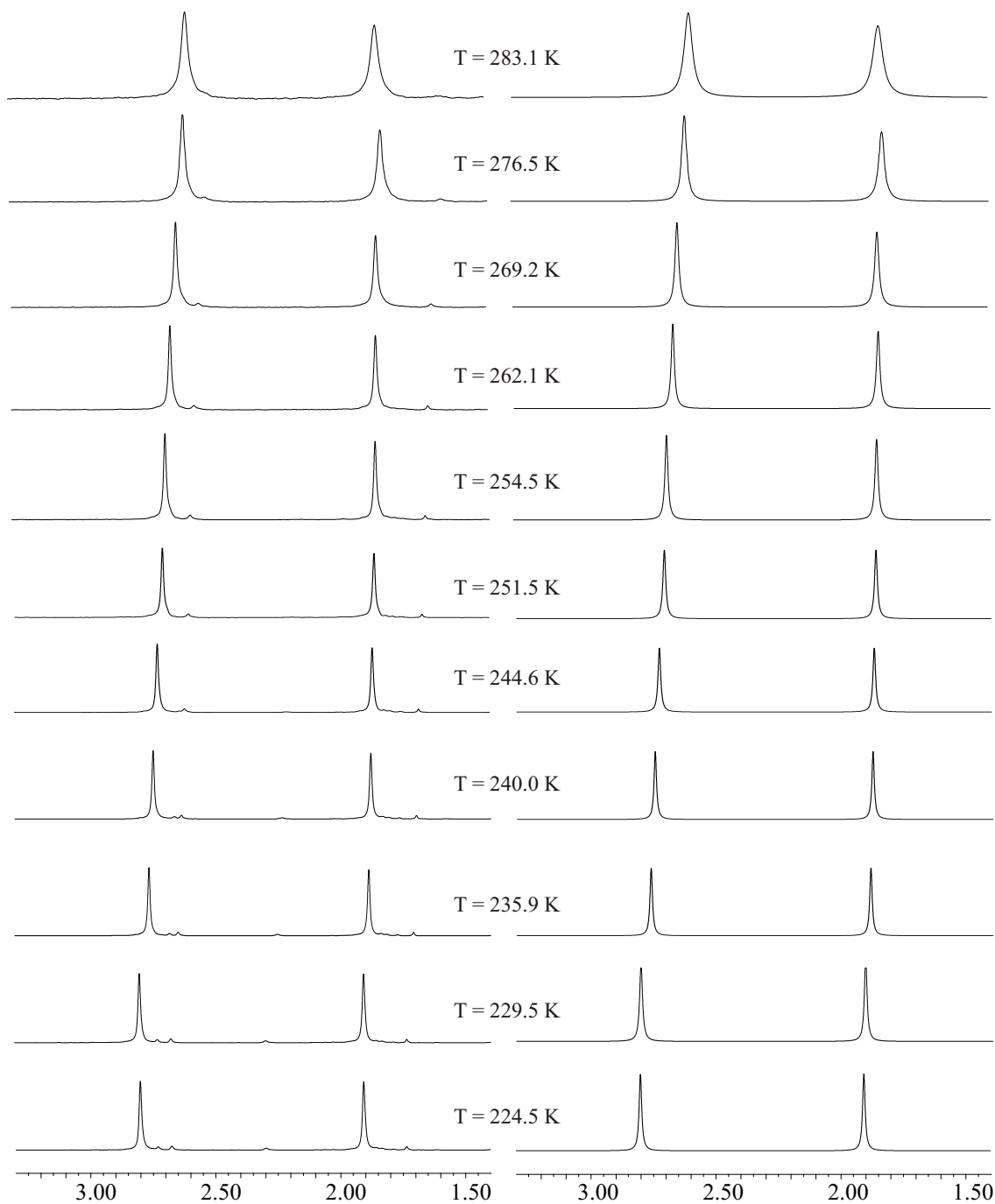


Abbildung 3.10: Temperaturabhängigkeit des ^6Li -Spektrums von **8** im Bereich von 224.5 K bis 283.1 K, experimentelle und simulierte Spektren

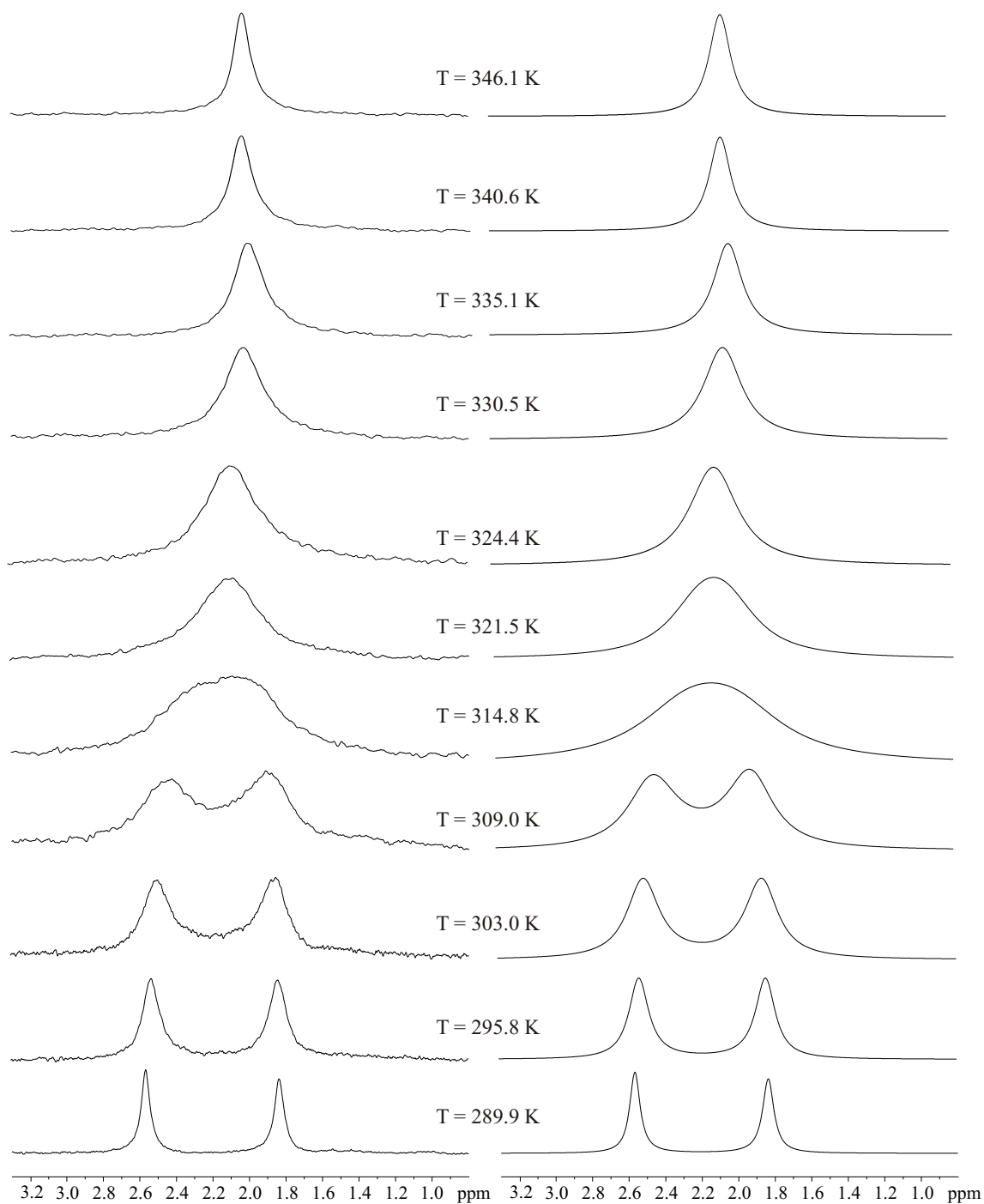


Abbildung 3.11: Temperaturabhängigkeit des ^6Li -Spektrums von **8** im Bereich von 289.9 K bis 346.1 K, experimentelle und simulierte Spektren

nicht letztendlich zwischen *intra*- und *inter*-Aggregataustausch unterschieden werden, es gilt das in Kap. 2.5.2 Gesagte, die stark negative Aktivierungsentropie deutet auf einen *inter*-Aggregataustausch hin.⁷⁶ Weiterhin deutet sich die Koaleszenz von β - und β' -Protonen an, die aber im Messbereich nicht vollständig erreicht wird. Auch bezüglich der N-Methylprotonen 9-H und 10-H zeigt Verbindung **8** völlig analoges Verhalten, die Methylgruppen am Stickstoff weisen keinen gemeinsamen dynamischen Prozess auf, ganz im Gegensatz zu Verbindung **2**. Gleichzeitig beobachtet man zwischen 8-H und 10-H eine eher zufällige Koaleszenz, die aber im Hochtemperaturspektrum bei 340.6 K nicht mehr sichtbar ist, hier liegen die Signale wieder getrennt vor.

3.4.3 Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -Spektrums

Im temperaturabhängigen ^1H -Spektrum bestätigen sich, wie auch im Falle der Verbindung **1**, die bisherigen Beobachtungen. Wieder ist bezüglich der N-Methylgruppen kein dynamischer Prozess festzustellen, lediglich eine Verbreiterung der C-9-Resonanz. Letzteres gilt auch für den Methyl-Kohlenstoff C-8. Koaleszenz ist wieder zwischen β - und γ -C der *n*-Butylgruppe zu beobachten. Aus der Messreihe wurden drei charakteristische Spektren ausgewählt und in Abb. 3.13 dargestellt.

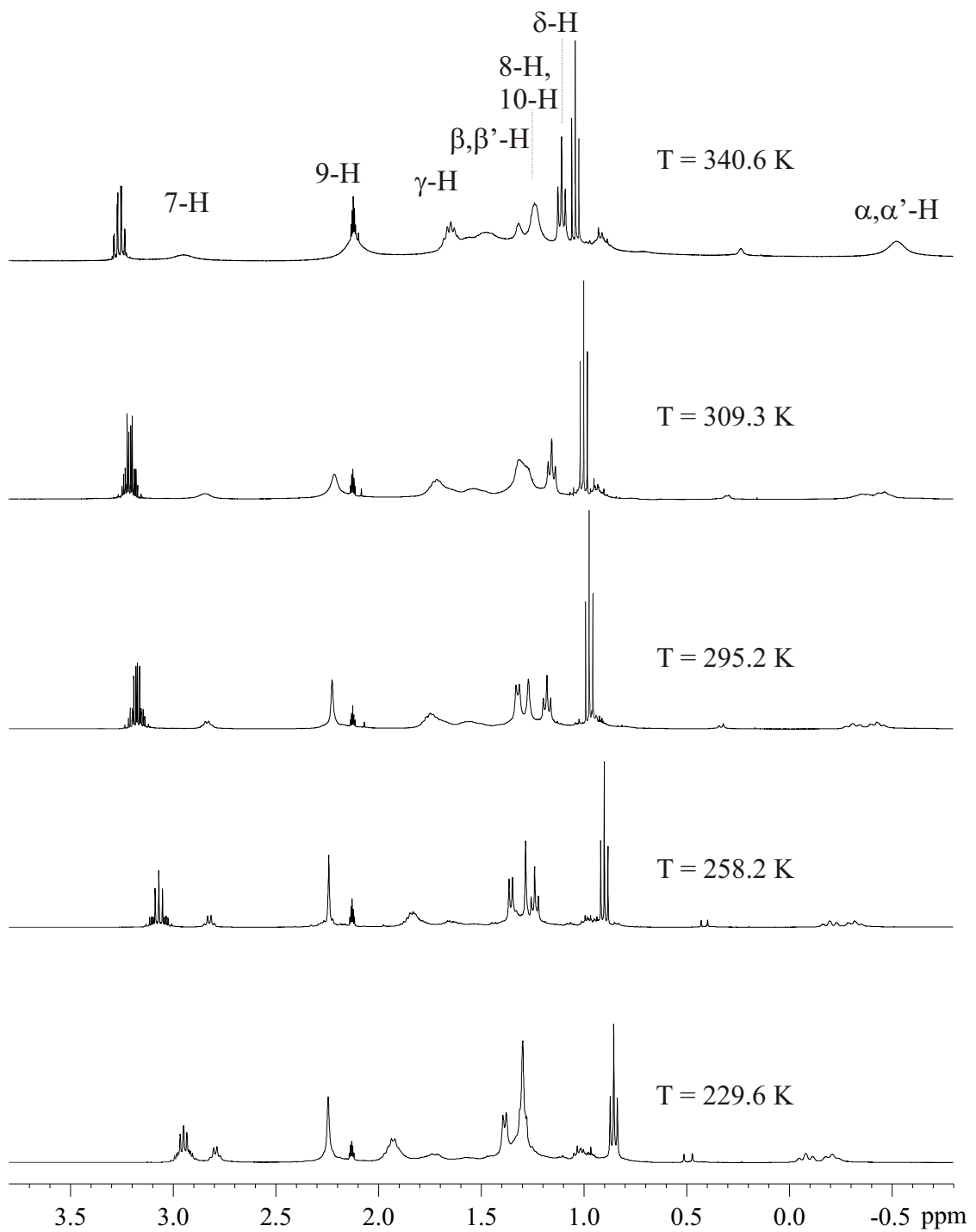


Abbildung 3.12: Temperaturabhängigkeit des ^1H -Spektrums von **8** im Bereich von 229.6 K bis 340.6 K, aliphatischer Bereich

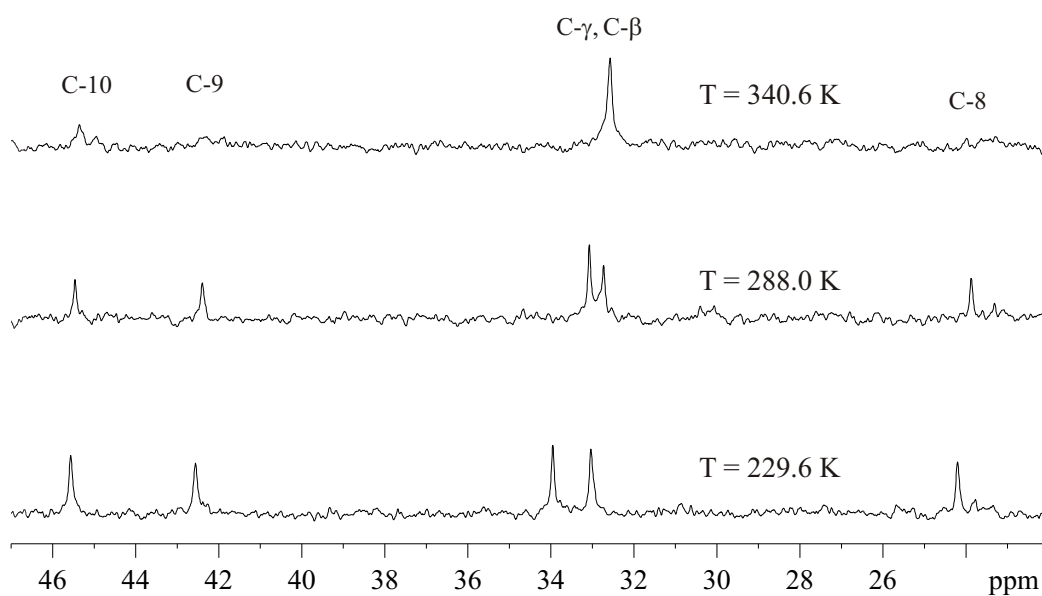


Abbildung 3.13: Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -Spektrums von **8** im Bereich von 222.5 K bis 340.6 K, aliphatischer Bereich

3.5 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an **8**

Auch der Ether-Komplex, das gemischte Aggregat **8**, fällt als weißer, feinkristalliner Feststoff an und eignet sich damit auch für NMR-spektroskopische Untersuchungen des Festkörpers, um Vergleiche sowohl mit den Befunden der Röntgenstrukturanalyse als auch der Struktur in Lösung zu ziehen.

Um die Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums nicht unnötig durch auftretende Rotationsseitenbanden zu erschweren, bediente man sich für die Untersuchung des Nuklids ^{13}C wieder der SELTICS-Technik.

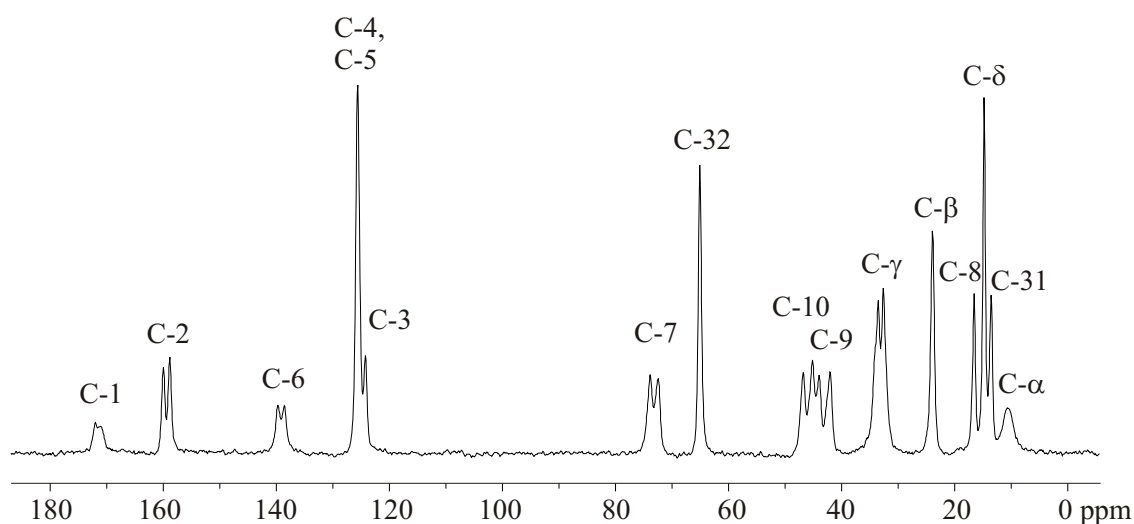


Abbildung 3.14: 75.5 MHz- ^{13}C -SELTICS-MAS-NMR-Spektrum von **8** bei $T = 290\text{ K}$, $\nu_{\text{Rot}} = 4\text{ kHz}$

Die Zuordnung der Signale kann aufgrund der nahezu identischen Verschiebungswerte auch wieder durch direkten Vergleich mit dem ^{13}C -Spektrum in Lösung erfolgen. Man beobachtet erwartungsgemäß wiederum Signalverdopplung einiger Resonanzen, die die verschiedenen kristallographischen Lagen der Atome repräsentieren. Bedeutende Unterschiede im Vergleich zu Verbindung **1** sind, abgesehen von den Signalen des Diethylethers, nicht zu erkennen.

Die vier kristallographischen Lagen der Lithiumatome sollten im ^6Li -MAS-Spektrum deutlich werden. Allerdings ist hier, dargestellt in Abb. 3.15 keine so klare Aufspal-

tung des Signals zu finden, wie dies im Falle der Verbindung **1** der Fall war. Vielmehr beobachtet man hier neben einer Aufspaltung des Signals nur noch eine Schulter. Temperaturabhängige dynamische Prozesse, die einen Einfluss auf die Linienform haben, sind auch an dieser Verbindung nicht festzustellen.

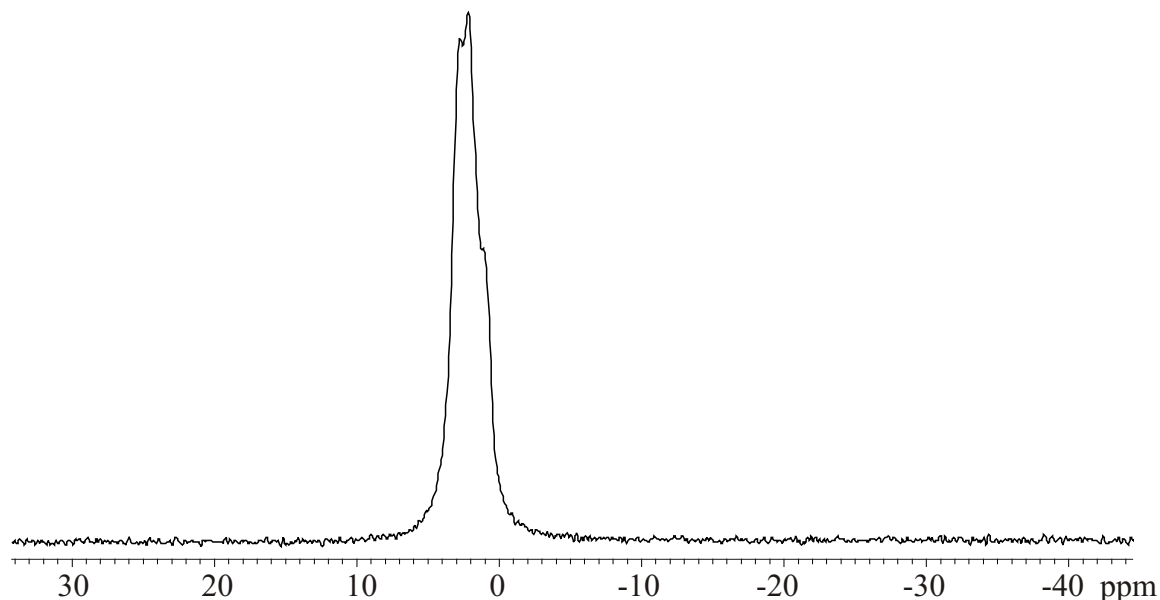


Abbildung 3.15: 44.2 MHz- ^6Li -MAS-NMR-Spektrum von **8** ($\nu_{\text{Rot}} = 4$ kHz) ohne CP bei $T = 220$ K

Das ^7Li -Spektrum zeigt im Vergleich zum ^7Li -Spektrum der Verbindung **1** zwei deutlicher getrennte Signale im Zentralübergang. Dass die 4 kristallographisch unterschiedlichen Spezies hier nicht separiert werden können, ist aufgrund der großen Linienbreite im ^7Li -Spektrum nicht verwunderlich.

Doch erstaunt es, dass zumindest zwei Signale sichtbar sind. Für die Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten gilt auch hier das in Kap. 2.6 Gesagte: Es wird eher zwei als nur einen Wert für χ im untersuchten Aggregat geben. Die Rotationsseitenbanden sind aber verbreitert, so dass eine genaue Bestimmung der χ -Werte nicht möglich ist. Da eine Simulation nicht hilfreich erscheint, wird hier darauf verzichtet. Aus dem Spektrum erhält man eine geschätzte Quadrupolkopplungskonstante von $\chi = 128$ kHz, die damit im gleichen Bereich wie die Quadrupolkopplungskonstante von **1** liegt. Damit kann man davon ausgehen, dass das gemischte Aggregat **8** als Kontaktionenpaar vorliegt.

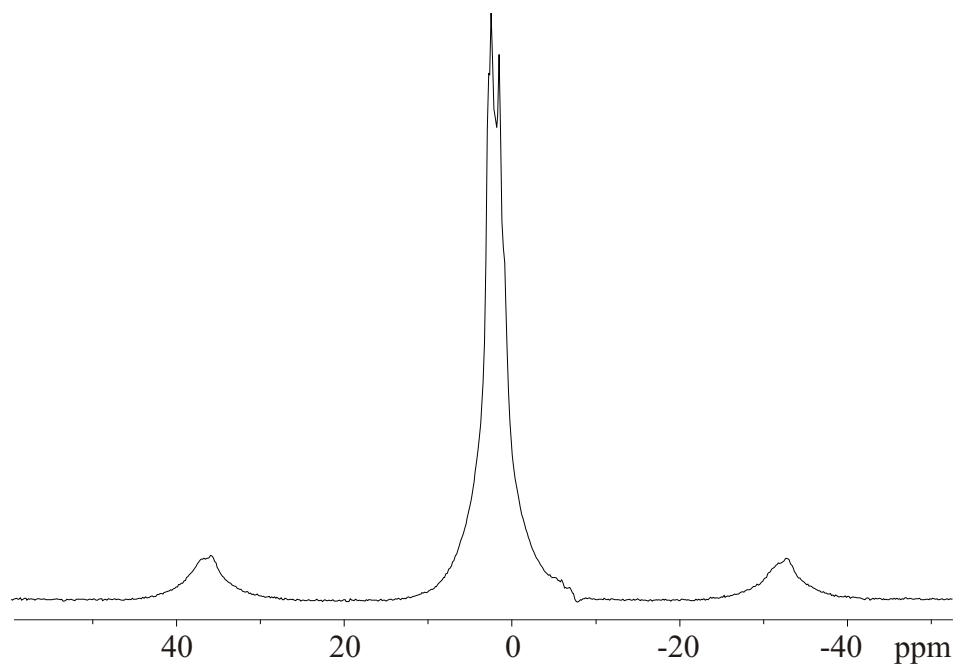


Abbildung 3.16: Ausschnitt aus dem 155.48 MHz- ^7Li -MAS-NMR-Spektrum von **8** bei $T = 200\text{ K}$, $\nu_{Rot} = 4\text{ kHz}$

Im ^{15}N -Spektrum beobachtet man zwei Signale, die - wie auch bei Verbindung **1** - nicht im Verhältnis 1:1 vorliegen, sondern im Verhältnis 2:1, was wahrscheinlich wieder auf den Einsatz der CP zurückzuführen ist. Ferner konnte auch hier keine ^{13}C , ^{15}N -Kopplung beobachtet werden, was aber nach den bisherigen Ergebnissen nicht zu erwarten war.

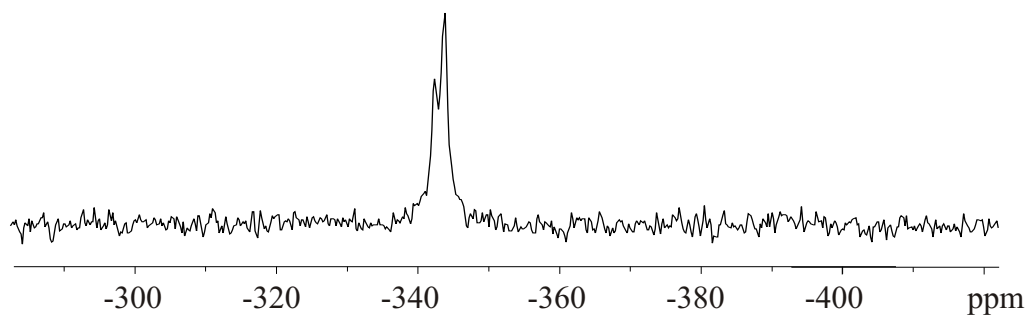


Abbildung 3.17: 30.4 MHz- ^{15}N -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1** bei $T = 290\text{ K}$, $\nu_{Rot} = 4\text{ kHz}$

4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Kapitel 2 und 3

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Struktur der gemischten Aggregate **1** und **8** untersucht, die durch Lithiierung von (R)-1-Dimethylaminoethylbenzol (**4**) und anschließende Umsetzung mit *n*-Butyllithium entstehen, wobei man **8** durch Umkristallisieren des Aggregats **1** aus Diethylether erhält.

Mit Hilfe moderner ein- und zweidimensionaler multinuklearer NMR-Techniken konnten die Strukturen beider Aggregate, gelöst in Toluol- d_8 , umfassend untersucht und mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse - und damit der Struktur im Festkörper - verglichen werden. Dabei stellte sich heraus, dass die Verbindung **1** auch in Lösung ein tetrameres Aggregat aus 2 Molekülen 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium (**5**) und 2 Molekülen *n*-Butyllithium bildet, während die Verbindung **8** ein tetrameres Aggregat bildet, das zusätzlich noch 2 Moleküle Diethylether enthält.

Vor allem durch NOE-Experimente konnte festgestellt werden, dass die Strukturen in Lösung denen im Festkörper für beide Aggregate völlig analog sind. Die Diastereotopie einiger Butyl-Protonen erschwerte zunächst die vollständige Zuordnung, half letztendlich aber bei der Bestätigung der Festkörperstruktur. Durch gezielten Einsatz des $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-Experiments konnten die 4 Lithiumatome im Aggregat, von denen jeweils 2 einer Spezies angehören, identifiziert werden, ohne auf komplexere Experimente zurückgreifen zu müssen.

Trotz der Schwierigkeiten, die die Isotopenmarkierung mit dem Nuklid ^6Li mit sich brachte, konnte doch eine für die meisten Experimente hinreichende Markierung erzielt werden. Für die Beobachtung von $^6\text{Li}, ^{15}\text{N}$ -Kopplungen reichte die Markierung jedoch nicht aus. Trotzdem konnte auch durch die ^{15}N -NMR-Spektroskopie die Festkörperstruktur in Lösung bestätigt werden, da die beiden kristallographisch sehr ähnlichen Stickstoffatome der Dimethylaminogruppen nur eine gemeinsame Resonanz liefer-

ten. An beiden Aggregaten wurden auch Untersuchungen bezüglich des dynamischen Verhaltens durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass sich wesentliche dynamische Prozesse nur im Lithium-Spektrum bemerkbar machen, wodurch sich die Verbindungen **1** und **8** von der von *D. Hüls* untersuchten Verbindung **2** unterscheiden. Auch die Koaleszenztemperatur der Lithium-Signale liegt mit 308 K bzw. 314 K gegenüber 275 K bei Verbindung **2** recht hoch. Im ^1H - bzw. im ^{13}C -Spektrum hätte man einen dynamischen Prozess zwischen den beiden am Stickstoff befindlichen Methylgruppen erwarten können, den man aber nicht beobachtet. Ob es sich bei dem beobachteten Prozess um ein *intra*- oder *inter*-Aggregataustausch-Phänomen handelt, ließ sich nicht abschließend klären. Die errechneten Aktivierungsparameter deuten aber auf einen *inter*-Aggregataustausch hin.

Besonders interessant war es auch, an den Aggregaten **1** und **8** erstmals Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen. Die bisherigen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse konnten damit genauso bestätigt werden wie auch die Lösungsstruktur. Besonders auffällig ist die völlige Analogie der ^{13}C -Spektren in Lösung und im Festkörper.

Dynamische Phänomene konnten für beide Aggregate im Festkörper bei den untersuchten Kernen ^{13}C , ^6Li , ^7Li sowie ^{15}N nicht beobachtet werden. Mit Hilfe der ^7Li -Quadrupolkopplungskonstanten konnte für beide Verbindungen nachgewiesen werden, dass die Aggregate in der festen Phase als Kontaktionenpaare vorliegen. Als einziger Befund nicht im Einklang mit dem durch Röntgenstruktur- und NMR-Untersuchungen erhaltenen Gesamtbild sind die Ergebnisse der ^{15}N -NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Festkörper. Während man für die beiden kristallographisch unterschiedlichen N-Atome im Aggregat zwei Signale gleicher Intensität erwartet, erhält man zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1. Jedoch spiegelt das Integrationsverhältnis aufgrund des Einsatzes von CP nicht unbedingt die tatsächlichen Verhältnisse im Festkörper wieder.

Gleichwohl konnte durch die durchgeführten Studien ein klares Bild der Strukturen der Aggregate **1** und **8** in Lösung und im Festkörper gezeichnet werden.

5 Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchung von 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (9)

5.1 Zielsetzung

Das lithiierte 10π -System 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (**9**) stellt aus mehreren Gründen ein besonders reizvolles Untersuchungsobjekt dar.

Während das 1,6-Methano[10]annulen **10** als Dianion, also mit π -gebundenem Lithium, schon eingehend untersucht wurde, ist das bei derselben Stammverbindung mit σ -gebundenem Lithium nicht der Fall. Verbindung **9** fand erst einmal Eingang in die chemische Fachliteratur. Hier wurde 1,6-Methano[10]annulen (**10**) von *W. A. Böll*⁸⁷ bezüglich seiner C-H-Acidität untersucht. Angaben zur Synthese sowie NMR-spektroskopische Daten sind nicht oder nur in geringem Umfang vorhanden. So sind nur die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen von **9** bekannt, die ebenfalls von *W. A. Böll* ermittelt wurden.

Zudem weist 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (**9**) eine stereochemische Besonderheit auf. Substituiert man formal das 1,6-Methano[10]annulen (**10**), das der achiralen Symmetriegruppe C_{2v} angehört, in 2-Position, so erhält man eine C_1 -Symmetrie. Dies ist die Symmetriegruppe eines Moleküls niedriger Symmetrie, der auch beispielsweise das Brom-chlor-iodmethan angehört. 2-substituierte, überbrückte [10]-Annulene verfügen

aber nicht über ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom als Chiralitätszentrum, sondern gehören der Gruppe der planar-chiralen Verbindungen an, zu der man auch prominente Substanzklassen wie die [n]Paracyclophane oder die [2.2]Metacyclophane zählt.^{88–90} Da Organolithium-Verbindungen häufig erhebliches Synthesepotenzial besitzen, stellt sich die Frage, ob **9** als Reagenz für stereoselektive Synthesen mit prochiralen Substanzen geeignet ist. Es galt also, die Verbindung **9** zu synthetisieren und die Struktur NMR-spektroskopisch aufzuklären. Sollte es möglich sein, **9** als Reinsubstanz zu erhalten, so würde es sich anbieten, das Reaktionsverhalten des Annulens **9** mit prochiralen Substanzen zu untersuchen.

5.2 **Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchung von 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (9)**

Die Suche nach einem geeigneten Syntheseweg für Verbindung **9** stellte sich als nicht trivial heraus und es mussten deshalb verschiedene Wege eingeschlagen werden, um das gewünschte Annulen zu erhalten.

5.2.1 **Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (11) mit n-Buli**

Zunächst wurde die klassische Methode des Halogen-Metall-Austauschs angewendet, die auch erfolgreich zur Synthese von Phenyllithium⁴² oder Naphthyllithium⁹¹ herangezogen wurde. Hierzu musste zunächst 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) hergestellt werden. Die Synthese von **11** erfolgte ausgehend vom Naphthalin (**12**) über mehrere Stufen durch radikalische Bromierung des 1,6-Methano[10]annulens (**10**) mit N-Bromsuccinimid. Die Synthese von **10** wurde nach einer Vorschrift von E. Vogel,⁹² die der Verbindung **11** nach einer modifizierten Arbeitsvorschrift von H. Klenk, W.-D. Stohrer und F. Effenberger⁹³ durchgeführt.

Der Synthese ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Während die Synthese bis zum Annulen **10** problemlos verlief, musste die Darstellung der bromierten Verbindung **11** auf der Reinigungsstufe angepasst werden, da die in der Arbeitsvorschrift⁹³ angegebene

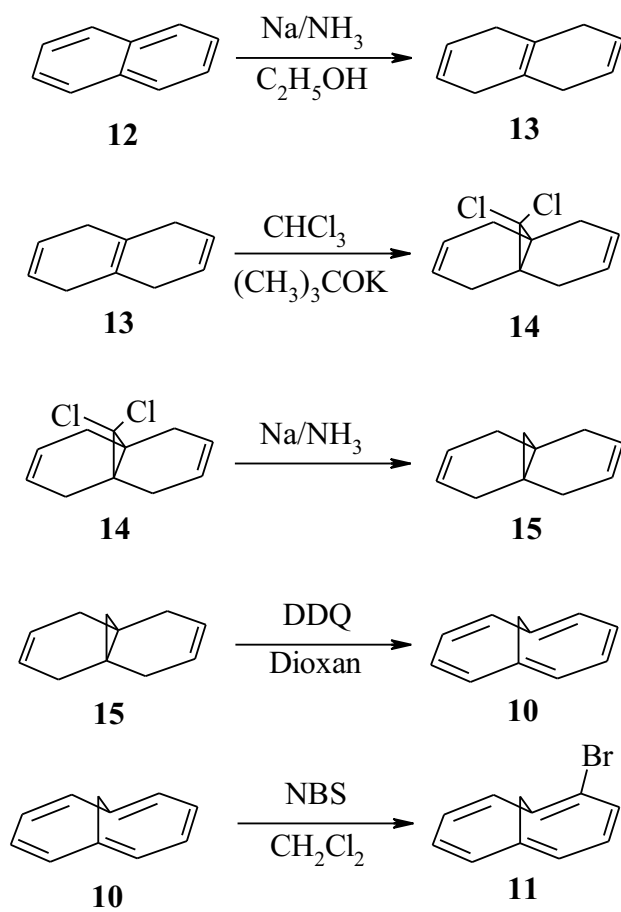


Abbildung 5.1: Synthese von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**)

Reinigung durch fraktionierte Destillation zu einem unbefriedigenden Ergebnis führte. Jedoch ließ sich durch mehrfach durchgeführte Säulenchromatographie eine Reinheit von 100 % (GC) erzielen. Dabei diente Kieselgel als stationäre und Dichlormethan als mobile Phase. Die verschiedenen Reinigungsmethoden, die im Verlauf der Isolierung von **11** zum Einsatz kamen, werden in Kap. 7.2.15 genauer beschrieben.

Das bromierte Annulen **11** wurde nun analog der Synthese von 1-Lithionaphthalin aus 1-Bromnaphthalin mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan in Gegenwart von TMEDA⁹¹ umgesetzt.

Die Reaktion führte aber nicht zu dem gewünschten Produkt **9**, vielmehr war auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum nicht zu beobachten, dass am Perimeter in 2-Stellung oder einer anderen Position eine Lithiierung stattgefunden hat. Auch mehrere Variationen der Reaktionsbedingungen konnten dieses Problem nicht lösen. Was aber zu einem Teilerfolg führte, war die Variation des Lösungsmittels. Während die Zugabe von 25 % THF, die zur Erhöhung der Polarität des Mediums und damit zur Unterstützung der Lithiierung beitragen sollte, noch nicht zum Erfolg führte, erschloss sich eine weitere Möglichkeit der Synthese aus der Tatsache, dass 2,10-Dilithio-1,6-methano[10]annulen als Zwischenprodukt Eingang in die Literatur gefunden hat.⁹⁴ Dies wurde aus dem dibromierten Annulen durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Diethylether erhalten. In einem anderen Fall wurde auch eine Substitution des Brom-Atoms im Annulen **11** durch eine Trimethylsilyl-Gruppe durchgeführt, indem **11** in Diethylether mit *n*-Butyllithium und anschließend ohne Isolierung des Zwischenprodukts sofort mit Trimethylsilan umgesetzt wurde.⁹⁵ Die Lithio-Verbindung **9** könnte also auf diesem Wege erhältlich sein.

Die Umsetzung von **11** mit *n*-Butyllithium in Diethylether wurde nun analog durchgeführt. 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (**9**) trat hier aber nur als Intermediat auf. Nach kurzer Zeit erfolgte *Wurtz*-Kopplung des Lithio-Annulens **9** mit dem bei der Lithie-

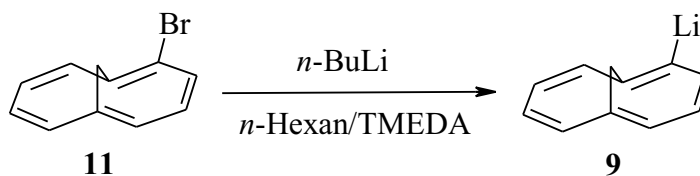


Abbildung 5.2: Versuch der Synthese von 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (**9**)

rung entstandenen Butylbromid zum 2-Butyl-1,6-methano[10]annulen (**16**).

In Abb. 5.3 ist der für die Identifizierung des entstandenen Annulens charakteristische Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums dargestellt, das kurze Zeit nach dem Abschmelzen der Probe aufgenommen wurde. Hier sind unterhalb 0 ppm zwei AB-Systeme sichtbar, wie sie für die Protonen der Methylen-Brücke eines 2-substituierten 1,6-Methano[10]annulens zu erwarten sind.

Dass bei der Reaktion zunächst Verbindung **9** entstanden ist, zeigt sich durch das wenig intensive AB-System bei -0.13/-0.25 ppm. Diese Werte sind mit in weiteren Versuchen erhaltenen Daten, auf die später noch eingegangen wird, in Einklang. Das Singulett bei -0.51 ppm deutet auf die Anwesenheit von 1,6-Methano[10]annulen (**10**) hin, das wahrscheinlich durch Hydrolyse von **9** mit Restfeuchtigkeit aus dem Edukt **11** entstanden ist.

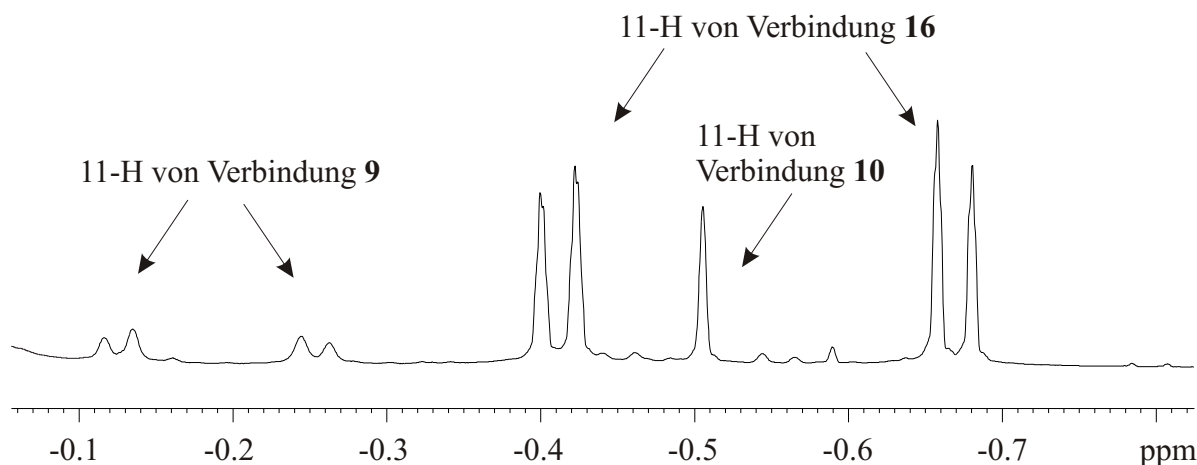


Abbildung 5.3: ^1H -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von **11** mit *n*-Butyllithium in Ether

Die Identifizierung von **16** erfolgte über die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen, die mit Hilfe von ^1H , ^{13}C -HMQC- und ^1H , ^1H -COSY-Spektren möglich war, sowie durch Vergleich mit Literaturdaten.

Da für Verbindung **16** keine NMR-Daten in der Literatur verfügbar sind, wurden die erhaltenen Daten mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen von 2-Methyl-1,6-methano[10]annulen (**17**)^{95,96} verglichen, das ganz ähnliche Verschiebungswerte zeigen sollte. Für die Nomenklatur wird die nach den IUPAC-Regeln übliche Zählweise für cyclische, aromatische Verbindungen verwendet, die in Abb. 5.4 dargestellt ist. Die

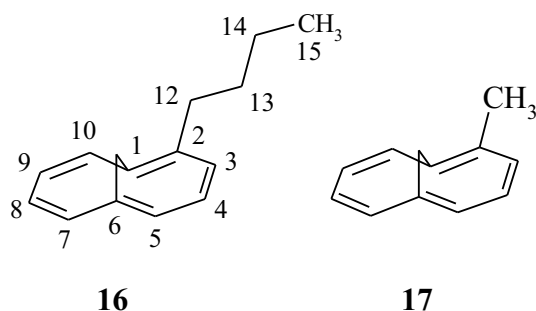


Abbildung 5.4: 2-Butyl-1,6-methano[10]annulen (**16**) und 2-Methyl-1,6-methano[10]annulen (**17**)

Methylenbrücke trägt dementsprechend die Nummer 11.

Die in Tab. 5.1 und Tab. 5.2 aufgeführten NMR-Verschiebungen und Zuordnungen wurden den in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 dargestellten 2D-NMR-Spektren entnommen. Die in der Literatur⁹⁶ für Verbindung **17** angegebenen ¹H-NMR-Verschiebungen betragen 6.70-7.55 ppm für den Aromatenbereich, 2.48 ppm für die Methylgruppe in 2-Position sowie -0.37 und -0.71 ppm für die Protonen der Methylenbrücke (11-H). Die ²J-Kopplung der beiden Methylen-Protonen ist mit 9 Hz angegeben. Dieser Wert stimmt mit der hier für Verbindung **16** gefundenen Kopplung von 8.9 Hz hervorragend überein.

Sowohl die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Resonanzen als auch der Vergleich mit den Literaturdaten von **17** lassen zweifelsfrei darauf schließen, dass bei der Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) mit *n*-Butyllithium letztendlich das Kopplungsprodukt 2-Butyl-1,6-methano[10]annulen (**16**) entsteht. Dies erfolgt so schnell, dass es nicht möglich ist, das gewünschte, hier nur als Intermediat auftretende **9** eingehend zu untersuchen. Damit ist dieser Weg der Synthese des Annulens **9** nicht gangbar.

5.2.2 Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) mit *tert.*-Buli

Eine weitere Option zur Synthese von **9** war die Umsetzung der Verbindung **11** mit *tert.*-BuLi. Letzteres sollte sogar besser zur Lithiierung des Annulenringes geeignet

Tabelle 5.1: Zuordnung der ^1H -Resonanzen von **16** in Diethylether- d_{10} bei RT

Nr.	δ/ppm	COSY
3-H	6.92	4-H, 5-H
4-H	6.92	5-H, 3-H
5-H	7.24	4-H, 3-H
7-H	7.51	8-H, 9-H
8-H	7.09	7-H, 8-H
9-H	7.09	7-H, 8-H
10-H	7.34	9-H, 8-H
11-H	0.41/0.67	11-H a/b
12-H	2.89	13-H
13-H	1.72	12-H
14-H	1.38	13-H, 15-H
15-H	0.93	14-H

Tabelle 5.2: Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **16** in Diethylether- d_{10} bei RT

Nr.	δ/ppm	HMQC	Lit. ⁹⁵
C-1	114.6	-	114.4
C-2	144.4	-	138.3
C-3	127.0	3-H	126.7
C-4	127.0	4-H	126.3
C-5	127.3	5-H	126.7
C-6	117.3	-	116.3
C-7	127.7	7-H	127.5
C-8	127.1	8-H	126.4
C-9	127.1	9-H	126.2
C-10	128.6	10-H	127.7
C-11	35.9	11-H a/b	35.3
C-12	34.2	12-H	-
C-13	35.9	13-H	-
C-14	23.5	14-H	-
C-15	14.6	15-H	-

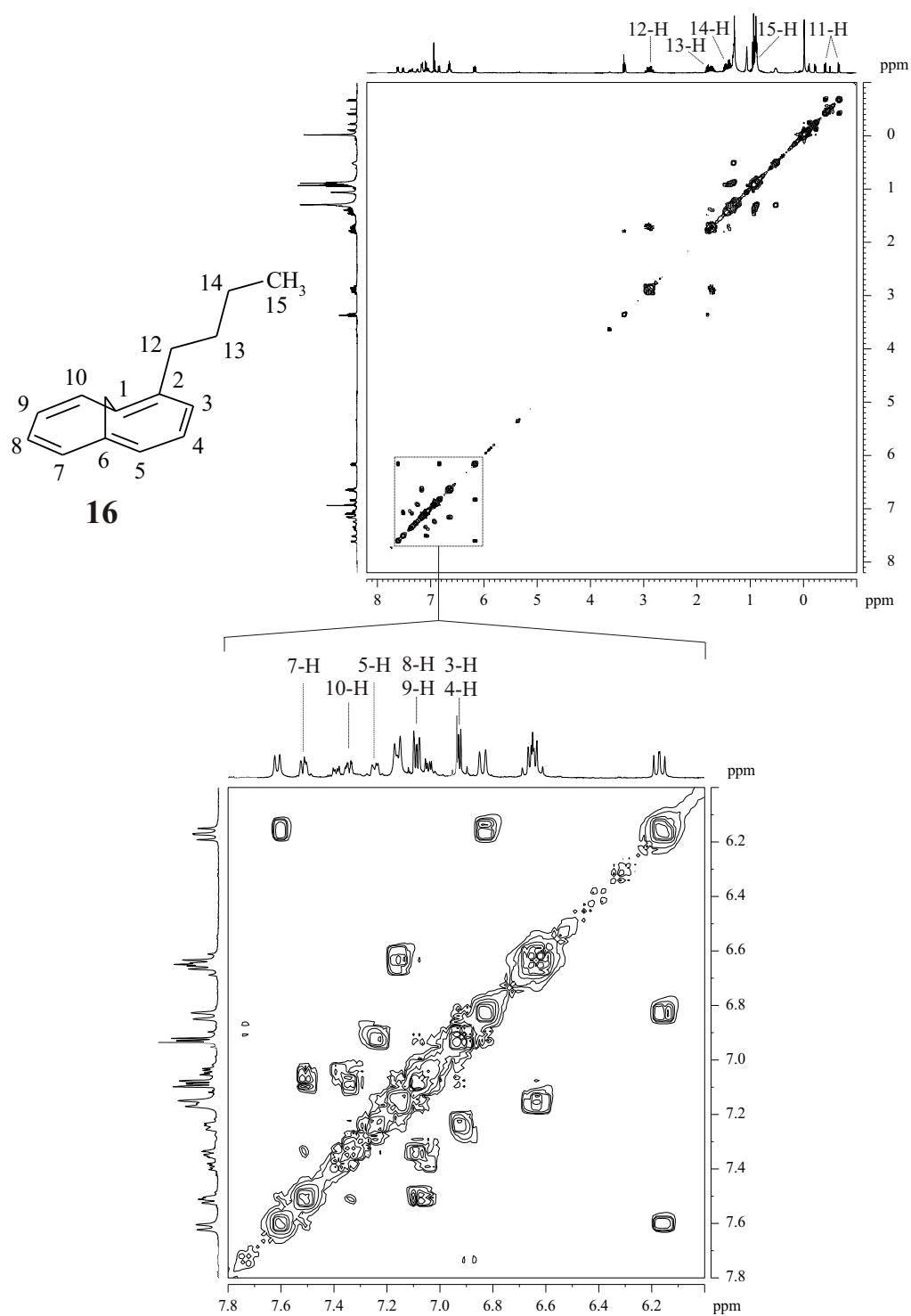


Abbildung 5.5: ¹H,¹H-COSY-Spektrum der Produkte der Umsetzung von **11** mit *n*-BuLi in Ether

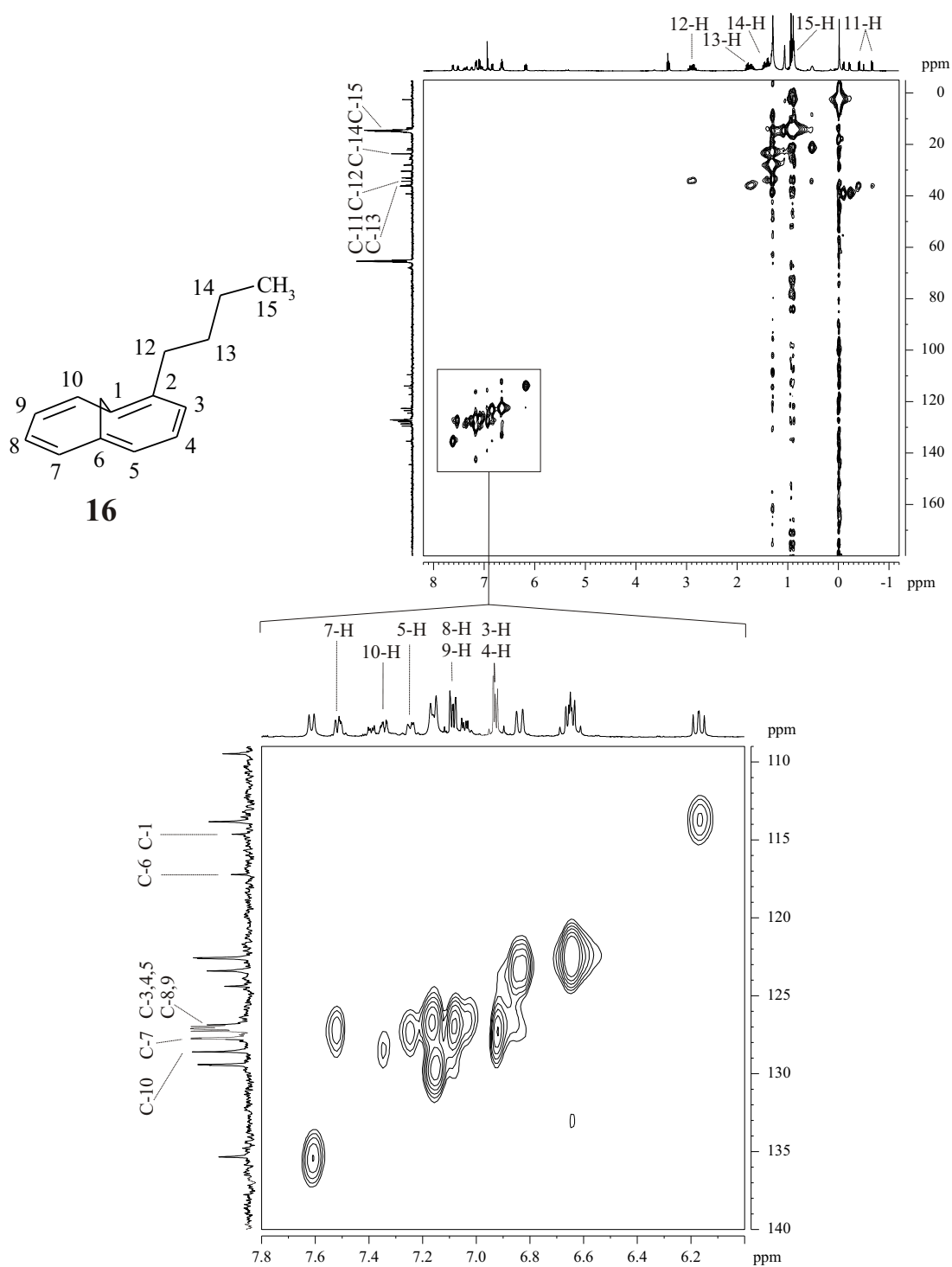


Abbildung 5.6: ^1H , ^{13}C -HMOC-Spektrum der Produkte der Umsetzung von **11** mit *n*-BuLi in Ether

sein. Jedoch stellte sich heraus, dass die Reaktion völlig analog zur Umsetzung von **11** mit *n*-BuLi verläuft. Damit scheidet also auch dieser Syntheseweg aus. Da mit dieser Umsetzung keine grundlegend neuen Erkenntnisse zur Synthese von **9** gesammelt werden konnten, wird hier auf eine genauere Darstellung des Ergebnisses verzichtet.

5.2.3 Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) mit ⁶Li-Sand

Da also die typischen Methoden der Synthese eines lithiierten Aromaten nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen führte, musste nach Alternativen gesucht werden. Eine weitere häufig verwendete Möglichkeit zur Herstellung metallierter Kohlenwasserstoffe besteht im Halogen-Metall-Direktaustausch⁹⁷ nach dem in Abb. 5.7 dargestellten Schema durch Umsetzung eines Halogen-Kohlenwasserstoffs mit dem entsprechenden elementaren Metall.

Bei dieser Methode ist allerdings von Nachteil, dass zwischen dem halogenierten und dem entstehenden metallierten Kohlenwasserstoff Wurtz-Kopplung auftritt und dass die entstehenden Produkte salzhaltig sind. Trotzdem bietet sich das Verfahren an, um das lithiierte Annulen **9** zu synthetisieren und dann, wenn es auch so nur in Gegenwart von Nebenprodukten erhältlich sein sollte, NMR-spektroskopisch zu untersuchen.

So wurde also, wie aus Abb. 5.8 ersichtlich, eine NMR-Probe präpariert, die 0.28 m an 2-Brom-1,6-methano[10]annulen war. Als Lösungsmittel diente Tetrahydrofuran-d₈, zur Stabilisierung des lithiierten Produkts **9** wurden 2 Äquivalente TMEDA zugesetzt. Um zu verhindern, dass die Reaktionsprodukte weiter mit überschüssigem Lithium-Metall reagieren, wurde der Lithium-Sand vor dem Abschmelzen des Proberöhrchens durch Filtration über eine Porzellanfritte abgetrennt.

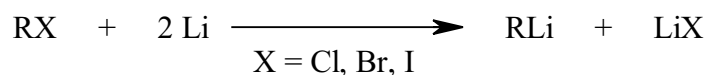
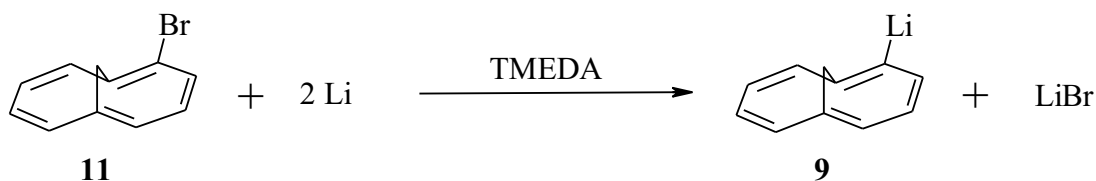


Abbildung 5.7: Prinzip des Halogen-Metall-Direktaustauschs

Abbildung 5.8: Synthese von **9** durch Halogen-Metall-Direktaustausch

5.2.3.1 ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung

Die erste ^1H -NMR-Messung fand bei 240 K statt. Dies hat den Hintergrund, dass lithiumorganische Verbindungen zur Etherspaltung des THF neigen und dieser Vorgang bei höheren Temperaturen begünstigt ist.^{33,98}

M. Kreuzt berichtet, dass die NMR-spektroskopische Untersuchung von Dilithionaphthalinen aufgrund der relativ schnellen Etherspaltung ebenfalls bei tiefen Temperaturen stattfinden sollte, jedoch die Signale so stark verbreitert waren, dass die Messungen doch bei Raumtemperatur durchgeführt werden mussten.⁹⁹ Der Effekt der Signalverbreiterung ist auch im hier behandelten Fall zu beobachten, das Tieftemperaturspektrum ist in Abb. 5.9 dargestellt.

Hier fallen zwei Signale sofort ins Auge, im Tieffeldbereich ein Singulett bei 11.61 ppm, im Hochfeldbereich ein Dublett bei -0.26/-0.33 ppm, unter dem sich aufgrund der Signalverbreiterung auch ein nicht aufgelöstes AB-System verbergen könnte. Das Tieffeldsignal deutet auf die Anwesenheit des 1,6-Methano[10]annulen-Dianions ($\mathbf{10}^{2-}$) hin, dessen Methylenprotonen-Resonanz aufgrund des paramagnetischen 12π -Systems des Moleküls bei tiefem Feld zu finden ist.¹⁰⁰⁻¹⁰² Diese Annahme wird durch die Beobachtung der weiteren Dianion-Resonanzen bei 3.11 und 1.62 ppm bestätigt, deren Lage sehr gut mit den Literaturdaten übereinstimmt¹⁰³ und die im Spektrum mit einem * gekennzeichnet sind. Ebenso lässt sich auch hier keine Auflösung der skalaren Kopplung zwischen den Protonen beobachten.

Das Dublett im Hochfeldbereich gibt einen Hinweis auf die Präsenz von **9**, was aber aufgrund der großen Linienbreite - auch im Aromatenbereich - noch nicht eindeutig zu interpretieren ist. Als Ursache für das Auftreten von $\mathbf{10}^{2-}$ muss man zunächst annehmen, dass während der Reaktion - vor Abfiltrieren des Lithium-Metalls und Abschmelzen der Probe - entstandenes **9** mit Restfeuchtigkeit zum Kohlenwasserstoff **10** reagiert hat und dieser anschließend durch Lithium zum Dianion $\mathbf{10}^{2-}$ reduziert wurde.

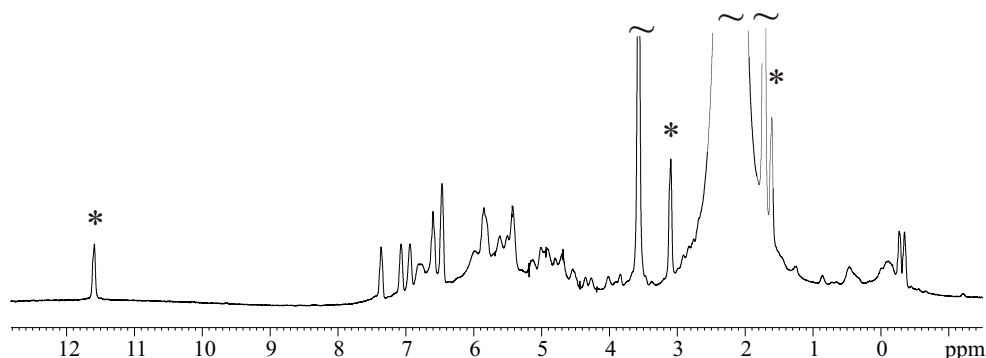


Abbildung 5.9: ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **11** mit Li-Sand in Tetrahydrofuran- d_8 bei 240 K nach 1 Stunde Reaktionszeit

Um besser aufgelöste Signale zu erhalten, wurden die folgenden NMR-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Bereits das erste ^1H -NMR-Spektrum bei RT - das Übersichtsspektrum ist in Abb. 5.10 wiedergegeben - das nach 3 Stunden Reaktionszeit aufgenommen wurde, zeigt ein völlig unerwartetes Bild.

Zunächst fällt auf, dass das vom Dianion stammende Tieffeldsignal bei 11.61 ppm annähernd verschwunden und lediglich noch durch eine leichte Wölbung der Basislinie bemerkbar ist. Weiterhin ist jetzt bei -0.20/-0.29 ppm ein AB-System deutlich zu erkennen, das, wie auch der Aromatenbereich in der folgenden Abbildung, vergrößert und gespreizt dargestellt ist. Hier können jetzt erstmals dem lithiierten Annulen **9** durch Vergleich mit den Literaturdaten⁸⁷ die entsprechenden Protonen-Resonanzen zugeordnet werden, die in Abb. 5.11 mit einem Stern gekennzeichnet sind und aus Tab. 5.3 hervorgehen. Auf die weiteren Reaktionsprodukte sowie das zwischenzeitliche Auftreten von

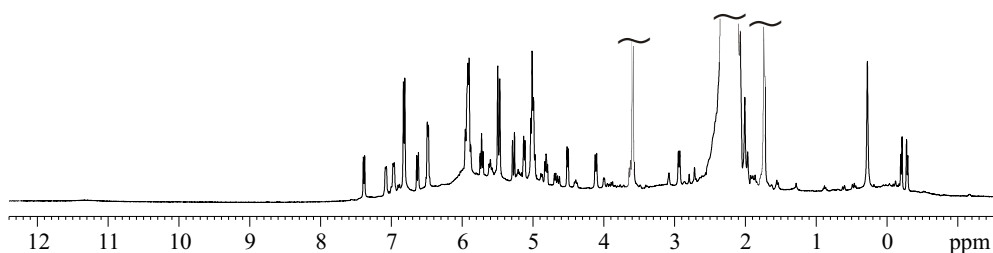


Abbildung 5.10: ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **11** mit Li-Sand in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT nach 3 Stunden Reaktionszeit

10^{2-} soll im folgenden Abschnitt 5.2.3.4 eingegangen werden. Die Zuordnung der Protonen ermittelte *W. A. Böll*⁸⁷ nicht NMR-spektroskopisch am Annulen **9** selbst, sondern durch Vermessung spezifisch deuterierter Verbindungen. Daher soll die Zuordnung noch durch einige Experimente abgesichert werden. Aufgrund technischer Probleme mit dem Bruker AMX 400 und der besseren Auflösung wegen wurden diese Messungen an einem 600 MHz-Gerät im Institut für Organische Chemie der Universität Münster durchgeführt. Bis zur Messzeit in Münster wurde die Probe im Tiefkühlschrank bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt, um eventuelle Weiterreaktionen zumindest zu bremsen.

Bei einer Messfrequenz von 600 MHz erhält man das in Abb. 5.12 dargestellte ^1H -Spektrum, in dem bereits die analog zu den Literaturangaben getroffenen Zuordnungen verzeichnet sind. Man erkennt erwartungsgemäß eine deutlich geringere Linienbreite als im eben diskutierten 400 MHz-Spektrum. Zudem zeigt das Hochfeldsignal bei -0.20 ppm , das bisher als Teil eines AB-Systems erkannt wurde, bei höherer Feldstärke eine weitere Aufspaltung, wie in Abb. 5.13 zu sehen ist. Oberhalb von 7.5 ppm sind keine weiteren Signale zu beobachten.

Die von den Literaturdaten unabhängige Zuordnung erfolgte zunächst über ein $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum, das über die skalare Kopplung der benachbarten Protonen Auskunft gibt. Ausgehend vom Proton 3-H lässt sich die Zuordnungskette bis zum 10-H lückenlos schließen. Während bei der in Abb. 5.14 gewählten Schnitttiefe nur ^2J - und ^3J -Kopplungen zu beobachten sind, lassen sich durch tiefere Schnitte auch Long range-Kopplungen sichtbar machen, die im 1D-Spektrum nicht unbedingt aufgelöst sind. So ist beispielsweise im $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum eine ^5J -Kopplung von beiden Brückenprotonen zum 3-H zu beobachten. Andererseits registriert man aber auch eine Kopplung

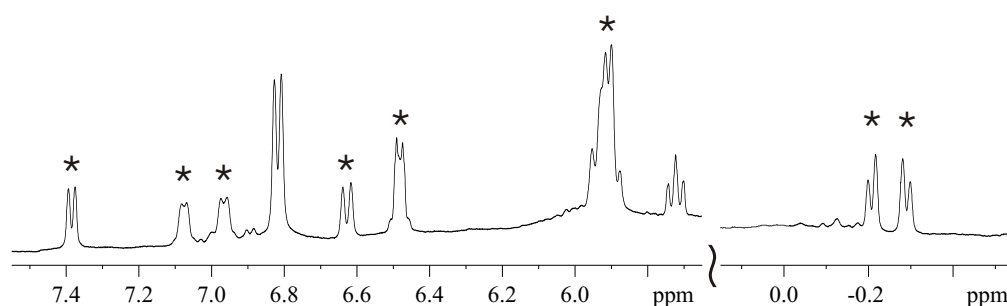


Abbildung 5.11: ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **11** mit Li-Sand, Ausschnittsvergrößerung

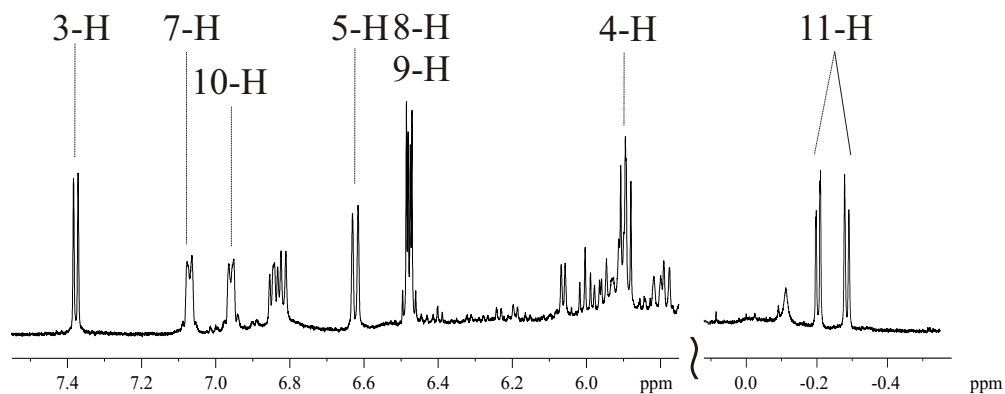


Abbildung 5.12: 600 MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **11** mit Li-Sand, Zuordnung der ^1H -Resonanzen von **9**

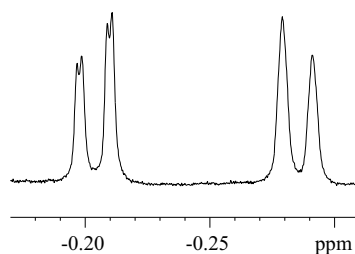


Abbildung 5.13: 600 MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **11** mit Li-Sand, Ausschnittsvergrößerung des Hochfeldbereichs

Tabelle 5.3: Vergleich der ^1H -Resonanzen von **9** in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT mit den Literaturdaten

Nr.	δ/ppm	Lit. ⁸⁷	$\Delta\delta/\text{ppm}$
3-H	7.38	7.45	-0.07
4-H	5.90	5.94	-0.04
5-H	6.63	6.71	-0.08
7-H	7.08	7.12	-0.04
8-H	6.49	6.52	-0.03
9-H	6.49	6.52	-0.03
10-H	6.97	7.01	-0.04
11-H	-0.20/-0.29	keine Angabe	

zwischen 5-H und dem Tieffeldsignal der Methylenbrücke, auf die später nochmal eingegangen wird.

Um die Signalnachbarschaft durch ein weiteres Experiment zu bestätigen, bietet sich die NOE-Spektroskopie an. Hierbei wird der Relaxationsmechanismus auf Basis der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen räumlich benachbarter, aber nicht notwendigerweise skalar gekoppelter Kerne (im Gegensatz zum COSY) betrachtet. Meist korrelieren nur unmittelbar benachbarte Kerne miteinander, da der Proportionalitätsfaktor der dipolaren Relaxation $1/r^6$ beträgt, wobei r der Abstand der Kerne voneinander ist. Im selektiven 1D-NOE-Differenzspektrum (Abb. 5.15) beobachtet man neben den erwarteten Korrelationen der direkt benachbarten Protonen aber ebenfalls eine - wenn auch schwache - Wechselwirkung zwischen den Protonen 5-H und 7-H.

Das 1D-NOE-Experiment hilft auch bei der Zuordnung der beiden Bückenprotonen, die bisher gemeinsam lediglich als 11-H bezeichnet wurden, ohne genau zu differenzieren, welches Proton dem Li-Atom zu- und welches abgewandt ist. So sollte das Methylen-Proton, das in Richtung des Li-Atoms zeigt, aufgrund der räumlichen Nähe mit dem 5-H korrelieren.

Aufgrund des geringen Abstands der Teilsignale des AB-Systems gelingt es nicht, genau auf die Resonanz eines Protons einzustrahlen, das geminal benachbarte Proton ist immer mit betroffen. Aus dem gleichen Grund lassen sich im NOE-Experiment keine Schlüsse über die Nachbarschaft von 8-H und 9-H ziehen. Umgekehrt lässt sich eine eindeutige Aussage treffen, wenn man einerseits auf die Resonanz von 5-H und andererseits auf die Resonanz von 7-H einstrahlt. Zwar zeigen beide Brücken-Protonen eine Wechselwirkung sowohl zu 5-H als auch zu 7-H, aber es ist deutlich zu erkennen, dass der NOE zwischen 11-H bei - 0.20 ppm und 7-H stärker ist. Im Einklang damit beobachtet man auch einen stärkeren NOE zwischen 11-H bei - 0.29 ppm und 5-H, wie man aus Abb. 5.16 entnehmen kann. Somit kann man die Resonanz bei - 0.20 ppm dem Proton 11 a-H, die Resonanz bei - 0.29 ppm dem Proton 11 b-H zuordnen. Die Korrelationen aus den NOE-Experimenten sind zusammen mit den aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY gewonnenen Informationen in Tab. 5.4 aufgeführt.

Um die gewonnenen Erkenntnisse mit einem weiteren Experiment belegen zu können, zog man ein selektives TOCSY-Experiment heran. Hierbei ist es möglich, die Korrelationen der sämtlichen Resonanzen eines zusammenhängenden Spinsystems zu beobachten. Dies erreicht man durch die Wahl einer geeigneten Mischzeit, der sogenannten Spin-

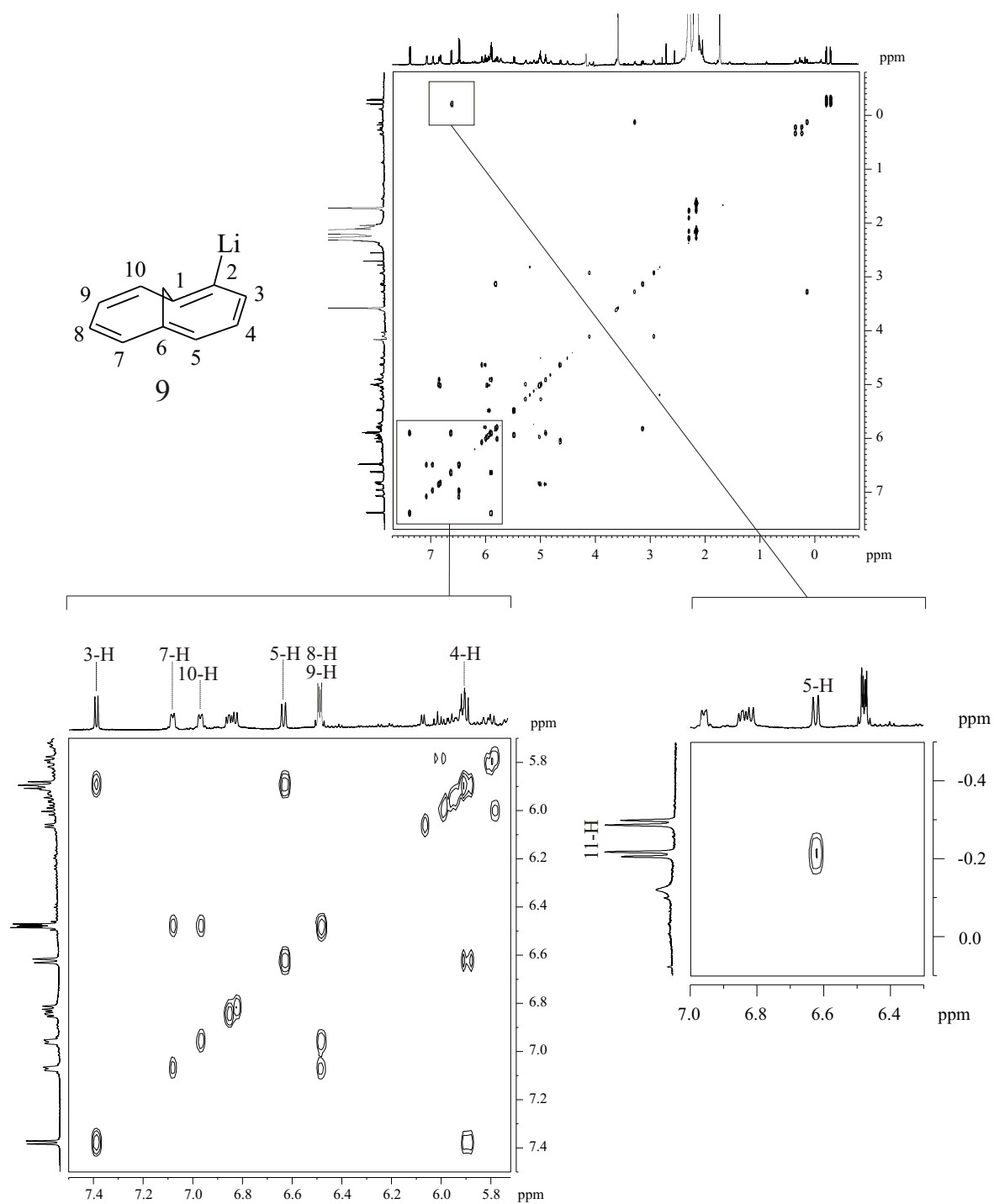


Abbildung 5.14: ^1H , ^1H -DQF-COSY-Spektrum der Umsetzung von **11** mit Li-Sand

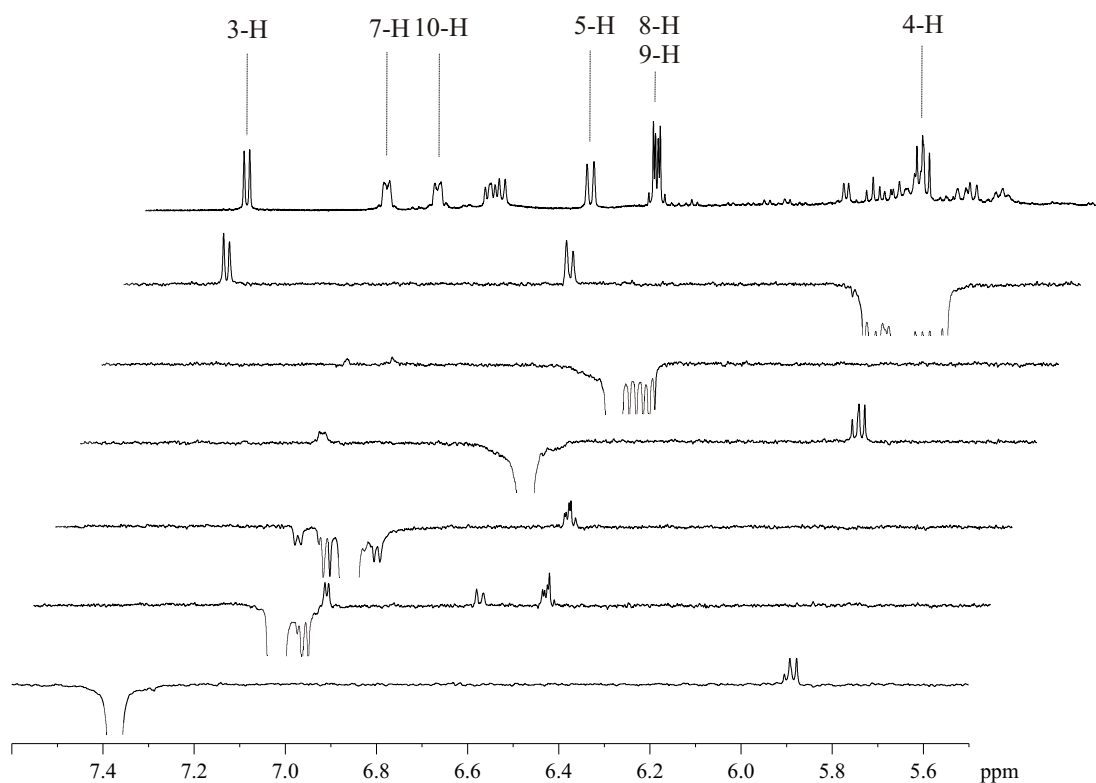


Abbildung 5.15: Selektives 1D- ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum von **9**, Aromatenbereich

Tabelle 5.4: Zuordnung der ^1H -Resonanzen von **9** in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT

Nr.	δ/ppm	COSY	NOE
3-H	7.38	4-H	4-H
4-H	5.90	3-H, 5-H	3-H, 5-H
5-H	6.63	4-H	4-H, 7-H, 11b-H, 11a-H
7-H	7.08	8-H	5-H, 8-H, 11a-H, 11b-H
8-H	6.49	7-H, 9-H	7-H
9-H	6.49	8-H, 10-H	10-H
10-H	6.97	9-H	9-H
11a-H	-0.20	11b-H	7-H, 5-H
11b-H	-0.29	11a-H	5-H, 7-H

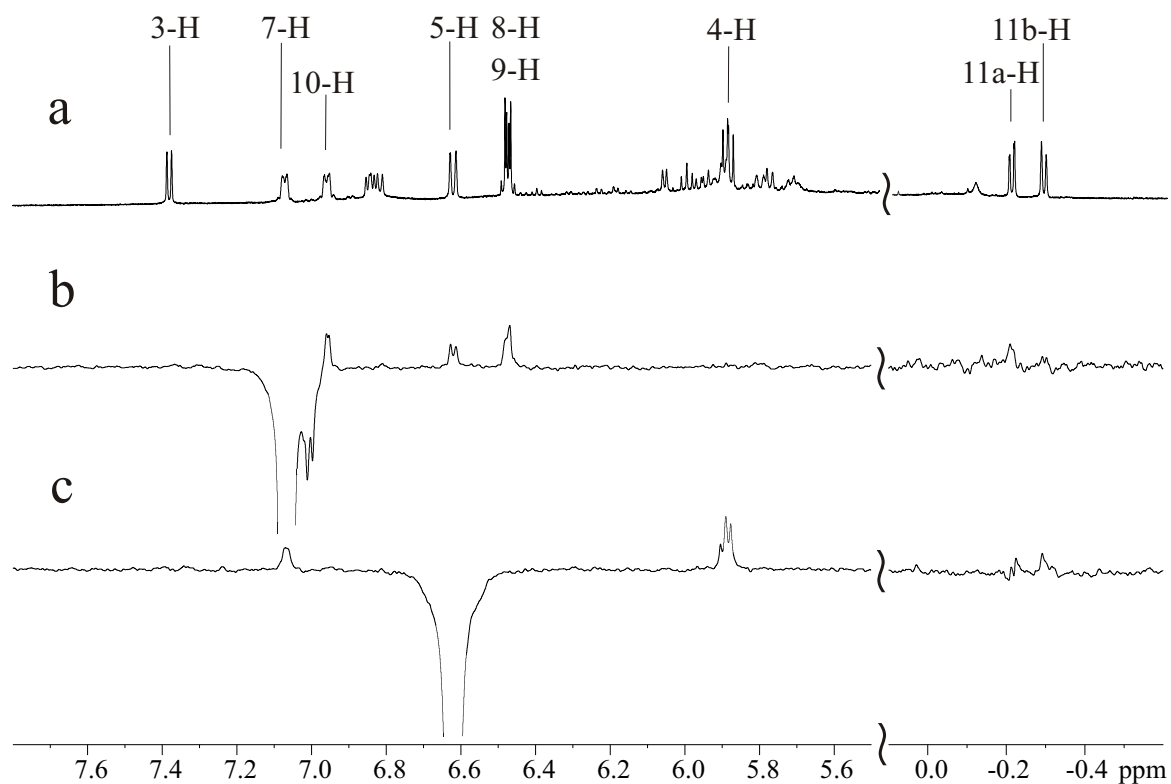


Abbildung 5.16: a) ^1H -NMR-Spektrum von **9** bei $T = 230\text{ K}$, b),c) Selektives 1D- ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum von **9**

lockzeit, während der sich ein Magnetisierungstransfer über das gesamte Spinsystem ergeben kann.

Wählt man die Spinlockzeit kurz, erfolgt der Magnetisierungstransfer lediglich auf direkt benachbarte Protonen und man beobachtet nur Korrelationen zwischen diesen Nachbarn. Wählt man sie lang, erhält man die Korrelationen aller Resonanzen im Spinsystem. Im hier diskutierten Fall liegen - abgesehen von den Protonen der Methylenbrücke - noch die zwei Spinsysteme des aromatischen Rings vor, die durch die *ipso*-Kohlenstoffatome 1 und 6 getrennt sind.

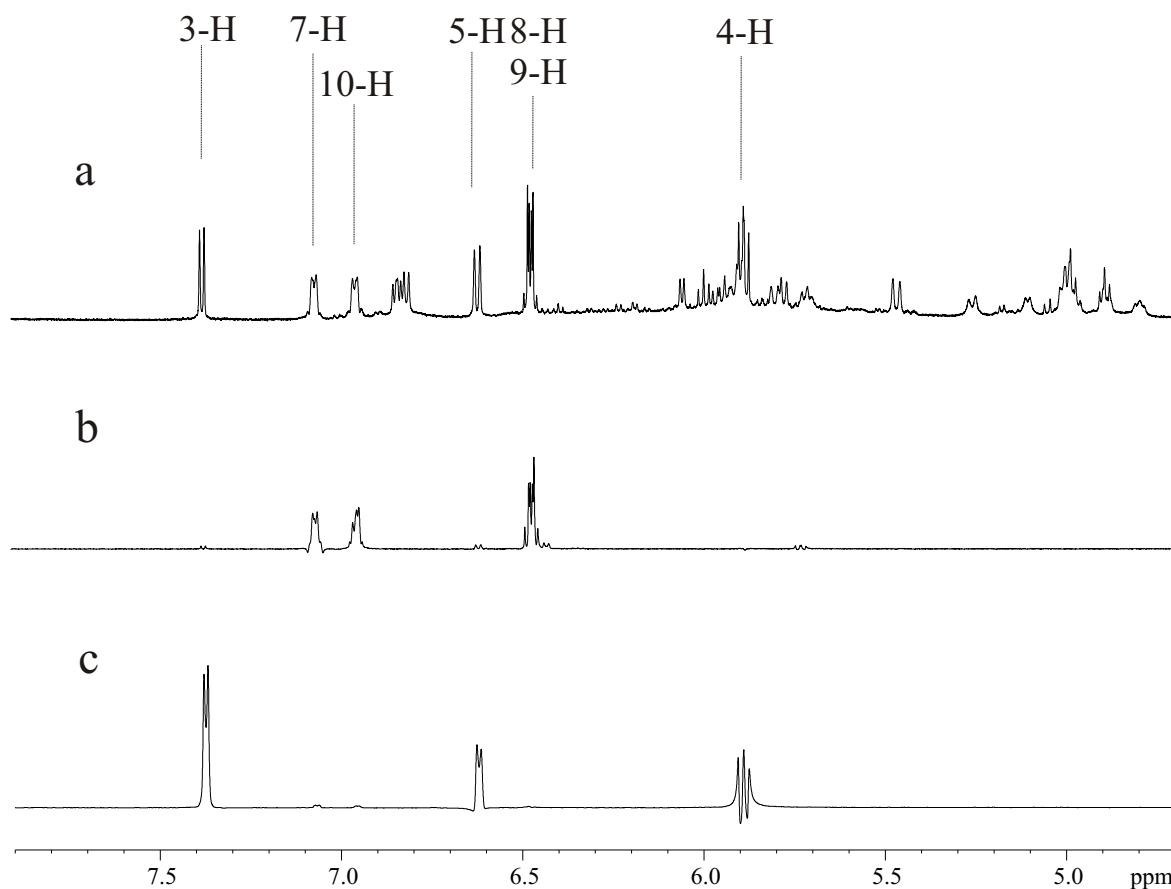


Abbildung 5.17: a) 600 MHz- ^1H -Spektrum der Produkte aus der Umsetzung von **11** mit Li-Sand b) Selektives 1D- ^1H -TOCSY-Experiment, selektiver ^1H -Puls bei 7-H (7.08 ppm) c) Selektives 1D- ^1H -TOCSY-Experiment, selektiver ^1H -Puls bei 3-H (7.38 ppm)

Um die Messzeit zu begrenzen und doch den vollen Informationsgewinn zu erhalten,

entschied man sich für die äußerst leistungsfähige 1D-Variante des selektiven TOCSY-Experiments, das diese Voraussetzungen erfüllt.^{104–106}

Als Mischzeit erwiesen sich 500 ms als praktikabel, als Startpunkt für den Magnetisierungstransfer wurde jedes einzelne Proton im jeweiligen Spinsystem benutzt. In Abb. 5.17 sind beispielhaft zwei der TOCSY-Spektren mit dem Aromatenbereich des Gesamtspektrums als Vergleich dargestellt. Als Magnetisierungs-Startpunkte dienen die Protonen H-3 und H-7, da sie zu zwei unterschiedlichen Spinsystemen innerhalb des Moleküls gehören. Wie erwartet, beobachtet man Korrelationen zwischen 3-H und den in der Kette benachbarten Protonen 4-H und 5-H, sowie zwischen 7-H und 8-H, 9-H und 10-H. Das Ergebnis bestätigt die durch das $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY getroffene Zuordnung der Protonen und unterstreicht damit die Identifizierung des Annulens **9**.

5.2.3.1.1 Analyse des ^1H -Spinsystems von 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (**9**)

Das gesamte System der untersuchten Verbindung **9** läßt sich vereinfachend in drei Untersysteme zerlegen, die aber teilweise noch miteinander koppeln. Zum einen die Methylenbrücke, die ein AB-System darstellt, zum anderen die unsubstituierte Ringhälfte mit vier Protonen, die als AB_2C - bzw. als ABCD-System zu behandeln ist, und zuletzt noch die substituierte Ringhälfte, deren drei Protonen als AMX-System zu betrachten sind, bei dem der A- mit dem M-Kern und der M- mit dem X-Kern koppelt. Das heißt also, 5-H koppelt mit 4-H sowie 4-H mit 3-H. Aufgrund der großen Differenz zwischen den einzelnen Resonanzfrequenzen läßt sich dieser Teil der Spektrums nach 1. Ordnung behandeln, demnach sind die Kopplungskonstanten direkt aus dem experimentellen Spektrum zu entnehmen.

Dies gilt auch für das AB-System der Methylenbrücke, das im Tieffeld-Teil aber nochmals aufgespalten ist. Wie schon bei der Diskussion des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrums erwähnt, rührt diese Aufspaltung von der Kopplung zum 5-H her. Im 1D-Spektrum ist dies am 5-H zunächst nicht erkennbar, aber durch *Gauß*-Multiplikation läßt sich die Wechselwirkung sichtbar machen.

Obwohl es sich bei dem Molekül **9** augenscheinlich um ein recht einfaches Spinsystem handeln sollte, treten doch sehr interessante Kopplungen auf, deren Untersuchung einer Rechner-gestützten Analyse bedarf. Unter Zuhilfenahme des Programms *SpinWorks 1.3*⁸⁶ wurde das ^1H -Spektrum von **9** simuliert. Hierbei wurden die experimentellen bzw. die mit Hilfe der Bestimmungsgleichungen erhaltenen Kopplungskonstanten sowie die gemessenen chemischen Verschiebungen dazu benutzt, die Kopplungskonstan-

ten zu berechnen und durch iterative Rechenzyklen den experimentellen Daten so anzugleichen, dass die Standard-Abweichung (RMS-Fehler) minimal wurde. In Abb. 5.18 ist das simulierte dem experimentellen Spektrum zum Vergleich direkt gegenübergestellt. Der Übersichtlichkeit halber ist das Spektrum in drei Bereiche unterteilt, wobei das simulierte Spektrum jeweils über dem Experimentellen abgebildet ist. Die ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tab. 5.5 zu finden.

Tabelle 5.5: ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten von **9** in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT

Nr.	δ/ppm	J/Hz
3-H	7.38	$^3J_{3,4} = 7.44$
4-H	5.90	$^3J_{3,4} = 7.44$; $^3J_{4,5} = 8.99$
5-H	6.63	$^3J_{4,5} = 8.99$; $^4J_{5,11a} = 1.06$
7-H	7.08	$^3J_{7,8} = 9.20$
8-H	6.49	$^3J_{7,8} = 9.20$; $^3J_{8,9} = 8.90$
9-H	6.49	$^3J_{8,9} = 8.90$; $^3J_{9,10} = 7.80$
10-H	6.97	$^3J_{9,10} = 7.80$
11a-H	-0.20	$^2J_{11a,11b} = 7.25$; $^4J_{5,11a} = 1.06$
11b-H	-0.29	$^2J_{11a,11b} = 7.25$

5.2.3.2 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung

Das ^{13}C -Spektrum der Umsetzung von **11** mit Li-Sand (siehe Abb. 5.21) ist zunächst aufgrund der ebenfalls in geringem Umfang vorhandenen Nebenprodukte recht unübersichtlich. Zudem musste das Spektrum stark vergrößert werden, da die Signale des Lösungsmittels und des TMEDA recht dominant sind. Jedoch lassen sich die ^{13}C -Resonanzen von **9** mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Experimente eindeutig zuordnen. Im eindimensionalen Spektrum fällt zunächst das isolierte Tieffeld-Signal bei 206.8 ppm auf, das sicherlich dem lithiierten Kohlenstoffatom C-2 zuzuordnen ist. Eine durch Kopplung mit dem ^6Li -Kern hervorgerufene Multiplizität ist auch mit *Gauß*-Multiplikation nicht zu beobachten.

Ebenfalls auffällig ist die zwischen TMEDA- und THF-Signal eingebettete Resonanz bei 39.8 ppm, die man der Lage nach bereits dem Kohlenstoffatom der Methylenbrücke

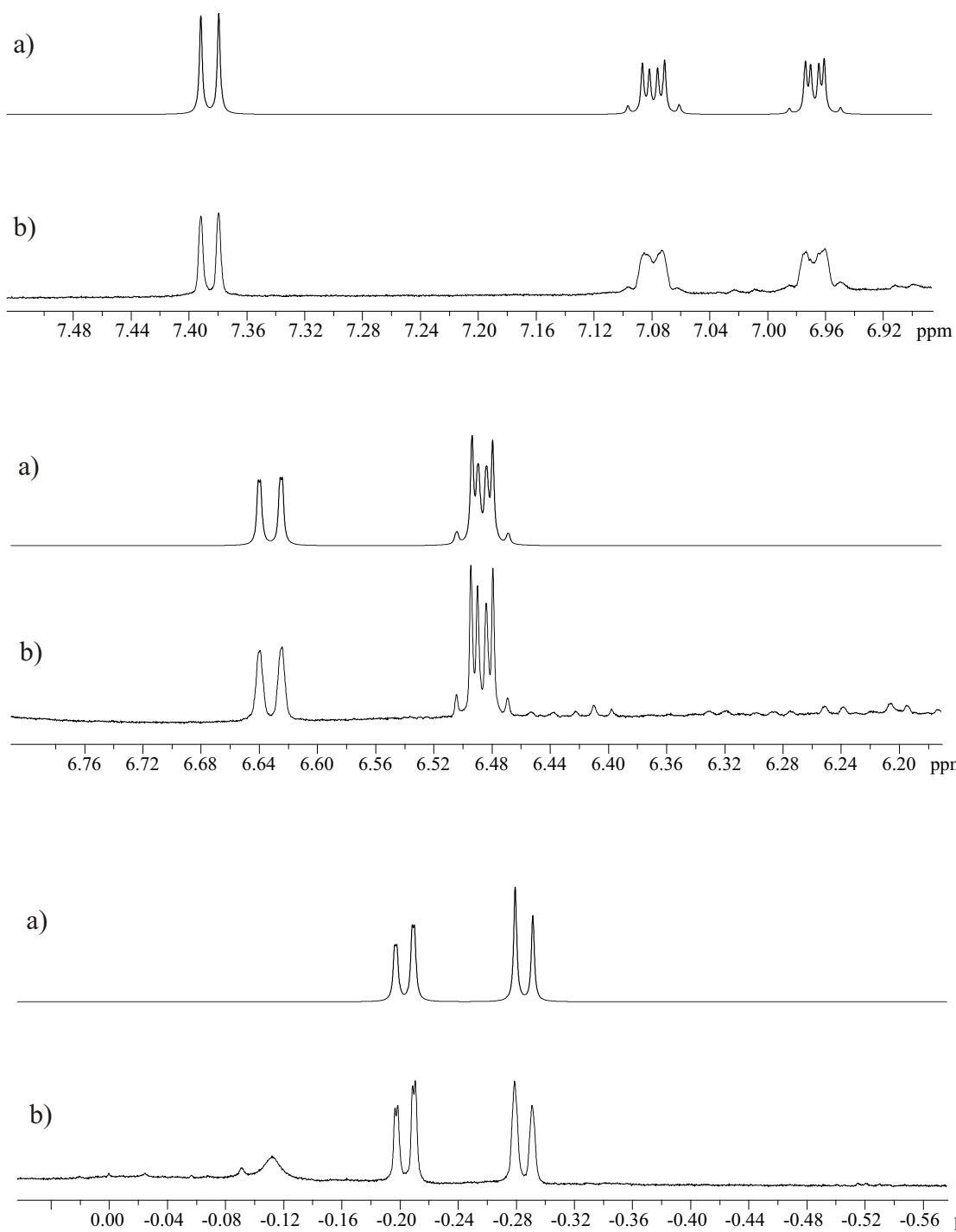


Abbildung 5.18: a) Simuliertes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** im Vergleich zum b) experimentellen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, Ausschnitt der relevanten Bereiche

zuordnen kann. Etwas erschwert wird die Auswertung durch die Tatsache, dass gleich drei Kohlenstoff-Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung liegen, nämlich C-5, C-8 und C-9 bei 121.4 ppm. Da die Protonen bereits vollständig identifiziert sind, erfolgte die genaue Zuordnung der tertiären C-Atome über ein ^1H , ^{13}C -HMQC-Spektrum, das in Abb. 5.19 zu sehen ist.

Die quarternären Kohlenstoffatome C-1 und C-6 konnten mit Hilfe eines ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrums identifiziert werden, das in Abb. 5.20 zu sehen ist. Dabei beobachtet man jeweils eine ^3J -Kopplung zwischen C-1 und C-3/C-9, sowie zwischen C-6 und C-4/C-8. Die schon erwähnte Resonanz des lithiierten Kohlenstoffatoms C-2 lässt sich eindeutig dem Signal bei 206.5 ppm zuordnen, da bei diesem ^3J -Kopplungen zu C-4, C-10 und C-11, sowie eine ^2J -Kopplung zu C-3 nachzuweisen ist.

Die Ergebnisse der Zuordnung finden sich in Tab. 5.6, bildlich dargestellt sind sie in Abb. 5.21.

Tabelle 5.6: Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **9** in Tetrahydrofuran- d_8 bei RT

Nr.	δ/ppm	HMQC	HMBC
C-1	124.4	-	3-H, 9-H, 11-H
C-2	206.5	-	3-H, 4-H, 10-H, 11-H
C-3	133.9	3-H	4-H, 5-H
C-4	111.0	4-H	3-H
C-5	121.1	5-H	3-H, 11-H
C-6	108.8	-	4-H, 5-H, 8-H, 11-H
C-7	129.3	7-H	5-H, 9-H, 11-H
C-8	121.4	8-H	10-H
C-9	121.4	9-H	7-H
C-10	126.4	10-H	8-H, 11-H
C-11	39.18	11-H	5-H, 7-H, 10-H

5.2.3.3 ^6Li -NMR-spektroskopische Untersuchung

Es wurden ^6Li -Spektren bei verschiedenen Temperaturen zwischen 213 K und 298 K aufgenommen. Bei 298 K ist lediglich ein breites Signal zu beobachten, dass bei tieferen

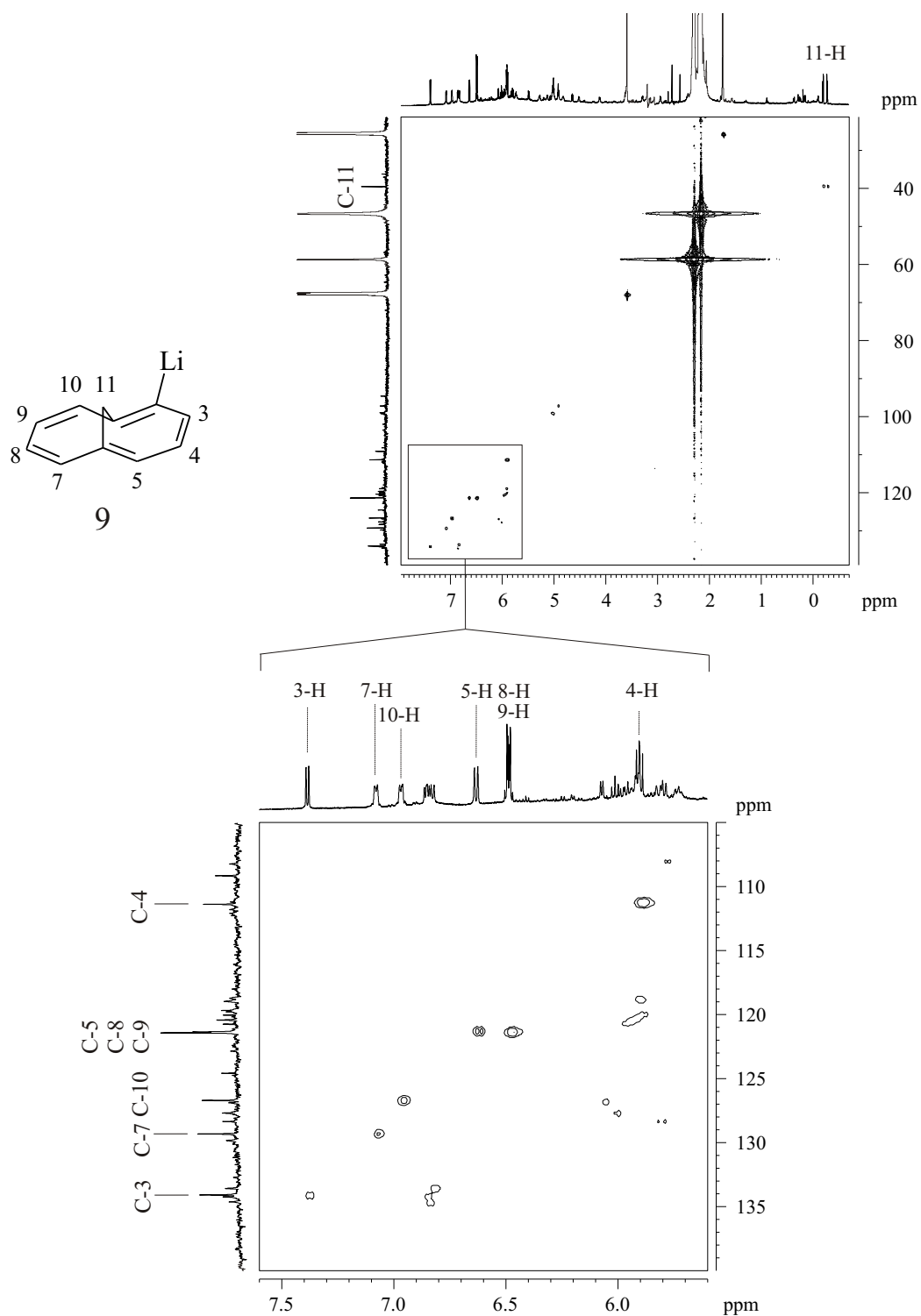


Abbildung 5.19: ^1H , ^{13}C -HMQC-Spektrum von **9**

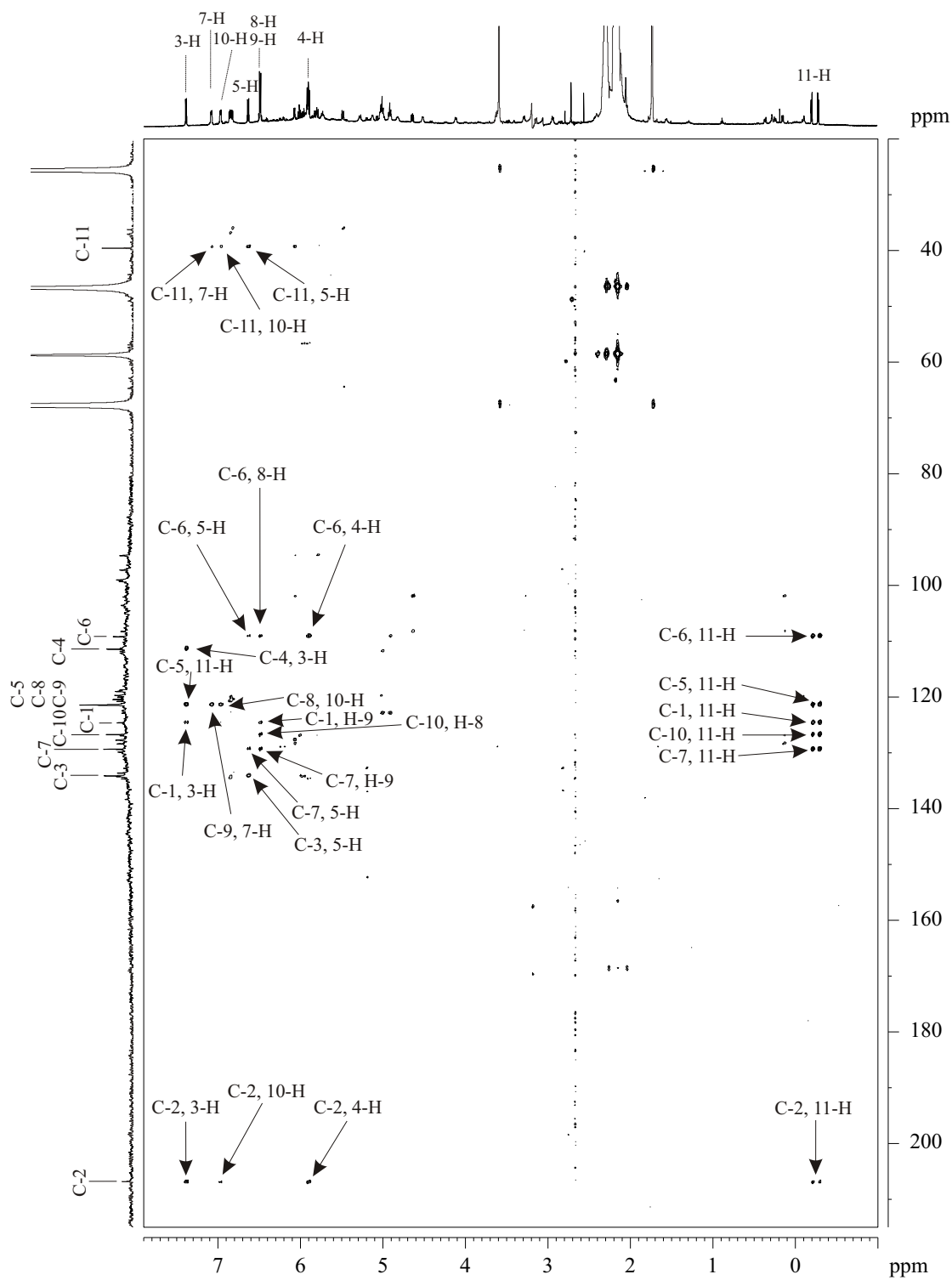


Abbildung 5.20: ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum von **9**

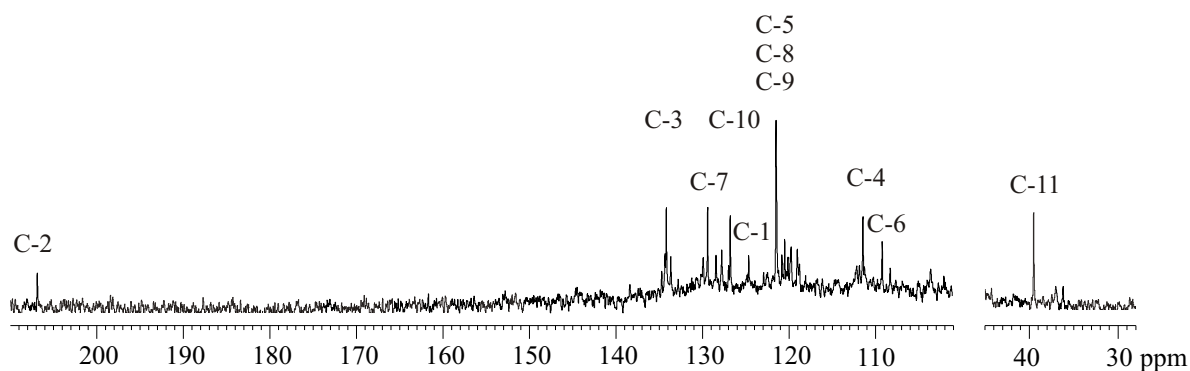


Abbildung 5.21: 100 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **9**, Ausschnitt der relevanten Bereiche

Temperaturen seine Halbwertsbreite verringert und einen geringen Tieffeldshift erfährt. Eine nennenswerte Dynamik des Signals ist nicht festzustellen. Wahrscheinlich ist dieses Signal im wesentlichen auf Lithiumbromid zurückzuführen, das bei der Umsetzung entstanden ist. Daher erschien eine weitere Lithium-NMR-spektroskopische Untersuchung nicht sinnvoll.

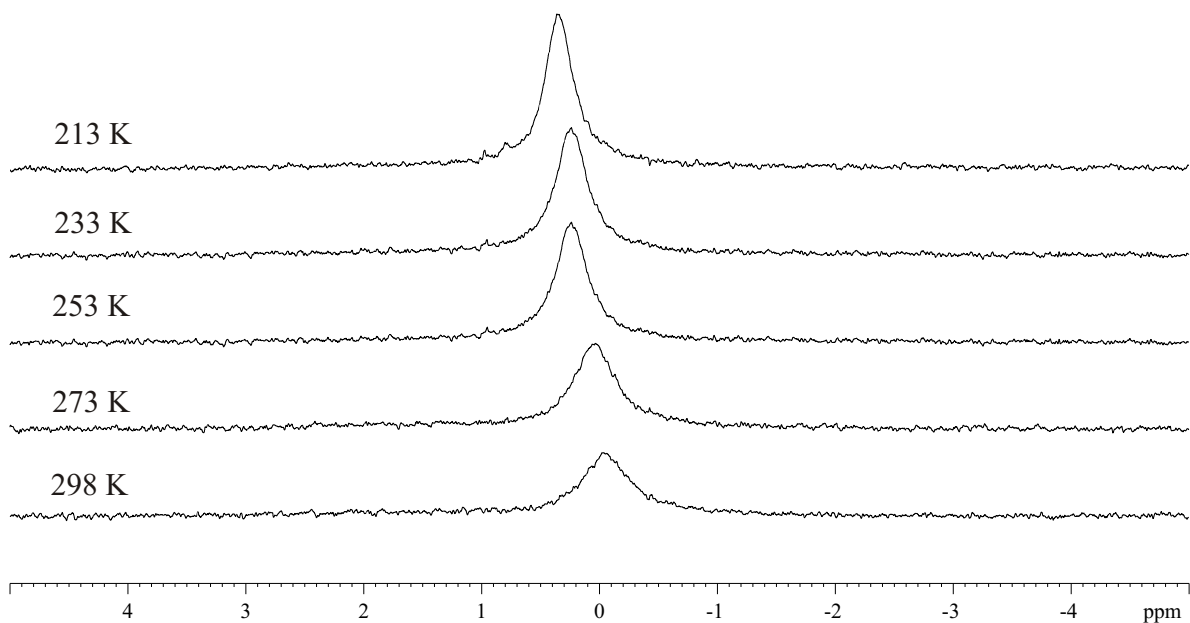


Abbildung 5.22: Temperaturabhängigkeit des ^6Li -NMR-Spektrums von **9**

5.2.3.4 Diskussion der Reaktionsprodukte

Es ist auffällig, dass bereits nach einer Stunde Reaktionszeit sowohl das Dianion $\mathbf{10}^{2-}$ als auch das lithiierte Annulen **9** im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Nach 3 h Reaktionszeit ist aber das 1,6-Methano[10]annulen-Dianion ($\mathbf{10}^{2-}$) aus der Reaktionsmischung verschwunden. Zunächst steht die Frage im Raum, ob die zuvor aufgestellte Hypothese, dass $\mathbf{10}^{2-}$ durch Hydrolyse von **9** und anschließende Reduktion mit Lithium entstanden ist, ihre Gültigkeit behält. Dagegen spricht, dass sowohl das Lösungsmittel als auch das Edukt vor der Reaktion sorgfältigst getrocknet wurden. Das Lösungsmittel wurde von blankem Natrium-Draht auf das Bromid destilliert und die so entstandene Lösung vor der Umsetzung nochmals mehrere Tage über frisch ausgeheiztem Molekularsieb 3 Å getrocknet.

Allerdings ist auch die beschriebene Sorgfalt keine Garantie für absolute Wasserfreiheit, denn bereits eine Wassermenge im Mikroliter-Bereich könnte bei der gewählten Ansatzgröße das gesamte Produkt hydrolysieren. Jedoch ist auffällig, dass bereits nach 1 h sowohl das Dianion $\mathbf{10}^{2-}$ als auch das lithiierte Annulen **9** im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Die Reaktion wurde zur Sicherheit nach einer nochmaligen Trocknungsprozedur wiederholt und führte zum gleichen Ergebnis, wieder trat direkt nach dem Abschmelzen das Dianion $\mathbf{10}^{2-}$ in der Reaktionsmischung auf.

Letztendlich ist es aber nicht auszuschließen, dass Restfeuchtigkeit die Ursache ist. Hinzu kommt, dass wahrscheinlich trotz Abfiltrieren des Lithium-Sands doch noch geringe Mengen Lithium vorhanden sind, die eine Weiterreaktion ermöglichen. Zwar wird zum Abtrennen des Sands eine Porzellanfritte von geringer Porengröße verwendet, jedoch ist nicht auszuschließen, dass die Filtration aufgrund der extrem geringen Korngröße des Lithium-Sands unvollständig ist. Wenn der Lithium-Sand sehr fein ist, schwimmt er nicht unbedingt auf der Oberfläche des Lösungsmittels, sondern kann auch im THF schweben. Da das Reaktionsgemisch aber schwarz war, kann darüber keine Aussage getroffen werden.

Wie bereits erwähnt, wurde beobachtet, dass $\mathbf{10}^{2-}$ schon nach einigen Stunden NMR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen ist. Andererseits ist schon länger bekannt, dass $\mathbf{10}^{2-}$ thermisch recht stabil ist und bei Raumtemperatur erst nach etwa 20 h zu Zersetzung neigt.¹⁰⁷ Trotzdem ist ein Zersetzungsprozess nicht völlig auszuschließen, da dies bei anderen Anionen schon nach wenigen Stunden beobachtet wurde.¹⁰⁸

Wie aus den NMR-Spektren hervorgeht, sind bei der Reaktion von **11** mit Lithium-Sand Nebenprodukte entstanden.

Nach den Erfahrungen, die durch die Umsetzung von 1-Chlornaphthalin mit Lithium gesammelt wurden,⁹⁹ könnten bei der hier untersuchten Reaktion folgende Verbindungen bzw. ihre Anionen entstehen.

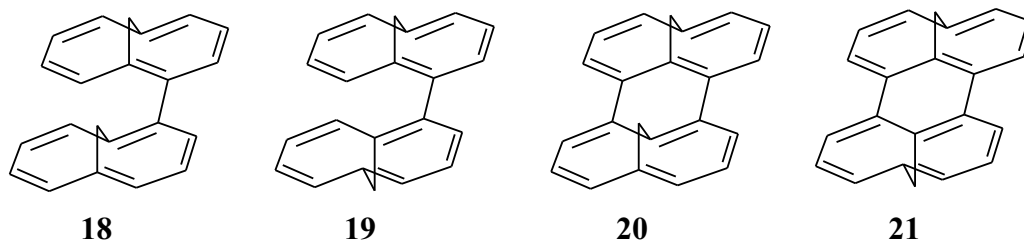


Abbildung 5.23: Denkbare Nebenprodukte der Reaktion von **11** mit Li

Durch Kopplung von bereits entstandener Lithioverbindung **9** mit noch nicht umgesetztem Edukt **11** könnten sich die zueinander stereoisomeren Bis-Annulene **18** und **19** bilden, die durch noch vorhandenes Lithium zu den Radikaldianionen reduziert werden und dann jeweils intramolekular zu *syn*-Bishomoperylen (**20**) und *anti*-Bishomoperylen (**21**) kombinieren. Diese könnten dann wiederum durch Lithium zu ihren Anionen reduziert werden.

Jedoch kann nach Analyse der erhaltenen Spektren und Vergleich mit Literaturdaten^{94,109} mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass weder **18**, **19**, **20**, **21** noch ihre Anionen vorliegen. Wären die entsprechenden Anionen anwesend, so müssten die Resonanzen der Methylenbrücken im charakteristischen Tieffeldbereich zu beobachten sein, da es sich um paratrophe Systeme handelt. Dies ist aber nicht der Fall.

5.2.4 Umsetzung von 1,6-Methano[10]annulen (**10**) mit Diphenylmethyllithium

Auch wenn die Synthesemethode von *W. A. Böll*⁸⁷ bereits zu Anfang nicht wirklich erfolgversprechend auf dem Weg zum reinen 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (**9**) erschien, so sollte sie dennoch in Betracht gezogen und auf ihre Leistungsfähigkeit getestet werden.

Hierbei wird der Kohlenwasserstoff **10** direkt mit Diphenylmethyllithium, einer starken Base, umgesetzt, um das Proton in 2-Stellung gegen Lithium zu substituieren.

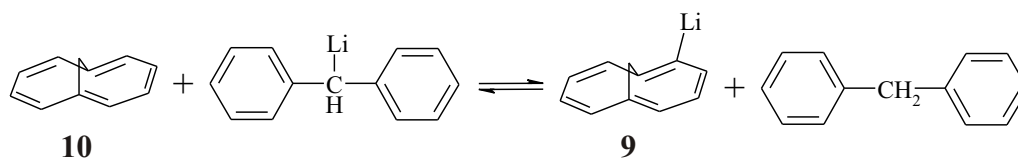


Abbildung 5.24: Reaktion von **10** mit Diphenylmethyllithium

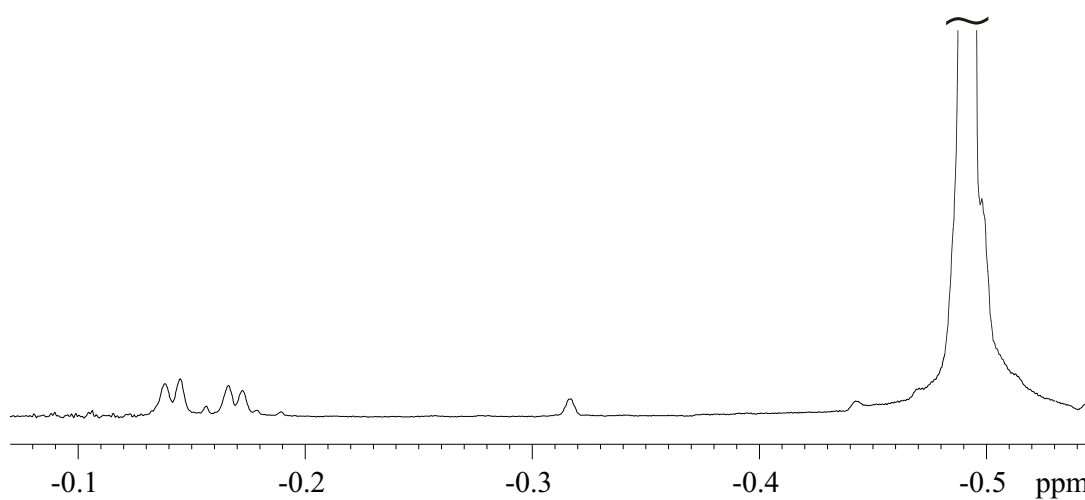


Abbildung 5.25: Hochfeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums der Reaktion von **10** mit Diphenylmethyllithium

Bei dieser Reaktion macht man sich die Tatsache zunutze, dass das Proton in Position 2 am Brückenkopf des Annulen-Rings aufgrund der besonderen geometrischen Verhältnisse leicht acide ist. Da die Acidität des Protons aber eben nicht sonderlich stark ausgeprägt ist, liegt das Gleichgewicht auf der Eduktseite. Im folgenden Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 5.25) wird dies deutlich: Das AB-System des lithiierten Annulens **9** liegt in einem Integrationsverhältnis von nur 1:30 zur Stammverbindung **10** vor. Die Reaktion wurde entsprechend der Originalvorschrift in Diethylether- d_{10} durchgeführt, daher erklärt sich der geringe Tieffeldshift der Methylenbrücken in beiden Annulenen gegenüber den Messergebnissen in Tetrahydrofuran- d_8 . Die Bestätigung der für das hier angestrebte Ziel schlechten Gleichgewichtslage führte zu der Erkenntnis, dass sich diese Reaktion nicht zur Darstellung von reinem **9** eignet.

5.2.5 Umsetzung von 1,6-Methano[10]annulen (**10**) mit *tert.*-Butyllithium

Auch hier sollte versucht werden, das Proton in Position 2 durch eine starke Base zu abstrahieren und durch Lithium zu substituieren. Jedoch zeigte sich auch hier, dass die Umsetzung nur in sehr untergeordnetem Maße stattfand und **9** nur als Nebenprodukt vorlag. Daher wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden verschiedene Synthesewege zur Darstellung von 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen (**9**) herangezogen. Dabei stellte sich heraus, dass die Methoden, die am ehesten zum Erfolg führen sollten, nämlich die Umsetzungen von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) mit *n*-BuLi bzw. mit *tert.*-BuLi, nicht geeignet waren. In beiden Fällen konnte durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass nicht der gewünschte Halogen-Metall-Austausch in 2-Position am Perimeter stattfindet, sondern dass vielmehr eine Alkylierung des Rings zu beobachten ist.

Die einzig bisher literaturbekannte Synthese von **9**, die Umsetzung der Stammverbindung **10** mit Diphenylmethyllithium, führte aufgrund der schlechten Gleichgewichtslage der Reaktion ebenfalls nicht zu akzeptablen Resultaten.

Ein positives Ergebnis lieferte aber die Umsetzung von **11** mit metallischem Lithium. Die Reaktion wurde sofort nach dem Abschmelzen des Röhrchens NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei trat zunächst neben der Zielverbindung **9** auch das Dianion **10**²⁻ auf, dessen Anwesenheit wahrscheinlich auf Restfeuchtigkeit zurückzuführen ist. Nach wenigen Stunden ist **10**²⁻ im ¹H-NMR-Spektrum aber nicht mehr nachweisbar und **9** liegt als Hauptprodukt vor. Die Identität von **9** konnte mit Hilfe verschiedener Korrelations-Experimente zweifelsfrei bewiesen werden. Insbesondere waren die eindimensionalen, selektiven NOE-Experimente besonders hilfreich bei der genauen Zuordnung der beiden Methylenbrücken-Protonen. Somit existiert nun eine neue Synthesemethode für diese bisher kaum untersuchte Verbindung, die wesentlich erfolgreicher ist als die einzig bisher bekannte Methode, der Metallierung von **10** mit Diphenylmethyllithium.

6 Untersuchungen zur Reaktion von 2-Bromnaphthalin (**22**) mit Lithium in Diethylether-d₁₀

6.1 Zielsetzung

Vor einiger Zeit untersuchte *M. Kreutz* die Reaktionen von verschiedenen mono- und dihalogenierten Naphthalinen mit metallischem Lithium.¹¹⁰ Dabei stellte sich die Frage, ob die Reaktion von 2-Bromnaphthalin (**22**) so verläuft, wie im Reaktionsschema in Abb. 6.1 dargestellt.

Im einzelnen bedeutet dies, dass **22** zunächst mit Lithium im Halogen-Metallaustausch zu 2-Lithionaphthalin (**23**) reagiert.

Dieses wird nun einerseits mit weiterem **22** zu 2,2'-Binaphthyl (**24**) reagieren, das durch Lithium zum Dianion **24**²⁻ reduziert wird. Andererseits kann **23** mit Lithium zum 2-Lithionaphthalin-Dianion (**23**²⁻) reagieren.

Ein solches σ -lithiiertes Dianion wurde erstmals 1967 von *Hsieh*¹¹¹ als Produkt der Reaktion von 1-Chlornaphthalin mit Lithium erwähnt. Von *Kreutz*¹¹⁰ wurde das isomere **23**²⁻ als Produkt der hier diskutierten Reaktion postuliert. Da beide "Triationen" in Ether sehr schwer löslich sind, entziehen sie sich dem direkten NMR-spektroskopischen Nachweis in Lösung und mussten durch Derivatisierung und anschließende GC/MS- und NMR-Untersuchungen identifiziert werden.

Um diesen Nachweis zu untermauern, sollte nun die Reaktion von 2-Bromnaphthalin (**22**) mit Lithium wiederholt und die festen Reaktionsprodukte mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht werden, um so gegebenenfalls das 2-Lithionaphthalin-

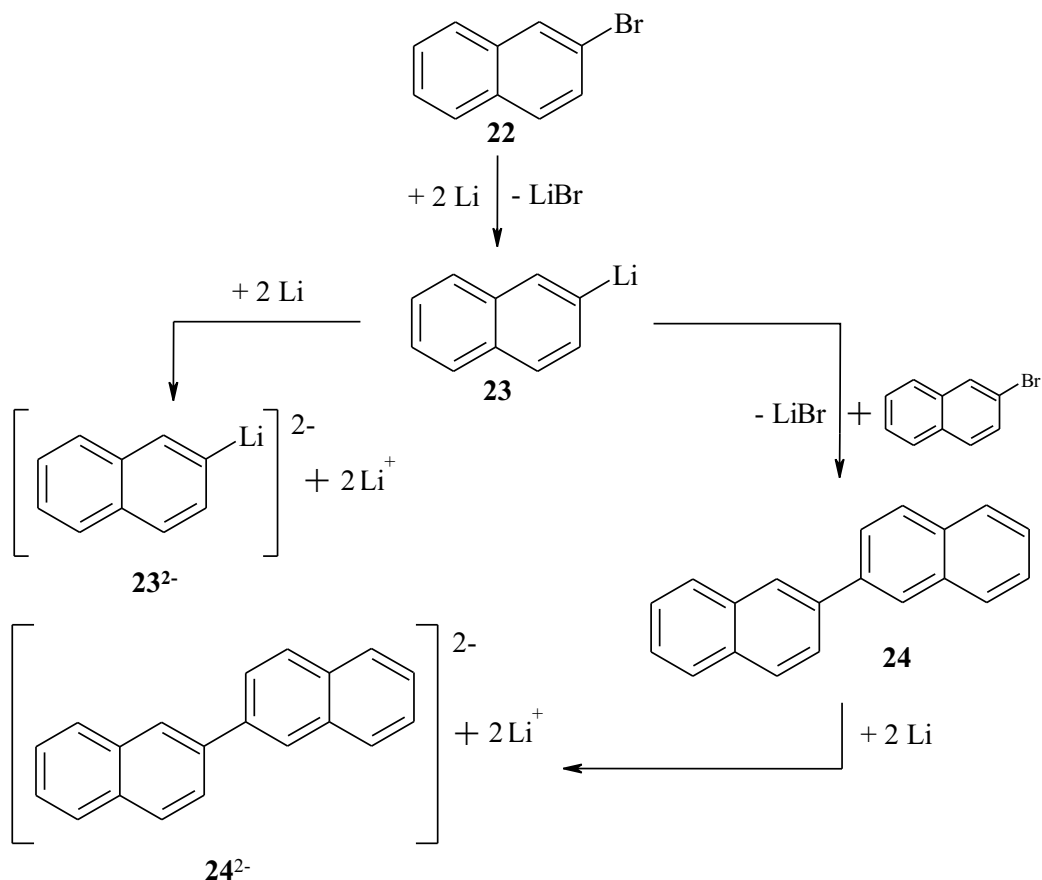


Abbildung 6.1: Reaktionsablauf zur Bildung von **23²⁻** aus **22** mit Lithium in Diethylether-d₁₀ bei Raumtemperatur

Dianion (**23²⁻**) auch direkt NMR-spektroskopisch nachweisen zu können. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung erschienen hier nicht sinnvoll, da die löslichen Reaktionsprodukte bereits in vollem Umfang von *Kreutz*¹¹⁰ aufgeklärt wurden.

6.2 Umsetzung von 2-Bromnaphthalin (**22**) mit Lithium

Dazu wurde die Reaktion in einem NMR-Röhrchen durchgeführt, um nochmals Aufschluss über den zeitlichen Rahmen der Reaktion zu erhalten, gleichzeitig wurde die Reaktion in zwei Gefäßen parallel durchgeführt, dabei diente einer der Ansätze zur Be-

obachtung des Reaktionsfortschritts.

Daher war an dessen seitlicher Porzellanfritte ein NMR-Röhrchen angesetzt, während an dem anderen Reaktionsgefäß ein weiteres Schlenk-Gefäß an der Porzellanfritte angebracht war, um nach vollendeter Reaktion die Lösung vom ausgefallenen Feststoff trennen zu können.

Die Reaktionszeit betrug 21 Tage, dann waren außer den Solvens-Signalen keine Resonanzen mehr zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der verbleibende schwarz-violette Feststoff unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit mit Ether gewaschen, im Vakuum getrocknet und Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht.

6.3 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen

6.3.1 ⁶Li-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die deutlichste Aussage über die Identität des festen Produkts der oben beschriebenen Reaktion sollte man über ein ⁶Li- bzw. ein ⁷Li-Spektrum erhalten. Aufgrund der größeren Dimension des Ansatzes wurde zur Umsetzung Lithium-Sand verwendet, der den natürlichen ⁶Li-Gehalt von 7.42 %^{112,113} hatte. Zunächst wurden bei verschiedenen Temperaturen ⁷Li-Spektren aufgenommen, die aber aufgrund der großen Linienbreite, auch bei niedrigen Temperaturen, nur von geringem Informationsgehalt waren. Um einen schnellen Überblick zu bekommen und gleichzeitig die im Vergleich zum Kern ⁷Li geringere Linienbreite des Isotops ⁶Li nutzen zu können, wurden daher ⁶Li-CP-MAS-Spektren aufgenommen.

Die "Cross Polarization" (CP) oder Kreuzpolarisation ist eine Messtechnik in der Festkörper-NMR-Spektroskopie, bei der Magnetisierung von empfindlichen Kernen auf unempfindliche Kerne übertragen wird.²⁵ Maximal ergibt sich ein Intensitätsgewinn von

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \quad (6.1)$$

wobei γ_I und γ_S für die gyromagnetischen Verhältnisse der beiden Kerne stehen. Im Falle von ⁶Li und ¹H wird das ⁶Li-Signal maximal um etwas mehr als den Faktor 6 verstärkt. Zudem wird die kürzeste Wiederholrate des Experiments nicht mehr durch

die longitudinale Relaxationszeit T_1 des Heterokerns bestimmt, sondern durch T_1 des ^1H -Kerns. Während T_1 für ^6Li mehrere Minuten beträgt, liegt sie für ^1H im Sekundenbereich, was für eine beträchtliche Messzeitverkürzung sorgt.

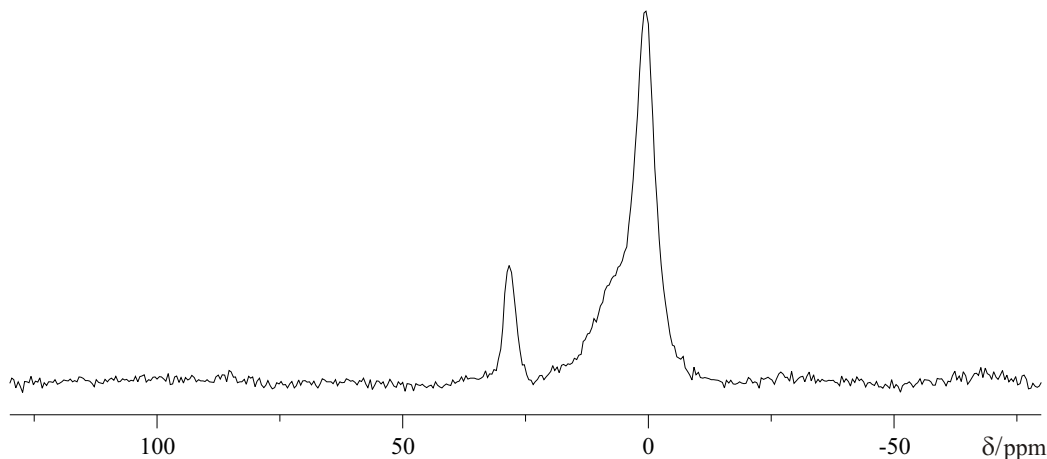


Abbildung 6.2: ^6Li -CP-MAS-Spektrum des festen Reaktionsprodukts aus **22** mit Lithium in Diethylether-d₁₀ bei 203 K, $\nu_{Rot} = 4000$ Hz

Von Nachteil ist allerdings, dass die Signalintensitäten nicht unbedingt Rückschlüsse auf die wirkliche Stöchiometrie im Molekül zulassen, da man keine genauen Aussagen über die Effektivität der Magnetisierungsübertragung treffen kann. Gleichwohl sind CP-MAS-Messungen hier die beste Wahl, um einen ersten Eindruck zu gewinnen.

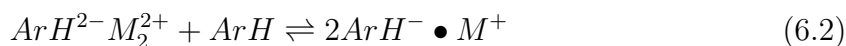
Die ^6Li -Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Während die Spektren bei Raumtemperatur und wenig darunter aufgrund der großen Linienbreite nur wenig aussagekräftig sind, erhält man bei 203 K das in Abb. 6.2 dargestellte Spektrum. Hier beobachtet man zwei Signale bei 29.51 und 2.15 ppm (relativ zu $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$), von denen das größere eine deutliche Schulter aufweist, die darauf schließen lässt, dass sich hier noch mindestens ein weiteres Signal verbirgt.

Zu erwarten wären 2 bis 3 Lithium-Resonanzen, ein Signal für das am Naphthylring σ -gebundene Lithium-Atom und ein bzw. zwei Signale für die beiden π -gebundenen Lithium-Atome, je nachdem, wie stark sich die beiden in Position und chemischer Umgebung unterscheiden. Zwar sieht man hier auf den ersten Blick Übereinstimmung mit dem erwarteten Ergebnis, jedoch müsste das Integrationsverhältnis im Falle von 3 Signalen 1:1:1, oder im Falle von zwei Signalen 1:2 betragen. Dies ist hier aber nicht der Fall, die Integration ergibt ein Verhältnis von 1:7.5. Wie bereits erwähnt, ist die Integra-

tion in diesem Fall mit Skepsis zu betrachten, daher wurde bei der gleichen Temperatur ein ⁶Li-MAS-Spektrum ohne CP aufgenommen.

Hier bietet sich dem Betrachter aber, wie in Abb. 6.3 dargestellt, ein ganz ähnliches Bild, wieder erhält man zwei Signale, von denen das Größere an der Tieffeldseite eine Schulter aufweist. Das Integrationsverhältnis hat sich geändert, es beträgt jetzt 1:5.8, was aber auch nicht die zu erwartenden Verhältnisse widerspiegelt. Allerdings hier noch zu berücksichtigen, dass während der Reaktion auch Lithiumbromid entsteht, das zweifellos ebenfalls detektiert wird. Da mit Lithiumbromid als externem Standard auf 0 ppm referenziert wird, ist davon auszugehen, dass in dem intensiven Signal um 0 ppm das LiBr enthalten ist und damit die Integration verfälscht.

Die beobachteten chemischen Verschiebungen im ⁶Li-NMR-Spektrum liefern ein interessantes Ergebnis. Die beobachtete Verschiebung bei +2.73 ppm ist im Einklang mit den Erwartungen für π -gebundenes Lithium im diskutierten System. Für das Azulen-Dianion, bei dem es sich ebenfalls um ein antiaromatisches 12- π -Elektronen-Systemen mit π -gebundenen Lithium-Kernen handelt, wurde eine ⁶Li-Verschiebung von +2.05 ppm gefunden.¹¹⁴ Dies lässt auf einen paramagnetischen Ringstrom schließen,¹¹⁵ der auch im vorliegenden Fall zu erwarten ist. Ein anderes Beispiel ist das Dianion des 1,6-Methano[10]annulens (**10**²⁻), dessen Lithium-Resonanzen ebenfalls in diesem Bereich zu beobachten sind (in Lösung 7.2 bzw. -1.2 ppm, relativ zu LiCl/THF).¹⁰³ Nun finden sich aber für σ -lithiierte Aromaten ganz ähnliche Verschiebungswerte, z.B. beobachtet man die ⁶Li-Resonanz des 1-Lithionaphthalins (**25**) bei +2.05 ppm.¹¹⁶ Man sollte also annehmen, dass die Resonanz des σ -gebundenen Lithium-Atoms ebenfalls unter diesem großen Signal liegt. Das wirft die Frage auf, welche Ursache das Signal bei 28.81 ppm hat. Von *Screttas et al.*¹¹⁷ wird berichtet, dass zwischen Dianionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und den entsprechenden Radikal-Monoanionen ein Gleichgewicht besteht, wie es in Gl. 6.2 dargestellt ist.



An anderer Stelle ist vor kurzem von *Micha-Screttas et al.*¹¹⁸ das Naphthalin-Radikal-anion in Lösung konzentrationsabhängig NMR-spektroskopisch untersucht worden. Das ⁶Li-Gegenion wurde mit einer chemischen Verschiebung von 28.6 ppm angegeben. Es erscheint daher plausibel anzunehmen, dass die ⁶Li-Resonanz im 2-Lithionaphthalin-

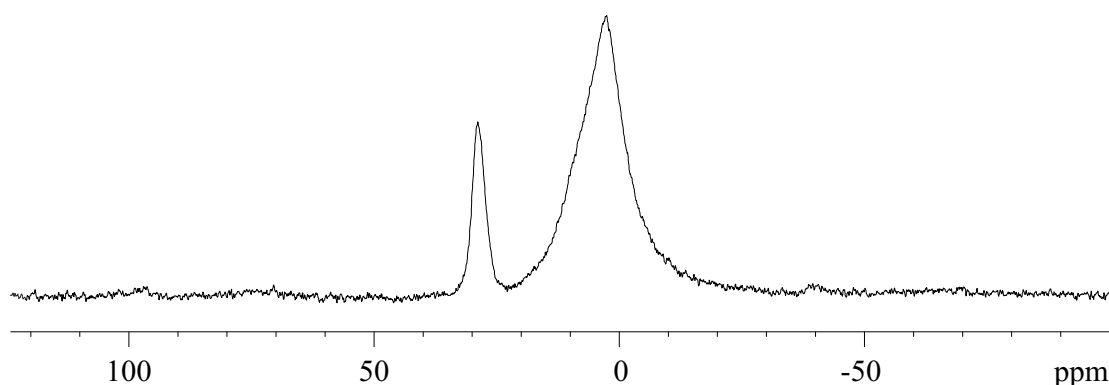


Abbildung 6.3: ⁶Li-MAS-Spektrum des festen Reaktionsprodukts aus **22** mit Lithium in Diethylether-d₁₀ bei 203 K, $\nu_{Rot} = 4000$ Hz

Radikalanion (**23⁻**) in einem ähnlichen Verschiebungsbereich zu erwarten ist. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das hier diskutierte Tieffeldsignal von Verbindung **23⁻** stammt.

6.3.2 ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Um weitere Informationen über den aus der Reaktion von **22** mit Lithium isolierten Feststoff zu gewinnen, wurden auch ¹³C-NMR-Experimente durchgeführt. Da aber noch keine Vergleichsdaten zu Verbindung **23²⁻** existieren, sollte es möglich sein, durch eine Inkrementrechnung¹¹⁹ eine Vorstellung über die ¹³C-Verschiebungswerte zu bekommen. Als Modellverbindungen dienen die in Abb. 6.4 dargestellten Moleküle **23** · TMEDA, **12²⁻** und **12**. Das 2-Lithionaphthalin-Dianion (**23²⁻**) kann man sich formal aus **23** · TMEDA und **12²⁻** zusammengesetzt vorstellen.

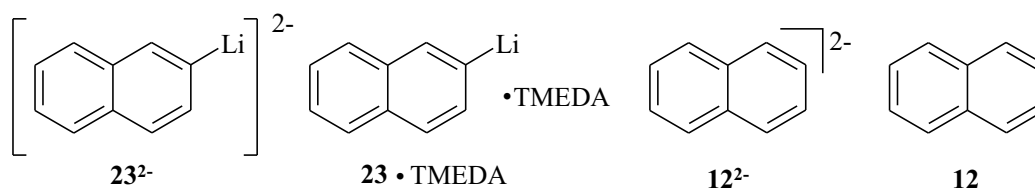


Abbildung 6.4: Modellverbindungen für eine Inkrementrechnung zur Ermittlung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in Verbindung **23²⁻**

Dabei werden für **23**·TMEDA die Verschiebungswerte des TMEDA-Komplexes verwendet und der Einfluss des Komplexbildners als gering vernachlässigt. Die Substituenteninkremente ergeben sich durch Subtraktion der Naphthalinrundwerte,^{55,119} was in der folgenden Gleichung berücksichtigt wird:

$$\delta_{i,ber.}(\mathbf{23}^{2-}) = \delta_{i,exp.}(\mathbf{23} \cdot \text{TMEDA}) + \delta_{i,exp.}(\mathbf{12}^{2-}) - \delta_{i,exp.}(\mathbf{12}) \quad (6.3)$$

Dabei sind δ_i die einzelnen ¹³C-Verschiebungswerte in ppm der zur Berechnung verwendeten Verbindungen.

Es wurde auch versucht, den Diethylether- und den TMEDA-Komplex von **23** herzustellen, um daraus ¹³C-Festkörperdaten für den direkten Vergleich zu gewinnen. Jedoch stellte sich in mehreren Versuchen heraus, dass beide Verbindungen im festen Zustand äußerst instabil sind, sich bereits während des Trocknungsvorgangs verfärben und bedingt durch ihre schleimige Konsistenz nur schlecht in einen Festkörper-NMR-Rotor zu füllen sind. Daher wurde für die Berechnung der ¹³C-Verschiebungswerte von **23**²⁻ auf Daten zurückgegriffen, die in Lösung ermittelt wurden. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tab. 6.1 dargestellt, die Numerierung der Kohlenstoffatome geht aus Abb. 6.4 hervor.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Berechnung der ¹³C-chemischen Verschiebungen von **23**²⁻

C_i	$\delta(\mathbf{23} \cdot \text{TMEDA})^{103}$	$\delta(\mathbf{12}^{2-})^{107, 120}$	$\delta(\mathbf{12})^{55}$	$\delta(\mathbf{23}^{2-})$
1	143.1	82.7	128.3	97.5
2	186.2	112.9	126.1	173.0
3	143.5	112.9	126.1	130.3
4	122.2	82.7	128.3	76.6
5	128.1	82.7	128.3	82.5
6	122.9	112.9	126.1	109.7
7	123.9	112.9	126.1	110.7
8	127.1	82.7	128.3	81.5
9	133.3	163.7	133.9	163.1
10	133.1	163.7	133.9	163.1

Um nun ¹³C-Daten des Feststoffs zu erhalten, wurden ¹³C-SELTICS-MAS-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Beim *Magic Angle Spinning* erhält man ne-

ben dem Zentralübergang der entsprechenden Resonanz auch Rotationsseitenbanden, was aus zwei Gründen die Auswertung des Spektrums erschwert. Man erhält - insbesondere bei komplexeren Spektren - noch zusätzliche Signale, die die Zuordnung verkompliziert. Und die Intensität der Resonanzen verteilt sich auf den Zentralübergang und die Seitenbanden, so dass weniger intensive Signale, z. B. von lithiierten Kohlenstoff-Atomen, schlecht oder gar nicht zu detektieren sind. Daher kommt hier das SELTICS (*Sideband Elimination by Temporary Interruption of the Chemical Shift*)-Experiment¹²¹ zum Einsatz, das durch eine entsprechende Pulsfolge in der Lage ist, Rotationsseitenbanden wirkungsvoll zu unterdrücken.

Bei 203 K erhält man das in Abb. 6.5 dargestellte Spektrum. Zunächst fallen die auch für Festkörperspektren noch sehr großen Linienbreiten auf, was auf die Anwesenheit von Radikalen schließen lässt. Klar erkennbar sind die Signale des Komplexbildners Diethylether bei 14.51 und 67.42 ppm. Von der eigentlichen Substanz müssen dann die noch verbleibenden Resonanzen bei 80.36, 91.62, 127.72 und 172.49 ppm stammen. Insgesamt sollte man 10 Resonanzsignale erhalten, wobei nach der oben durchgeführten Rechnung aber einige sehr nah beieinander liegen. Aufgrund der großen Linienbreite ist es nicht sinnvoll, eine genaue Zuordnung zu treffen.

Jedoch stimmen die Größenordnungen der berechneten und der experimentellen Verschiebungswerte sehr gut überein. Insbesondere das Tieffeldsignal bei 172.49 ppm zeigt eine exzellente Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 173.0 ppm und spricht für die Resonanz des lithiierten C-2. Ob sich um 160 ppm die Signale der quarternären Kohlenstoff-Atome C-9 und C-10 befinden, ist so noch nicht eindeutig zu erkennen, es könnte sich ebenso um Grundrauschen handeln. Wendet man jedoch eine stärkere Gauß-Multiplikation auf den FID an, so sieht man, dass sich aus dem Rauschen 2 Signale herausheben, deren chemische Verschiebungen gut mit dem für C-9 und C-10 berechneten Verschiebungswert von 163.1 ppm übereinstimmen. Damit erhält man eine weitere Bestätigung der Erwartungen.

6.3.3 Derivatisierung mit Deuteriumoxid

Die Probe wurde in der gleichen Weise wie von *Kreutz* mit D₂O derivatisiert (vgl. Kap. 7.2.25). Dabei konnte das Ergebnis reproduziert werden, die Derivatisierungsprodukte waren zu 66.4 % 1,4-Dihydronaphthalin (**26**), zu 27.8 % 1,2-Dihydronaphthalin

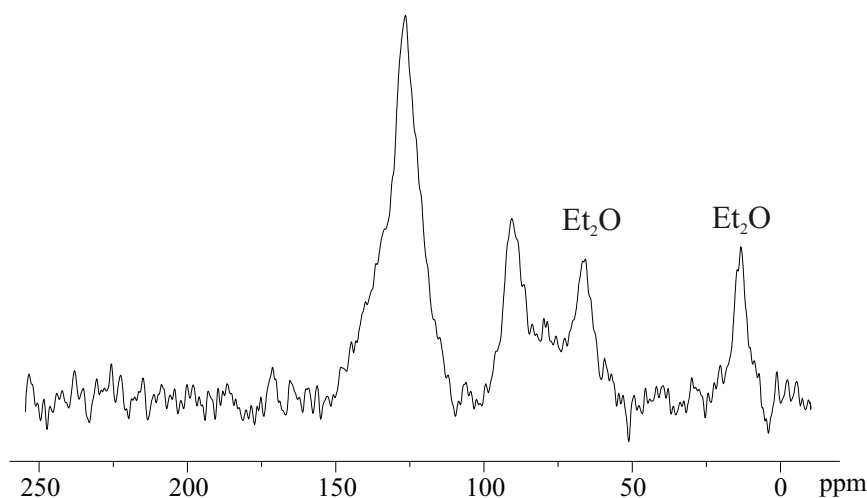


Abbildung 6.5: ¹³C-SELTICS-MAS-Spektrum des festen Reaktionsprodukts aus **22** mit Lithium in Diethylether-d₁₀ bei 203 K, $\nu_{Rot} = 4000$ Hz

(**27**) sowie zu 5.8 % Naphthalin (**12**). Die Produkte **26** und **27** sind jeweils dreifach deuteriert und bilden die in Abb. 6.6 dargestellten Isomere, Verbindung **12** liegt als 2-Deuteronaphthalin (**12a**) vor.

Die Produkte wurden durch GC/MS-Analyse und Vergleichseinspritzungen identifiziert. Die bereits von *Kreutz* durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden nicht wiederholt, da sie keine neuen Ergebnisse versprochen. Die Dihydronaphthaline **26** und **27** wurden von *Kreutz* als Derivatisierungsprodukte des 2-Lithionaphthalin-Dianions (**23**²⁻) beschrieben. Verbindung **12a** sollte bei der Deuterolyse durch Oxidation eines Teils des Dianions durch Restsauerstoff im Diethylether entstanden sein.

6.4 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die erhaltenen Ergebnisse die Annahme der Existenz des 2-Lithionaphthalin-Dianions (**23**²⁻) prinzipiell unterstützen. Es kann sogar eine weitere Verbindung im erhaltenen Feststoff aus der Reaktion von **22** mit Lithium postuliert werden, nämlich das 2-Lithionaphthalin-Radikalanion (**23**⁻). Dies kann wie folgt begründet werden:

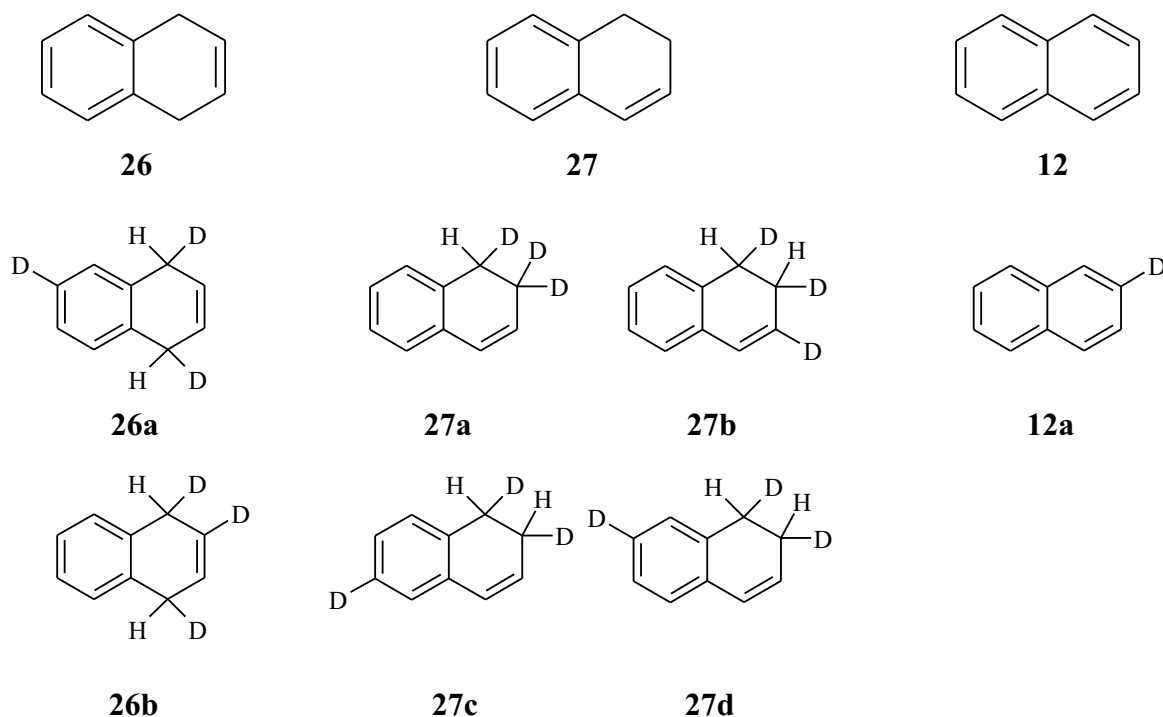
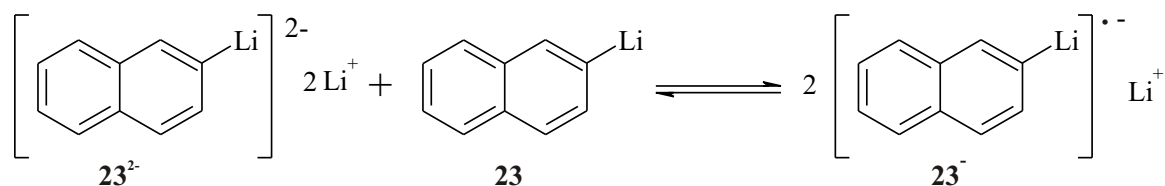


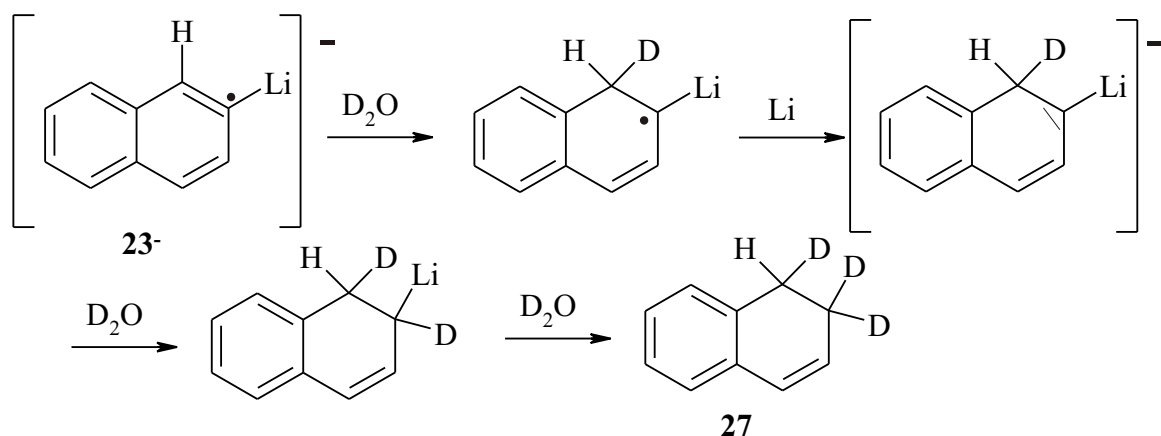
Abbildung 6.6: Produkte der Deuterolyse des festen Reaktionsprodukts aus **22** mit Lithium in Diethylether-d₁₀

*Screttas et al.*¹¹⁷ haben, wie schon in Gl. 6.2 schematisch dargestellt, durch Umsetzung von mehreren Dianionen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit dem jeweiligen Kohlenwasserstoff das entsprechende Radikalanion erhalten. Zwar ist das Dianion **23**²⁻ in Diethylether äußerst schwer löslich, jedoch ist es denkbar, dass eben entstandenes **23**²⁻ in geringem Umfang mit noch vorhandenem 2-Lithionaphthalin **23** reagiert. So könnte das Radikalanion **23**⁻ ebenfalls im verbleibenden Feststoff zu finden sein. Dies kann durch das ⁶Li-Spektrum als bestätigt angesehen werden, da die ⁶Li-Resonanz bei 28.81 ppm auf ein Radikalanion hindeutet.¹¹⁸

Auch das ¹³C-SELTICS-MAS-Spektrum lässt aufgrund der sehr breiten Signale auf paramagnetische Komponenten, wie z. B. Radikale, schließen. Die große Linienbreite erschwert eine genauere Auswertung. Zwar lassen die beobachteten Resonanzen den Schluss zu, dass das Dianion **23**²⁻ vorliegt, über die Verschiebungswerte des Radikalanions können aber keine Aussagen getroffen werden. Die Derivatisierung bestätigt

Abbildung 6.7: Bildung des 2-Lithionaphthalin-Radikalanions **23^{·-}**

zunächst voll und ganz die Anwesenheit von **23²⁻**, jedoch muss man berücksichtigen, wie das Radikalanion bei einer Deuterolyse reagiert. Hierbei muss noch erwähnt werden, dass sich im isolierten Feststoff mit höchster Wahrscheinlichkeit auch noch etwas Lithium-Sand befindet. Wird nun das Radikalanion deuterolytisch, sollte durch die Anwesenheit des Lithiums eine der *Birch-Reduktion*¹²² analoge Elektronenübertragung vom Lithium auf das Radikal stattfinden. Dadurch bildet sich wiederum ein Anion, das weiter deuterolytisch wird.

Abbildung 6.8: Deuterolyse des 2-Lithionaphthalin-Radikalanions **23^{·-}**

Damit sind, je nach Elektronendichteverteilung, beide Dihydronaphthaline **26** und **27** als Produkt möglich, die auch bei der Deuterolyse von **23²⁻** entstehen. In Abb. 6.8 ist die Reaktion für den Fall des 1,2-Dihydronaphthalins (**27**) veranschaulicht. Durch die Deuterolyse wären **23²⁻** und **23^{·-}** also nicht zu unterscheiden. Zwar könnte **23^{·-}** dadurch die Anwesenheit von **23²⁻** vortäuschen, jedoch sprechen die erhaltenen NMR-Spektren für das Vorhandensein von **23²⁻**.

Anhand der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann also die Existenz des 2-Lithionaphthalins-Dianions (**23**²⁻) als bewiesen gelten.

Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass als weitere Komponente der festen Reaktionsprodukte das 2-Lithionaphthalin-Radikalanion (**23**⁻) vorliegt.

7 Experimenteller Teil

7.1 NMR-spektroskopische Experimente

7.1.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die NMR-Messungen erfolgten, soweit nicht anders angegeben, an einem AMX 400- bzw. an einem Avance 400-Spektrometer der Firma Bruker Messtechnische Analytik GmbH, Rheinstetten.

Zur Datenverarbeitung war das AMX 400 mit einem Aspect X32 (Messprogramm: UXNMR), zur Daten-Acquisition mit einem Aspect 3000i-Rechner ausgerüstet. Beim Avance 400 erfolgte die Daten-Acquisition und -Verarbeitung unter XWinNMR 3.0¹²³ auf einem HP Visualize PC.

Die Leistung des AMX 400-Heterokernsenders betrug 300 W auf der High-Power-Stufe bzw. 25 W auf der Low-Power-Stufe. Die Leistung des ¹H-Senders ließ sich stufenlos zwischen 5 und 50 W regeln.

Aus der Magnetfeldstärke von 9.4 T ergaben sich für die gemessenen Kerne die folgenden Resonanzfrequenzen: ¹H 400.13 MHz, ¹³C 100.63 MHz, ⁶Li 58.88 MHz, ⁷Li 155.48 MHz, ¹⁵N 40.56 MHz. Für Messungen am Avance 400-Spektrometer unter Verwendung von Gradientenpulsen stand ein mit z-Gradientenspule ausgerüsteter 5 mm-¹H, BB-Inversprobenkopf zur Verfügung, der mit einer ²H-Lockspule ausgestattet war. Alle ⁶Li-, ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Spektren wurden mit der MLEV-16-Sequenz ¹H-Breitband-entkoppelt.¹²⁴ Zur Heterokern-Entkopplung wurde die GARP-Sequenz verwendet.¹²⁵ Alle Pulslängen wurden nach der 360°-Methode bestimmt.⁵⁵

Zum Temperieren der Messproben diente eine Bruker VT-2000 Einheit (AMX 400), bzw. eine Bruker VT-3000 Einheit. Vor jeder Messung wurde die Temperaturanzeige im Temperaturbereich von 175 K bis 330 K mit dem "Methanol-Thermometer" kalibriert.¹²⁶ Für Temperaturen oberhalb 330 K wurde das "Glycol-Thermometer",¹²⁷ für Temperaturen unterhalb 175 K das "Tris(trimethylsilyl)methan-Thermometer"¹²⁸ verwendet.

Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden auf ein Lösungsmittelsignal relativ zu Tetramethylsilan (TMS) kalibriert. Die Skalierung der ^6Li -Spektren erfolgte in Lösung relativ zu einer 0.1 M LiBr-Lösung in Tetrahydrofuran- d_8 , im Festkörper wurden ^6Li - und ^7Li -Spektren mit $^6/7\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}_{(gestt.)}$ kalibriert. Die Referenzierung der ^{15}N -Spektren in Lösung erfolgte mit ^{15}N -markiertem Harnstoff, im Festkörper mit ^{15}N -markiertem Ammoniumchlorid als externem Standard, die Skala wurde auf das gebräuchliche Nitromethan umgerechnet.¹²⁹

Spektrenauswertungen erfolgten mit den Programmen WinNMR¹³⁰ und XWinNMR 3.0 beta der Firma Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten¹²³ bzw. mit dem Programm MestRe-C 2.2.¹³¹

Die Festkörper-NMR-Experimente wurden an einem MSL 300 Spektrometer der Firma Bruker Analytische Messtechnik durchgeführt, das mit einem Kryomagneten von 7.04 T Feldstärke ausgestattet war. Für die gemessenen Kerne ergaben sich die folgenden Resonanzfrequenzen: ^1H 300.13 MHz, ^{13}C 75.5 MHz, ^6Li 44.2 MHz, ^7Li 116.58 MHz, ^{15}N 30.4 MHz. Sämtliche Experimente wurden mit einem ^1H ,BB-MAS-Doppelresonanzkopf der Firma Bruker durchgeführt. Die Länge eines typischen 90° -Pulses betrug zwischen 3 und 5 μs . Um eine ausreichende spektrale Anregungsbreite zu gewährleisten, wurde für ^7Li eine Pulsdauer von 2.0 bis 2.5 μs gewählt. Zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingung in Kreuzpolarisationsexperimenten wurden Standardprozeduren verwendet.¹³² Für die Aufnahme von CP/MAS-NMR- und SELTICS-NMR-Spektren wurden Standardwerte für die Länge des Kontaktpulses verwendet.¹³² Der für MAS-Experimente essentielle "Magische Winkel" wurde nach einer Standardprozedur eingestellt.¹³³ Zur Regelung der Messtemperatur und der Rotationsfrequenz wurde die BVT-2000-MAS-Remote-Control-Einheit der Firma Bruker verwendet. Die durch die Regelelektronik bestimmten Temperaturen wurden durch Vergleichsmessungen kalibriert, die auf den Phasenübergängen geeigneter organischer Verbindungen¹³⁴ beruhen. Die chemische Verschiebung der beobachteten NMR-Signale wurde relativ zu den ex-

ternen Standards LiBr (für ^6Li) und Adamantan (für ^{13}C) bestimmt. Die Erfassung der Messdaten erfolgte mit einem ASPECT3000-Computer der Firma Bruker mit dem Programm DISMSL.¹³⁵ Zur weiteren Verarbeitung der Messdaten wurde WinNMR¹³⁰ benutzt.

Das Spektrometer war mit einer Hochleistungsendstufe mit einer maximalen Ausgangsleistung von 1 kW ausgerüstet. Es verfügte über zwei Hochfrequenzkanäle, wobei mit dem ersten Kanal Frequenzen bis 122 MHz und dem zweiten Kanal der Frequenzbereich von 280 bis 300 MHz abgedeckt werden konnte. Die Steuerung des Spektrometers erfolgte durch einen Aspect 3000 Computer, ausgestattet mit dem Messprogramm DISMSL 911101.1 der Firma Bruker. Als Messkopf diente ein 4 mm Doppelresonanz-MAS-Probenkopf, ausgestattet mit einem Double Bearing-System. Der 1. Kanal des 4 mm-Probenkopfes konnte von 40 MHz bis 122 MHz abgestimmt werden, der 2. Kanal ließ sich auf die Protonenfrequenz von 300 MHz abstimmen.

7.1.2 NMR-Spektrensimulationen

NMR-Spektrensimulationen zur Analyse des Spinsystems oder zur Auswertung der Dynamik wurden mit dem Programm SpinWorks 1.3 Beta von *K. Marat*⁸⁶ auf einem herkömmlichen PC durchgeführt. Das Programm MEXICO^{136,137} ist in SpinWorks integriert, so dass die simulierten Spektren zu den Untersuchungen der Aggregatdynamik letztendlich durch MEXICO erhalten wurden. Die Simulation von Festkörper-NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm QUASAR von *J.-P. Amoureux et al.*⁷⁹

7.2 Synthesen und Probenpräparation

7.2.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche käuflich erworbenen Substanzen wurden mit allgemein üblichen Methoden gereinigt.¹³⁸ Deuterierte Substanzen wie Tetrahydrofuran- d_8 oder Toluol- d_8 stammen von der Handelsgesellschaft Promochem, das verwendete Lithium-6 wurde käuflich bei der Firma Icon erworben.

Sämtliche luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon 4.8 (Messer-Griesheim) gehandhabt, das zur Trocknung und zur Entfernung des Restsauerstoffgehaltes über eine mit Phosphorpentoxid-Granulat ("Granusic", Baker), BTS-Katalysator (Fluka) und Molekularsieb 4 Å (Baker) bestückte Gasreinigungsanlage geleitet wurde.

Zur Evakuierung der Glasapparaturen wurden eine Öldrehschieberpumpe D8A der Firma Leybold-Heraeus mit einer Vakuumleistung vom maximal 10^{-4} Torr verwendet. Die Druckbestimmung erfolgte mit einer Druckmess-Sonde LDA5P der Firma Tyracont.

Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrere Stunden im Trockenschrank bei 150 °C aufbewahrt und anschließend im Schutzgasstrom heiß zu den benötigten Apparaturen zusammengesetzt. Nach dem Aufbau wurden die Apparaturen durch mindestens dreimaliges, wechselweises Anlegen von durch eine Drehschieberpumpe erzeugtes Vakuum unter Ausheizen mit einem Heißluftgebläse und Belüften mit Argon von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit.

7.2.2 Charakterisierung und Reinheitskontrolle der Substanzen

Die zur Charakterisierung und Reinheitskontrolle sowohl käuflicher als auch selbst hergestellter Verbindungen notwendigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem AC 200-Spektrometer der Firma Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten, ausgerüstet mit einem Aspect 2000-Rechner zur Datenacquisition, aufgenommen.

Für gaschromatographische Untersuchungen wurden zwei Gaschromatographen hp5890a und hp5890a Series II der Firma Hewlett-Packard mit dem Integrator hp3396 der gleichen Firma verwendet. Die Gaschromatographen waren jeweils mit einer 25 m langen Quarzglas kapillarsäule, die mit 5 % Phenylmethylsilicon beschichtet war, ausgerüstet. Als Trägergas diente Stickstoff (99.996 %, Messer-Griesheim).

GC/MS-Analysen wurden mit der GC/MS-Kombination hp5988 GCMS der Firma Hewlett-Packard, ausgerüstet mit einer Säule hp5, durchgeführt. Als Trägergas diente Helium, die Ionisationsenergie betrug 70 eV.

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunkt-Bestimmungsapparatur nach Thiele (Büchi SMP-20) bestimmt und sind, ebenso wie alle angegebenen

Siedepunkte, nicht korrigiert. Die Angabe der Ausbeute erfolgte in Molprozent und sind bei den Synthesen, die zur NMR-Probenpräparation verwendet wurden, um das entnommene Volumen korrigiert.

7.2.3 Probenpräparation

Die Präparation der NMR-Proben erfolgte durch Überführung der Substanzen in das mit einem Schutzgasaufsatz versehene NMR-Schliffröhrchen. Bei flüssigen Verbindungen wurde eine gasdichte Fortuna-Glaspipette benutzt, bei festen Substanzen ein Feststoff-Heber, wie er auch in der Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Probenpräparation verwendet wird. Das getrocknete, deuterierte Lösungsmittel wurde entweder mit Hilfe einer gasdichten Pipette zugegeben, oder mit Hilfe einer Mikro-Destillationsapparatur in das NMR-Röhrchen eindestilliert. Durch mehrmaliges, abwechselndes Einfrieren in einem Kältebad aus Aceton und flüssigem Stickstoff bei geöffneter Vakuumlinie und Auftauen bei geschlossener Vakuumlinie wurden die Proben entgast. Nach dem Entgasen wurden die Proben in einem Kältebad aus Aceton und flüssigem Stickstoff auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und unter Vakuum abgeschmolzen. Bis zur Messung wurden die Proben im Tiefkühlschrank bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Zur Herstellung der Festkörper-NMR-Proben wurden ca. 0.5 bis 1 g der Substanz in kommerziell erhältliche 4 mm-MAS-Rotoren aus Zirkoniumdioxid (*Wehmhöner & Popp*) gefüllt und manuell verdichtet. Die Rotoren wurden dann mit einer Rotorkappe aus Kel-F-Kunststoff mit implementierter Turbinenstruktur verschlossen. Die Überführung der Substanzen unter Schutzgas erfolgte in einer von M. Hartung¹³⁹ beschriebenen Glasapparatur, die von H. Grondey¹⁴⁰ entwickelt wurde.

7.2.4 Herstellung von ^6Li -Sand

^6Li -Sand wurde nach einer modifizierten Arbeitsvorschrift von *M. Theis*¹⁴¹ hergestellt.

Dazu benutzte man einen 2 l-Dreihalskolben mit Turborührer und Innenthermometer, als Wärmequelle diente ein Heizpilz. In 800 ml dünnflüssigem Mineralöl wurde unter Argon 10 g Lithium auf $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und eineinhalb Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach einer Stunde schaltete man das Rührwerk an. Das geschmolzene Lithi-

um wurde durch die hohe Umdrehungszahl (ca. 12000 U/min) in feinste Kügelchen zer schlagen. Nach dem Abkühlen auf 50 °C wurde das Innenthermometer entfernt und der Rührmotor durch eine G3-Schutzgasfritte ersetzt, die mit einem 1 l-Schutzgaskolben verbunden war. Das Lithium-Pulver wurde nach dem Filtrieren zweimal mit je 100 ml *n*-Hexan gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend in einem Schlenk-Gefäß unter Argon aufbewahrt.

7.2.5 Synthese von [⁶Li]-*n*-Butyllithium (salzarm)

Diese Synthese erfolgte analog einer Vorschrift von *O. Eppers*.¹⁴²

In einem 100 ml-Schlenkgefäß mit seitlichem G3-Frittenansatz, Magnetrührstab, 20 ml-Tropftrichter und 100 ml-Schlenkgefäß als Vorlage wurden unter Schutzgas 0.9 g (150 mmol) ⁶Li-Schnitzel in 50 ml trockenem *n*-Hexan (Uvasol, zur Spektroskopie, Merck) vorgelegt. Unter Rühren und Eiskühlung gab man etwa ein Fünftel von 5.6 g (60 mmol) *n*-Butylchlorid hinzu, welches vorher über Phosphorpentoxid getrocknet und destilliert wurde. Nach einer kurzen Induktionsperiode setzte die Reaktion ein, was an der violett-schwarzen Färbung der Lithium-Schnitzel und der Trübung der Reaktionslösung zu erkennen war. Nun wurde die restliche Menge *n*-Butylchlorid zugetropft. Anschließend entfernte man das Eisbad, ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte drei Tage.

Zur Sedimentation des violetten Niederschlags ließ man das Reaktionsgemisch weitere zwei Tage stehen und dekantierte dann die überstehende, klare Lösung durch die Glasfritte in das zweite Schlenkgefäß. Den Niederschlag wusch man noch einmal mit trockenem *n*-Hexan. Die Gilman-Titration der *n*-Butyllithium-Lösung ergab eine Konzentration von 1.03 mol/l.

Ausbeute: 40 ml einer 1.03 M *n*-Butyllithium-Lösung (41 mmol = 68 % der Theorie)

7.2.6 Synthese von Di(*tert.*-butyl)quecksilber (7)

Di(*tert.*-butyl)quecksilber (7) wurde nach einer Arbeitsvorschrift von *U. Blaukat* und *W. P. Neumann* hergestellt.⁶³

In einem nach der üblichen Methode ausgeheizten 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler legte man 40.00 g (1.65 mol) Magnesium-Späne vor. Dazu gab man ca. 50 ml trockenen Diethylether und einige Tropfen über Phosphorpentoxid getrocknetes und destilliertes *n*-Butylchlorid. Nach dem Start der Reaktion wurde eine Lösung von 179.50 ml (152.56 g, 1.65 mol) *n*-Butylchlorid in 300 ml trockenem Diethylether zugetropft. Die etherische *tert.*-Butylmagnesium-chlorid-Lösung wurde über einen Schliffbogen mit Glaswolle in einen 1 l-Dreihalskolben filtriert und mit einer Eis/-Kochsalzmischung auf -10 °C gekühlt.

Nun wurden innerhalb von 3 Stunden 44.80 g (0.17 mol) Quecksilber(II)-chlorid über eine Feststoffschnecke zugegeben. Man ließ nach Ende der Zugabe noch 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren und tropfte dann bei -10 °C erst 300 ml mit Wasser gesättigten Diethylether, anschließend eiskalte, gesättigte Seignettesalz-Lösung bis zur Phasentrennung zu. Bei der Zugabe ließ man äußerste Vorsicht walten! Die etherische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Rohausbeute: 40.00 g (0.13 mol = 77 % der Theorie) an Verbindung **7**

Der Rückstand wurde mit insgesamt 2 l trockenem *n*-Hexan gewaschen, zurück blieben geringe Mengen *tert.*-Butylquecksilberchlorid. Zur Entfernung letzter Spuren davon gibt man zur Hexan-Lösung 3 ml Diethylamin und 2 g Kupfer-Pulver. Nach Rühren über Nacht wird filtriert und das Hexan im Vakuum abgezogen.

Da der weiße, kristalline Rückstand nach wenigen Minuten einen Grauschleier bekam, wurde er aus Ethanol umkristallisiert, wobei sich ein grauer Niederschlag bildete. Dieser wurde durch heißes Filtrieren abgetrennt. Aus der Lösung kristallisierte ein weißer Feststoff aus, der nach vollständigem Abkühlen abgesaugt wurde. Der Versuch der Trocknung mit einer kleinen Probe der Substanz im ölpumpenvakuum mit einem Sublimationsfinger schlug fehl, die Substanz färbte sich grün. Nach kurzer Zeit färbte sich die weiße Verbindung wieder grau, daher wurde sie wieder in Diethylether gelöst und über eine neutrale Aluminiumoxid-Säule filtriert. Bei diesem Arbeitsgang fiel auf, dass die hoch giftige Verbindung **7** bereits bei Raumtemperatur sublimiert. Nun wurde bei 600 mbar das Lösungsmittel erneut abgezogen und versucht, das Produkt bei diesem Druck zu trocknen. Dazu wurden zwei in flüssigen Stickstoff getauchte Kühlfallen nachgeschaltet.

Nach einigen Minuten wurde der Trocknungsvorgang unterbrochen und die Kühlfallen überprüft. In beiden Kühlfallen befanden sich erhebliche Mengen weiße, kristalline Substanz. Daher wurde der Vorgang nicht fortgesetzt, sondern das noch feuchte Di(*tert.*-butyl)quecksilber (**7**), das sich nach wenigen Minuten wieder grau verfärbte, sofort weiter umgesetzt.

Ausbeute: 20.40 g (0.07 mol = 39 % der Theorie) Di(*tert.*-butyl)quecksilber (**7**)

NMR-Daten von **7** in CDCl₃ bei Raumtemperatur:

200 MHz-¹H-Spektrum: δ /ppm: 1.24 (s, $J(^{199}\text{Hg}, ^1\text{H}) = 103$ Hz)
Lit.:⁶³ δ /ppm: 1.20 (s, $J(^{199}\text{Hg}, ^1\text{H}) = 104$ Hz)

7.2.7 Synthese von [⁶Li]-*tert.*-Butyllithium (salzarm)

[⁶Li]-*tert.*-Butyllithium wurde nach einer Arbeitsvorschrift von *R. D. Thomas* hergestellt.⁶⁴

20.40 g (0.07 mol) Di(*tert.*-butyl)quecksilber (**7**) wurden in 100 ml trockenem *n*-Pentan gelöst, vom grauen Niederschlag wurde abdekantiert. Die so erhaltene Lösung wurde innerhalb von 45 Minuten zu 2.4 g frisch geschnittenen Lithium-6-Schnitzeln in 20 ml *n*-Pentan getropft. Nach einem Tag Rühren wurden der Tropftrichter und der Rückflusskühler vom Reaktionskolben entfernt, stattdessen wurde dieser mit Stopfen verschlossen. Man ließ das Gemisch noch weitere zwei Wochen bei RT rühren.

Zur Sedimentation der festen Bestandteile ließ man das Reaktionsgemisch weitere zwei Tage stehen und dekantierte dann die überstehende, klare Lösung durch eine G3-Schutzgasfritte in ein Schlenkgefäß. Das Filtrat wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das gewünschte Produkt nur in untergeordnetem Maße entstanden war, was darauf zurückzuführen ist, dass das eingesetzte Di(*tert.*-butyl)quecksilber noch zu feucht war.

7.2.8 Synthese von (R)-1-Dimethylaminoethylbenzol (4)

(R)-1-Dimethylaminoethylbenzol (4) wurde nach einer Privatvorschrift von *G. van Kotten* und *J. T. B. H. Jastrzebski* synthetisiert.⁵⁸

Zu 250 ml (6.60 mol) konzentrierter Ameisensäure wurden innerhalb von 15 Minuten 24.20 g (0.20 mol) d-(+)- α -Methylbenzylamin getropft. Dann wurden 250 ml (3.40 mol) wässrige 37 %ige Formaldehyd-Lösung zugegeben und das Gemisch bis zum Ende der Kohlendioxid-Entwicklung auf 95 °C erhitzt. Man ließ auf etwa 50 °C abkühlen und gab nun 60 ml (1.82 mol) konzentrierte Ameisensäure sowie 60 ml (0.50 mol) wässrige 37 %ige Formaldehyd-Lösung hinzu. Nun wurde für weitere 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur stellte man mit konzentrierter Salzsäure einen pH-Wert von 1-2 ein und wusch die Lösung mit 300 ml Ether. Durch Zugabe von Kochsalz trennte man die Phasen und versetzte die wässrige Phase unter Eiskühlung langsam mit konzentrierter Natronlauge bis pH 14 erreicht war. Das freigesetzte Amin wurde drei Mal mit je 150 ml *n*-Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Ausbeute: 13.40 g (0.09 mol = 45 % der Theorie) (R)-1-Dimethylaminoethylbenzol (4)
Reinheit: 99.7 % (GC)

NMR-Daten von 4 in CDCl₃ bei Raumtemperatur:

200 MHz-¹H-Spektrum:

δ /ppm = 1.35 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 3 H), 2.18 (s, 6 H), 3.22 (q, ³J = 6.6 Hz, 1 H),
7.25 (m, 5 H)

Lit.:¹⁴³

δ /ppm = 1.34 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 3 H), 2.16 (s, 6 H), 3.21 (q, ³J = 6.5 Hz, 1 H),
7.24 (m, 5 H)

50 MHz-¹³C{¹H}-Spektrum:

δ /ppm = 20.13, 43.12, 65.86, 126.73, 127.35, 128.06, 144.06

Lit.:¹⁴⁴

δ /ppm = 20.17, 43.19, 65.99, 128.20, 126.90, 127.53, 143.69

GC/MS-Spektrum:

m/e	134	72	105	77	135	91	146	42	103	118
%B	100	26.3	16.7	11.7	9.7	7.9	6.5	6.4	6.2	5.4

Tabelle 7.1: GC/MS-Spektrum von **4**

7.2.9 Synthese von (R,S)-1-Dimethylaminoethylbenzol (**28**)

Das als Vergleichssubstanz für die folgende Enantiomerenreinheitsbestimmung benötigte (R,S)-1-Dimethylaminoethylbenzol (**28**) wurde analog zu Verbindung **4** nach einer Privatvorschrift von G. van Koten und J. Jastrzebski aus d,l-(±)- α -Methylbenzylamin synthetisiert.⁵⁸

7.2.10 Überprüfung der Enantiomerenreinheit von **4**

Die Überprüfung der Enantiomerenreinheit des chiralen Amins **4** erfolgte

7.2.10.1 durch Messung des optischen Drehwinkels

Hierzu wurde ein Polarimeter "AA1000" der Firma "Optical Activity" verwendet. Die Bestimmung des optischen Drehwinkels erfolgte nach der in der Literatur¹³⁸ angegebenen Prozedur.

Verbindung **4** wurde ohne Lösungsmittel in eine 5 mm-Küvette gefüllt, die Temperatur während der Messungen betrug 22 °C, die für die Messungen verwendete Wellenlänge war $\lambda = 589$ nm. Es wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt, die einzelnen

Messwerte der Drehwinkel ergaben sich zu $\alpha = +2.777^\circ$, $+2.790^\circ$ und $+2.777^\circ$. Die Umrechnung auf den spezifischen Drehwinkel erfolgte nach folgender Gleichung:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l} \quad (7.1)$$

mit: $[\alpha]_{\lambda}^t$ = spezifischer Drehwinkel

α = gemessener Drehwinkel ($+2.777^\circ$)

c = Konzentration der Lösung in g/100 ml Lösung (90.8 g/100 ml Lösung)

l = Schichtdicke in dm (0.05 dm)

Damit ergab sich für den spezifischen Drehwinkel:

$$[\alpha]_{565}^{22} = 61.2^\circ$$

Dieser Wert stimmt mit den von *Ollis et al.*¹⁴³ und *Angres et al.*¹⁴⁵ jeweils für 22 °C angegebenen Drehwinkeln von $\alpha = 62.5^\circ$ bzw. $\alpha = 60.5^\circ$ gut überein.

7.2.10.2 mit Hilfe des chiralen Shift-Reagens

(2R,3R)-(-)-4,5-Bis-(diphenylhydroxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (6)

Es wurde die von *Tanaka et al.*⁶² beschriebene Methode angewendet.

Zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit von **4** wurden von folgenden Proben ¹H-NMR-Spektren aufgenommen und die chemische Verschiebung des Methin-Protons verglichen.

- A) 10.0 mg (0.067 mmol) (R,S)-1-Dimethylaminoethylbenzol (**28**) in 0.4 ml CDCl₃
- B) 10.0 mg (0.067 mmol) (R,S)-1-Dimethylaminoethylbenzol (**28**) sowie 62.6 mg (0.13 mmol) der Verbindung **6** in 0.4 ml CDCl₃
- C) 10.0 mg (0.067 mol) (R)-1-Dimethylaminoethylbenzol (**4**) in 0.4 ml CDCl₃
- D) 10.0 mg (0.067 mol) (R)-1-Dimethylaminoethylbenzol (**4**) sowie 62.6 mg (0.13 mmol) der Verbindung **6** in 0.4 ml CDCl₃

Die chemischen Verschiebungen stimmen mit den in der Literatur⁶² angegebenen Werten überein.

7.2.11 Synthese von 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium (5)

Das lithiierte Amin **5** wurde nach einer Vorschrift von *G. van Koten* und *J. T. B. H. Jastrzebski* synthetisiert.⁵⁸

Die hier verwendete 15 %ige *tert.*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan wurde vorher zwei Tage bei Raumtemperatur mit ⁶Li-Sand gerührt und durch Filtration über eine Schutzgasfritte von festen Bestandteilen getrennt.

In einem 100 ml-Schlenk-Gefäß wurden 1.1 ml (1.0 g, 6.5 mmol) (R)-1-Dimethylaminoethylbenzol (**4**) vorgelegt und in 2.5 ml trockenem *n*-Pentan gelöst. Es wurden nun 4.4 ml (6.5 mmol) 15 %ige *tert.*-Butyllithium-Lösung mit einer gasdichten Spritze zudosiert, dabei färbte sich das Reaktionsgemisch gelb. Man ließ nun 20 Stunden rühren, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel und sich die Lösung tieforange färbte. Nach Absetzen des Niederschlages wurde die Lösung vorsichtig mit einer Spritze abgezogen und das Präzipitat dreimal mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen, beim letzten Waschvorgang war die überstehende Lösung farblos. Die Waschflüssigkeit wurde jedesmal sorgfältig mit einer frischen Spritze abgezogen. Der Niederschlag wurde nun im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.79 g (5.1 mmol = 78 % der Theorie)

7.2.12 Synthese von 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium · *n*-BuLi (**1**)

Zu 0.79 g (5.1 mmol) der Verbindung **5** wurden 6.6 ml trockenes Benzol gegeben. Die so erhaltene Suspension wurde bei Raumtemperatur mit 6.4 ml (6.6 mmol) [⁶Li]-*n*-Butyllithium-Lösung versetzt. Innerhalb von 10 Minuten bildete sich eine klare, leicht gelbliche Lösung. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, dabei erhielt man ein Öl von tiefgelber Farbe. Dieses Rohprodukt wurde bei Raumtemperatur in trockenem *n*-Pentan gelöst und das Lösungsmittel wiederum im Vakuum abgezogen. Dabei bildete

sich ein farbloses Kristall-Pulver.

Ausbeute: 2.20 g (5.0 mmol = 99 % der Theorie) 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium · *n*-BuLi (**1**)

7.2.13 Synthese von 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium · *n*-BuLi · Et₂O (**8**)

Die Synthese von **8** erfolgte analog zur Darstellung von **1**. Lediglich zum Umkristallisieren wurde anstatt *n*-Pentan trockener Diethylether verwendet, was zu einem farblosen Kristallpulver führt, das bei Raumtemperatur schon nach wenigen Minuten ausfällt.

7.2.14 Synthese von 1,6-Methano[10]annulen (**10**)

Die Darstellung von 1,6-Methano[10]annulen (**10**) über vier Stufen erfolgte nach einer Vorschrift von *E. Vogel*, *W. Klug* und *A. Breuer*.⁹²

7.2.14.1 Synthese von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (**13**)

Ausbeute: 48.0 g (0.36 mol = 72.6 % der Theorie) 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (**13**)

7.2.14.2 Synthese von 11,11-Dichlorotricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (**14**)

Ausbeute: 29.2 g (0.14 mol = 41 % der Theorie) der Verbindung **14**

7.2.14.3 Synthese von Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (**15**)

Ausbeute: 14.6 g (0.10 mol = 77 % der Theorie) der Verbindung **15**

7.2.14.4 Synthese von 1,6-Methano[10]annulen (**10**)

Ausbeute: 12.1 g (0.09 mol = 90 % der Theorie) der Verbindung **10**

NMR-Daten von **10** in CDCl₃ bei Raumtemperatur:

200 MHz-¹H-Spektrum:

$\delta/\text{ppm} = -0.50$ (2 H, H-11), 6.98 (4 H, H-3,4,8,9), 7.31 (4 H, H-2,5,7,10)

Lit.:¹⁰⁷

$\delta/\text{ppm} = -0.52$ (2 H, H-11), 6.95 (4 H, H-3,4,8,9), 7.27 (4 H, H-2,5,7,10),

50 MHz-¹³C{¹H}-Spektrum:

$\delta/\text{ppm} = 34.9$ (C-11), 114.7 (C-1,6), 126.3 (C-3,4,8,9), 128.8 (C-2,5,7,10)

Lit.:¹⁰⁷

$\delta/\text{ppm} = 34.8$ (C-11), 114.6 (C-1,6), 126.1 (C-3,4,8,9), 128.7 (C-2,5,7,10)

7.2.15 Synthese von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**)

Die Synthese von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von *H. Klenk, W.-D. Stohrer* und *F. Effenberger*.⁹³

7.1 g (0.05 mol) 1,6-Methano[10]annulen (**10**) wurden in 50 ml trockenem Dichlormethan gelöst und mit 9.2 g (0.05 mol) N-Bromsuccinimid 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml Wasser hinzugegeben und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der braune, schlammige Rückstand wurde über eine mit neutralem Aluminiumoxid gepackte 20 cm lange Säule filtriert, als Lösungsmittel diente Cyclohexan. Das Filtrat wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels einer Destillation im Ölpumpenvakuum unterzogen. Dabei ging zunächst nicht abreagiertes Edukt **10** über, hierzu musste durch Föhnen verhindert werden, dass sich die Destillationsbrücke zusetzte. Das gewünschte

Produkt **11**, das nach der Destillation als gelb-oranges Öl vorlag, konnte allein durch Destillation nicht in hinreichender Reinheit erhalten werden. Daher wurden verschiedene Reinigungsmethoden getestet, die im Folgenden aufgeführt sind:

Tabelle 7.2: Reinigung von **11**

Methoden	Kommentar
mehrfache frakt. Destillation	Anreicherung auf 90 % (GC)
Ausfrieren	kein Reinigungseffekt
Ausfällen mit Cyclohexan	kein Reinigungseffekt
Dünnschichtchromatographie: Al ₂ O ₃ (neutral, sauer, basisch)/Cyclohexan Al ₂ O ₃ (neutral, sauer, basisch)/ <i>n</i> -Pentan Al ₂ O ₃ (neutral, sauer, basisch)/Aceton Al ₂ O ₃ (neutral, sauer, basisch)/Dichlormethan Kieselgel/Cyclohexan Kieselgel/ <i>n</i> -Pentan Kieselgel/Aceton	kein Reinigungseffekt
Dünnschicht-/Säulenchromatographie: Kieselgel/Dichlormethan	Reinheit 100 % (GC)

Die Reinheit von 100 % wurde durch dreimaliges Säulen über eine 1 m lange Chromatographiesäule (Durchmesser 7 cm) mit Kieselgel 60 als stationärer und Dichlormethan als mobiler Phase erreicht.

Ausbeute: 4.3 g (0.02 mol = 41 % der Theorie) der Verbindung **11**

NMR-Daten von **11** in CDCl₃ bei RT:

200 MHz-¹H-Spektrum:

δ /ppm = -0.45 (dd, 2 H), 7.7-6.8 (m, 7 H)

Lit.:^{146,147}

δ /ppm = -0.45 (dd, 2 H), 7.9-6.8 (m, 7 H)

50 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum:

$\delta/\text{ppm} = 34.1$ (C-11), 111.0 (C-1), 117.5 (C-6), 118.0 (C-2), 127.8 (C-7, C-8,)
128.6 (C-5), 128.9 (C-7, C-3), 130.6 (C-10)

Lit.:¹⁴⁸

$\delta/\text{ppm} = 34.2$ (C-11), 111.0 (C-1), 117.5 (C-6), 118.0 (C-2), 127.8 (C-4, C-8, C-9),
128.6 (C-5), 128.9 (C-7, C-3), 130.6 (C-10)

GC/MS-Spektrum:

Tabelle 7.3: GC/MS-Spektrum von **11**

m/e	141	115	139	63	140	222	220	142	62	50
%B	100	63.1	36.4	16.6	14.9	14.2	14.2	13.0	9.1	8.6

7.2.16 Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) mit *n*-Butyllithium bei -30 °C

Es wurden 120 mg (0.5 mmol) der Verbindung **11** in 60 ml trockenem *n*-Pentan unter Zusatz von 20 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Die so hergestellte Stammlösung wurde 3 Tage über Molekularsieb 3 Å getrocknet.

30 ml der Stammlösung, dies entspricht 45 mg (0.2 mmol) der Verbindung **11**, wurden in einem ausgeheizten Schlenk-Gefäß mit mit einem Aceton-Stickstoff-Kältebad auf -30 °C gekühlt. Unter Argon wurden 0.5 ml (0.6 mmol) [^6Li]-*n*-Butyllithium-Lösung hinzugegeben. Dabei wechselte die Farbe der Lösung von blass-gelb nach leuchtend-gelb. Nach wenigen Minuten war eine leichte Grünfärbung zu beobachten. Nach 2 Stunden Rühren ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Zurück blieb ein gelb-grünes Öl. Dieses wurde viermal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Bei der ersten Zugabe bildeten sich ein schwarz-grüner Feststoff. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet, in ein abschmelzbares NMR-Röhrchen überführt, in Tetrahydrofuran- d_8 gelöst und das Röhrchen anschließend nach dem üblichen Verfahren abgeschmolzen.

7.2.17 Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) mit *n*-Butyllithium bei RT

Die Umsetzung erfolgte analog der oben beschriebenen Reaktion von **11** mit *n*-Butyllithium bei -30 °C.

Bei der Zugabe des *n*-Butyllithium wechselte die Farbe der Reaktionslösung von blassgelb nach bernsteinfarben. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb als Rückstand ein grün-braunes Öl, beim Waschen mit *n*-Pentan erhielt man einen weißen Feststoff sowie eine kräftig gelbe Lösung. Sowohl aus dem Feststoff als auch der Waschlösung wurden nach dem üblichen Verfahren NMR-Proben hergestellt.

7.2.18 Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) mit *n*-Butyllithium in Diethylether

Die Synthese erfolgte analog einer Vorschrift von *E. Vogel et al.*⁹⁴

Es wurden 66.3 mg (0.3 mmol) 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) in 1 ml trockenem Diethylether-d₁₀ gelöst und 3 Tage über Molekularsieb 3 Å getrocknet. In ein abschmelzbares NMR-Röhrchen gab man 0.23 ml (0.3 mmol) einer 1.3 molaren [⁶Li]-*n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan. Das [⁶Li]-*n*-Butyllithium wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend in 0.1 ml trockenem Diethylether-d₁₀ gelöst. Zu dieser Lösung gab man bei Raumtemperatur die vom Molekularsieb abpipettierte Lösung von **11**. Bei der Zugabe nahm das Reaktionsgemisch eine intensiv braune Farbe an. Das Röhrchen wurde nach der üblichen Methode abgeschmolzen.

7.2.19 Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (**11**) mit ⁶Li-Sand bei -40 °C in *n*-Pentan/THF

In einem ausgeheizten 10 ml-Kolben mit Magnetrührstab, seitlich angesetzter G3-Fritte sowie daran befestigtem NMR-Röhrchen wurden 50 mg ⁶Li-Sand vorgelegt.

Nun erfolgte über einen Schliffbogen mit G3-Fritte und Schutzgasansatz bei Raumtemperatur die Zugabe von 40 ml Stammlösung, die 60 mg (0.27 mmol) der Verbindung **11**

enthielten. Bei der Zugabe bildeten sich bereits braune Schlieren. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit einem Aceton-Stickstoff-Bad auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit einer GC-Spritze gab man 0.08 ml TMEDA hinzu und rührte 2 Stunden. Nach 1 Stunde war die Lösung blau-grün, nach 2 Stunden hatte sie eine braun-schwarze Farbe angenommen. Das Gemisch wurde über die Fritte in das NMR-Röhrchen filtriert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde 1 ml Tetrahydrofuran- d_8 eindestilliert und das Röhrchen nach der üblichen Methode abgeschmolzen.

7.2.20 Umsetzung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (11) mit ^6Li -Sand bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF

624.3 mg (2.82 mmol) der Verbindung **11** wurden in 10 ml Tetrahydrofuran- d_8 gelöst und mehrere Tage über Molekularsieb 3 \AA getrocknet.

Diese Lösung wurde über einen Schliffbogen mit Schutzgasansatz und G3-Fritte in einen 25 ml-Kolben mit Magnetrührstab, seitlich angesetzter G3-Fritte sowie daran befestigtem NMR-Röhrchen, in den zuvor 40 mg (6.7 mmol) ^6Li -Sand eingewogen wurden. Nun wurden noch 0.84 ml (0.66 g, 5.7 mmol) TMEDA hinzu gegeben und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nun rührte man 2 Stunden bei dieser Temperatur, die Farbe des Reaktionsgemischs wechselte dabei von rot-braun am Anfang der Reaktion über tiefbraun nach 10 min., dunkelgrün nach 15 min., blau-grün nach 25 min. nach schwarz nach 35 min. Reaktionszeit. Nach 2 Stunden wurde die Suspension in das seitlich angebrachte NMR-Röhrchen filtriert und nach dem üblichen Verfahren abgeschmolzen.

7.2.21 Umsetzung von 1,6-Methano[10]annulen (10) mit Diphenylmethyllithium

Zunächst wurde Diphenylmethyllithium nach einer Arbeitsvorschrift von *M. M. Olmstead* und *P. P. Power*¹⁴⁹ hergestellt.

Dazu wurden 1.0 ml (1.0 g, 5.95 mmol) Diphenylmethan in 10 ml trockenem THF gelöst und die resultierende Lösung mit einem Eis-Kochsalzbad auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dazu gab man tropfenweise 5.1 ml (6.55 mmol) 1.3 molare ^6Li -*n*-Butyllithium-Lösung. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort orange. Nach Ende der Zugabe ließ man noch

eine Stunde bei dieser Temperatur rühren und erwärmte dann langsam auf Raumtemperatur. Aus dieser Lösung entnahm man 0.67 ml (0.4 mmol Diphenylmethyllithium, pipettierte in ein Schlenk-Gefäß und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhielt eine tief rote, ölige Flüssigkeit, auf die man 0.84 ml Tetrahydrofuran-d₈ destillierte. Daraus resultierte eine tief rote Lösung. Diese pipettierte man in ein NMR-Röhrchen, in das zuvor 56.9 mg (0.4 mmol) 1,6-Methano[10]annulen (**10**) eingewogen und 0.16 ml Diethylether-d₁₀ destilliert worden waren. Nach der Zugabe wurde die Probe nach dem üblichen Verfahren abgeschmolzen. In analoger Weise präparierte man eine weitere Probe, allerdings wurde Diphenylmethyllithium in 0.5 ml Diethylether-d₁₀ gelöst und zu 56.9 mg (0.4 mmol) der Verbindung **10** gegeben, das zuvor in 0.5 ml Diethylether-d₁₀ gelöst worden war.

7.2.22 Umsetzung von 1,6-Methano[10]annulen (**10**) mit tert.-Butyllithium

0.25 ml *tert.*-Butyllithium-Lösung (1.6 m in n-Hexan) wurden in ein abschmelzbares NMR-Röhrchen pipettiert und das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum entfernt. Anschließend wurden 0.8 ml Tetrahydrofuran-d₈ eindestilliert und 56.9 mg (0.4 mmol) 1,6-Methano[10]annulen zugegeben. Es trat sofort eine Braunfärbung ein, die Probe wurde nach dem üblichen Verfahren abgeschmolzen.

7.2.23 Umsetzung von 2-Bromnaphthalin (**22**) mit ⁷Li-Sand in Diethylether im Makromaßstab

In einem 100 ml-Schlenk-Gefäß mit seitlich angesetzter G3-Fritte und daran befestigtem Schlenk-Gefäß zum Abfiltrieren wurden unter Argon 0.5 g (0.07 mol) Lithium-7-Sand vorgelegt. Dazu gab man 32 ml trockenen Diethylether sowie anschließend 4.0 g (0.019 mol) 2-Bromnaphthalin (**22**), das vorher im Vakuum getrocknet worden war. Nach der Zugabe setzte man sofort einen Rückflusskühler mit Quecksilber-Überdruckventil auf das Schlenk-Gefäß.

Nach kurzer Zeit trat eine Rotfärbung ein, im Anschluss daran eine äußerst heftige Reaktion, die dazu führte, dass das Reaktionsgemisch bis in den Kühler kochte. Man

ließ das Gemisch einen Tag rühren und ersetzte dann den Kühler mit Quecksilber-Ventil durch einen Stopfen.

Nach 3 Wochen wurde die überstehende, tiefviolette Lösung in das zweite Schlenk-Gefäß filtriert, der verbleibende Rückstand zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Aus dem schwarz-violetten, metallisch glänzenden Rückstand wurde eine Festkörper-NMR-Probe hergestellt.

7.2.24 Umsetzung von 2-Bromnaphthalin (**22**) mit ^7Li -Sand in Diethylether im Mikromaßstab

Analog zu 7.2.24 wurde in einem weiteren Schlenk-Gefäß mit seitlich angesetzter G3-Fritte und daran befestigtem NMR-Röhrchen die gleiche Reaktion in kleinem Maßstab durchgeführt. Hierbei wurden 0.57 g (0.003 mol) der Verbindung **22** mit 0.1 g (0.01 mol) Lithium-7-Sand in 4 ml trockenem Diethylether zur Reaktion gebracht. Nach 3 Wochen wurden ca. 0.8 ml des Gemischs in das NMR-Röhrchen filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ca. 1 ml Diethylether- d_{10} eindestilliert. Die Probe wurde nach dem üblichen Verfahren abgeschmolzen.

7.2.25 Derivatisierung der Produkte aus der Umsetzung von 2-Bromnaphthalin (**22**) mit ^7Li -Sand

Das Produktgemisch der in Kapitel 7.2.24 beschriebenen Reaktion wurde in 20 ml trockenem Diethylether suspendiert.

Unter Kühlung wurden nun zu dem Reaktionsgemisch unter Kühlung 10 ml Deuteriumoxid gegeben. Nach Ende der Zugabe wurden 20 ml Wasser hinzugegeben, die organische Phase abgetrennt, diese nacheinander jeweils einmal mit verdünnter Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Man erhielt ein gelbes Öl, das einer GC/MS-Untersuchung unterzogen wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Kap. 6.6 verzeichnet.

7.2.26 Synthese von 2-Lithionaphthalin · Et₂O (**23** · Et₂O)

Die Synthese von 2-Lithionaphthalin · Et₂O (**23** · Et₂O) erfolgte analog der Arbeitsvorschrift von *W. Neugebauer, T. Clark* und *P. v. R. Schleyer* zur Synthese von 1-Lithionaphthalin.⁹¹

Es wurden 2.2 g (10.6 mmol) 2-Bromnaphthalin in 7 ml *n*-Hexan gelöst, 2.5 ml (21.2 mmol) Diethylether hinzu gegeben und die Lösung mittels eines Aceton-Stickstoff-Kältebades auf -40 °C gekühlt. Nun wurden mit einer Einwegspritze 6.9 ml (10.6 mmol) 15 %ige *n*-Butyllithium-Lösung auf einmal zugegeben und das Reaktionsgefäß sofort verschlossen. Bei der Zugabe färbte sich das Reaktionsgemisch blass-gelb, nach einer halben Stunde Rühren bei -40 °C bildete sich ein weißer Niederschlag.

Man ließ eine weitere Stunde bei dieser Temperatur rühren und erwärmte dann langsam auf Raumtemperatur. Den Niederschlag ließ man absitzen und dekantierte die überstehende Lösung ab. Der verbleibende Feststoff 2 Mal mit je 7 ml *n*-Hexan gewaschen. Anschließend trocknete man die rein weiße Substanz im Vakuum und präparierte nach der üblichen Verfahrensweise eine Festkörper-NMR-Probe.

7.2.27 Synthese von 2-Lithionaphthalin · TMEDA (**23** · TMEDA)

Die Synthese von 2-Lithionaphthalin · TMEDA (**23** · TMEDA) erfolgte analog der Arbeitsvorschrift von *W. Neugebauer, T. Clark* und *P. v. R. Schleyer* zur Synthese von 1-Lithionaphthalin.⁹¹

2.2 g (10.6 mmol) 2-Bromnaphthalin wurden in 7 ml *n*-Hexan gelöst, mit 1.59 ml (1.24 g, 10.6 mmol) TMEDA versetzt und die Lösung mittels eines Aceton-Stickstoff-Kältebades auf -40 °C gekühlt. Nun wurden mit einer Einwegspritze 6.9 ml (10.6 mmol) 15 %ige *n*-Butyllithium-Lösung auf einmal zugegeben und das Reaktionsgefäß sofort verschlossen. Bei der Zugabe nahm das Reaktionsgemisch eine kanariengelbe Farbe an, nach einer halben Stunde Rühren bei -40 °C bildete sich ein gelber Niederschlag. Es wurde noch eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt, dann ließ man langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Dabei löste sich der gelbe Niederschlag wieder auf. Man engte die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein, dabei fiel der Niederschlag wieder aus. Diesen ließ man absitzen und dekantierte dann die überstehende Lösung ab. Der gelbe Feststoff wurde zweimal mit je 7 ml *n*-

Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Aus der kräftig gelben Substanz präparierte man eine Festkörper-NMR-Probe.

8 Anhang

8.1 Mess- und Simulationsparameter ausgewählter NMR-Experimente

Zur Beschreibung der Mess- und Simulationsparameter werden folgende Abkürzungen verwendet:

- SW(i) = Sweepweite in der ω_i -Domäne
- TD(i) = Anzahl der aufgenommenen Datenpunkte in der ω_i -Domäne
- NS = Anzahl der Akkumulationen
- DS = Anzahl der Dummy-Akkumulationen
- RD = Relaxationsdelay
- AQ = Acquisitionszeit
- t_m = Mischzeit
- GR = Gradientenverhältnis
- SI(i) = Anzahl der Datenpunkte des Spektrums in der ω_i -Domäne
- WF(i) = Window Function in der ω_i -Domäne
- ν_{Rot} = Rotationsfrequenz im MAS-NMR-Experiment
- $\chi(^7\text{Li})$ = Quadrupolkopplungskonstante des Isotops ^7Li
- η_Q = Asymmetrieparameter
- CSA = Anisotropie der chemischen Verschiebung
- η_{CSA} = Asymmetrieparameter der Anisotropie der chemischen Verschiebung
- D_{Li}^{eff} = Dipolare Kopplungskonstante
- LB = Lorentzanteil der Resonanzlinie
- GB = Gaußanteil der Resonanzlinie

Abb. 2.6:

SW(1) = 4629.63 Hz, SW(2) = 4629.63 Hz, TD(1) = 128, TD(2) = 2048, NS = 4, DS = 8, RD = 1 s, AQ = 221.2 ms, GR = 10:10, SI(1) = 1024, SI(2) = 1024, WF(1) = sin (0), WF(2) = sin (0)

Abb. 2.10:

SW(1) = 4629.63 Hz, SW(2) = 20124.05 Hz, TD(1) = 256, TD(2) = 1024, NS = 4, DS = 16, RD = 1 s, AQ = 110.6 ms, GR = 80:20.1, SI(1) = 1024, SI(2) = 1024, WF(1) = EM (2), WF(2) = sin² (2)

Abb. 2.7:

SW(1) = 4629.63 Hz, SW(2) = 4629.63 Hz, TD(1) = 256, TD(2) = 2048, NS = 8, DS = 4, RD = 1 s, AQ = 221.2 ms, $t_m = 300$ ms, SI(1) = 8192, SI(2) = 1024, WF(1) = sin² (2), WF(2) = sin² (2)

Abb. 2.16:

SW(1) = 6402.11 Hz, SW(2) = 250.40 Hz, TD(1) = 256, TD(2) = 1024, NS = 16, DS = 16, RD = 2 s, AQ = 2.044 s, $t_m = 1.7$ s, SI(1) = 256, SI(2) = 512, WF(1) = sin² (2), WF(2) = EM (2)

Abb. 2.18:

SW(2) = 25330.90 Hz, TD(2) = 64 k, NS = 16 k, RD = 10 s, SI(2) = 128 k, WF(2) = EM (2)

Abb. 2.24:

SW(2) = 20000.00 Hz, TD(2) = 4096, NS = 256, SI(2) = 4096, WF(2) = EM (20)

Abb. 5.14:

SW(1) = 6334.13 Hz, SW(2) = 6334.13 Hz, TD(1) = 256, TD(2) = 2048, NS = 4, DS = 2, RD = 1.5 s, AQ = 161.8 ms, SI(1) = 512, SI(2) = 1024, WF(1) = sin (0), WF(2) = sin (0)

Abb. 5.20:

SW(1) = 33783.79 Hz, SW(2) = 6334.13 Hz, TD(1) = 1024, TD(2) = 2048, NS = 4, DS = 8, RD = 1.25 s, AQ = 161.8 ms, SI(1) = 1024, SI(2) = 1024, WF(1) = sin (0), WF(2) = sin (0)

Abb. 2.27:

QUASAR-Simulationsparameter:

 $\nu_{Rot} = 4000 \text{ Hz}$; $\chi(^7\text{Li}) = 148 \text{ kHz}$; $\eta_Q = 1.0$; $\text{CSA} = -5 \text{ ppm}$; $\eta_{CSA} = 0$; $D_{Li}^{eff} = 3000 \text{ Hz}$;
 $\text{LB} = 150 \text{ Hz}$; $\text{GB} = 50 \text{ Hz}$

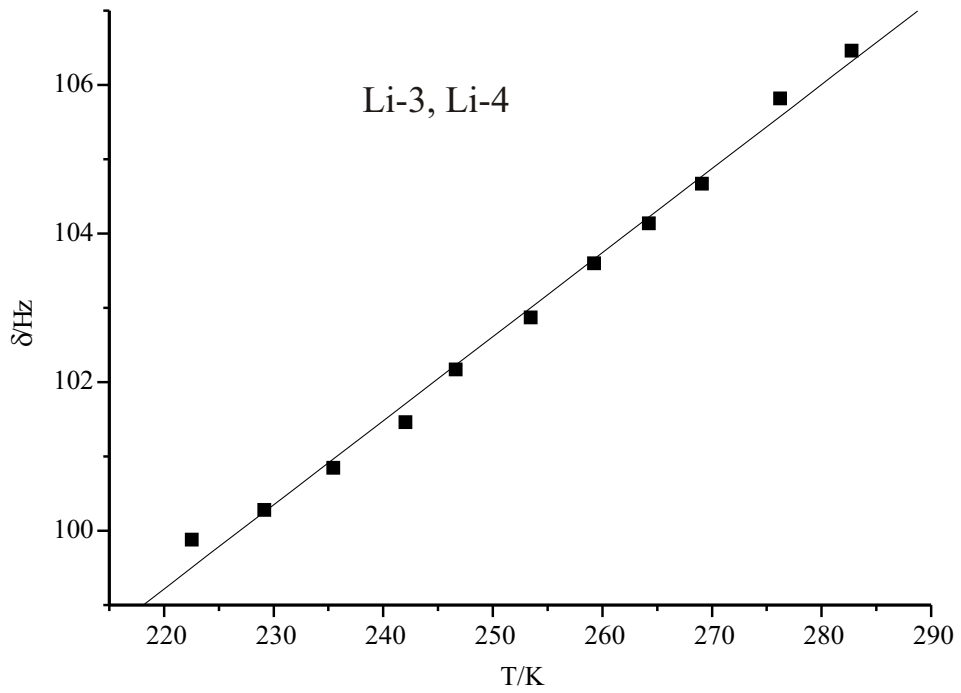
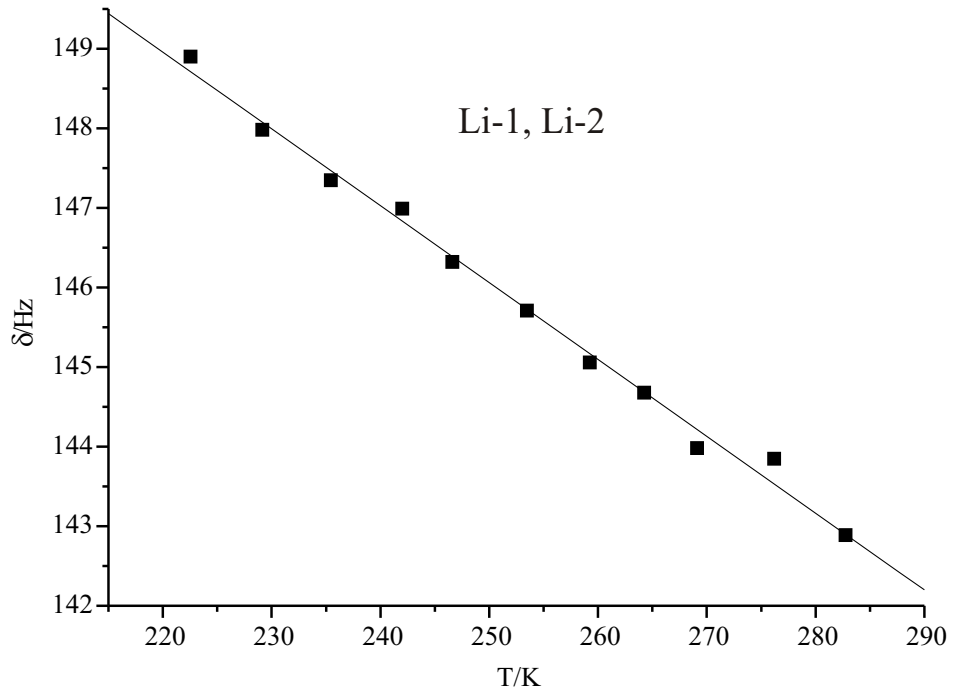
8.2 Temperaturabhängigkeit der ^6Li -Verschiebung des gemischten Aggregats 1

Tabelle 8.1: ^6Li -chemische Verschiebung von **1** im Bereich des langsamen Austauschs

T/K	δ/ppm (Li-1/2)	δ/ppm (Li-3/4)
222.53	148.90	99.88
229.14	147.98	100.28
235.45	147.35	100.85
242.01	146.99	101.46
246.61	146.32	102.17
253.46	145.71	102.87
259.23	145.06	103.60
264.24	144.68	104.14
269.09	143.98	104.67
276.20	143.85	105.82
282.75	142.89	106.46

$$\delta_{Li-1/2} = 170.21 - 0.10 \cdot T$$

$$\delta_{Li-3/4} = 74.33 + 0.11 \cdot T$$



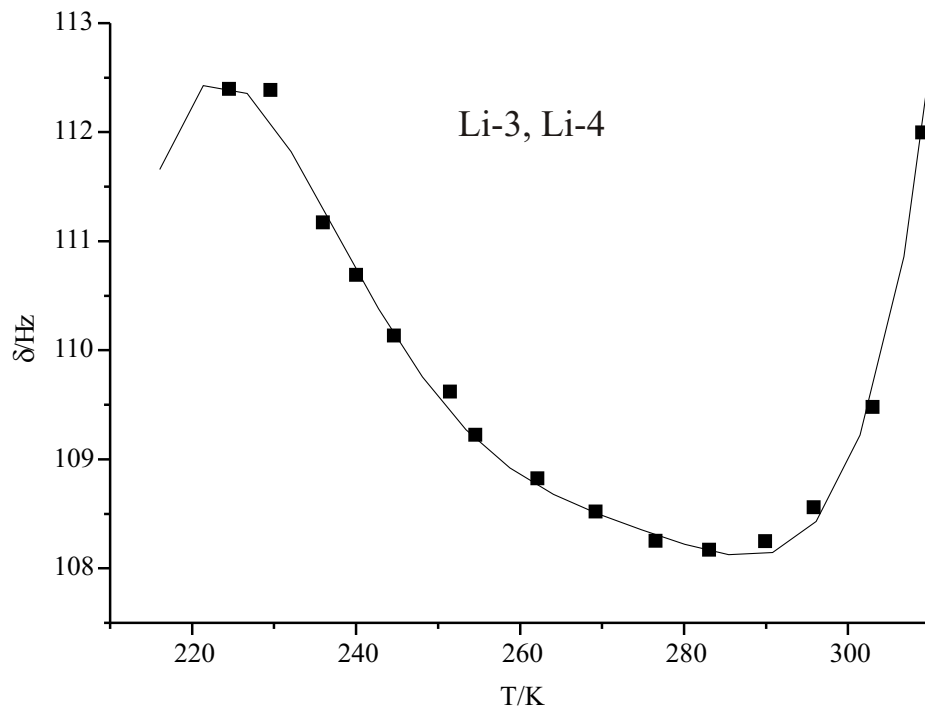
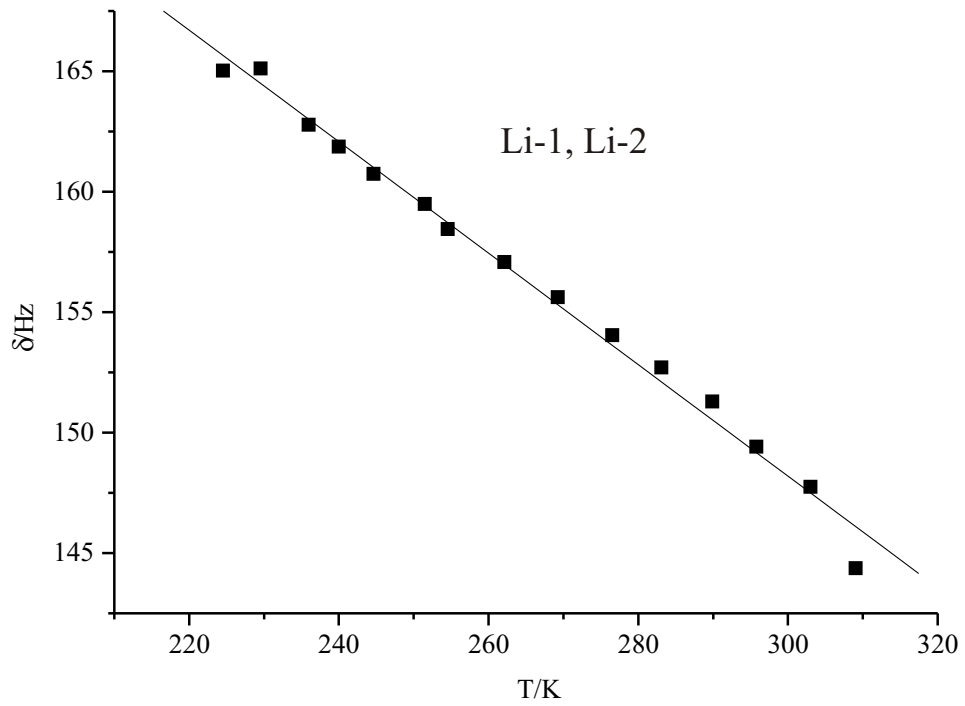
8.3 Temperaturabhängigkeit der ^6Li -Verschiebung des gemischten Aggregats 8

Tabelle 8.2: ^6Li -chemische Verschiebung von **1** im Bereich des langsamen Austauschs

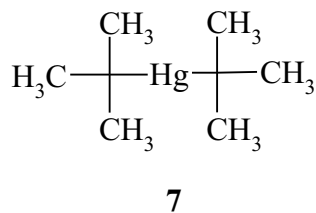
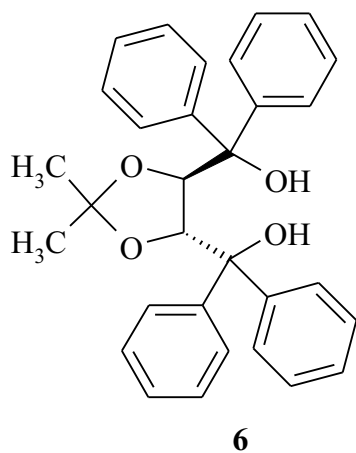
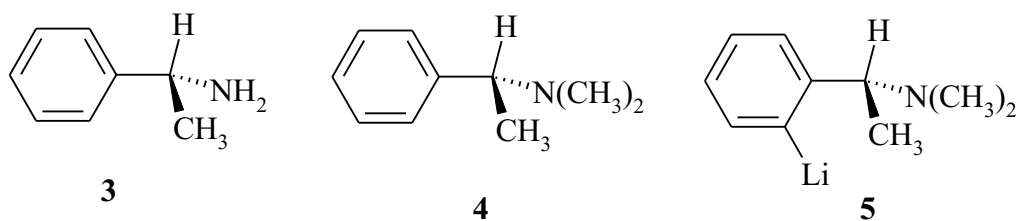
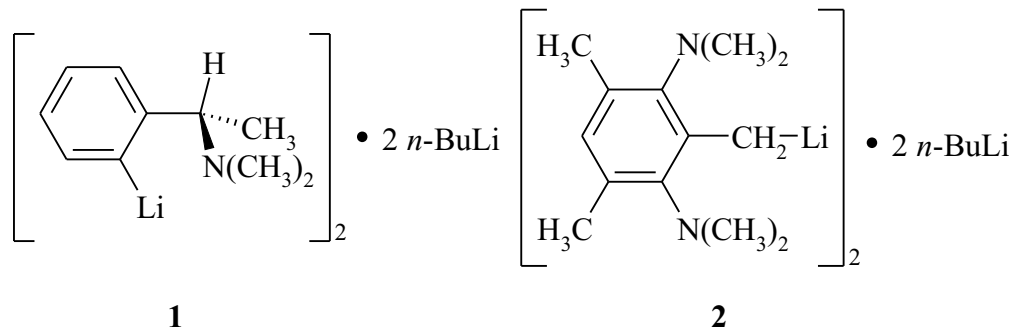
T/K	δ/ppm (Li-1/2)	δ/ppm (Li-3/4)
224.49	165.04	112.39
229.54	165.11	112.39
235.95	162.78	111.17
240.00	161.87	110.69
244.63	160.74	110.14
251.45	159.49	109.62
254.52	158.45	109.23
262.10	157.08	108.83
269.22	155.62	108.52
276.53	154.05	108.25
283.06	152.72	108.17
289.90	151.29	108.25
295.79	149.42	108.56
303.00	147.76	109.48
309.03	144.38	111.99

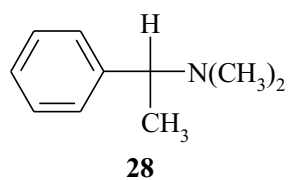
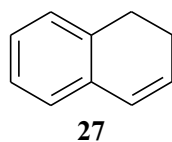
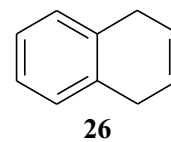
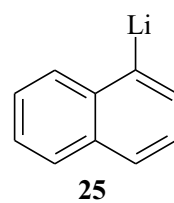
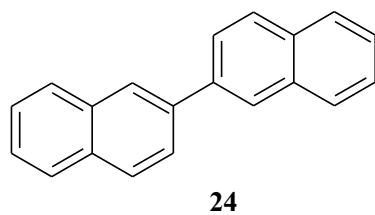
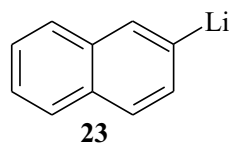
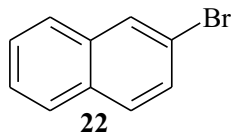
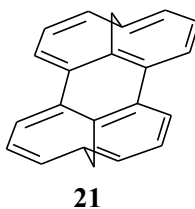
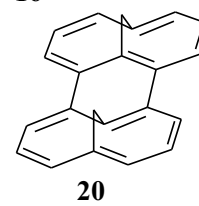
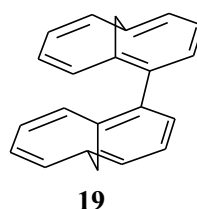
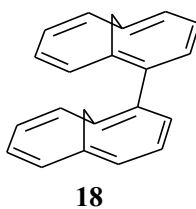
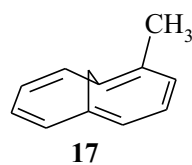
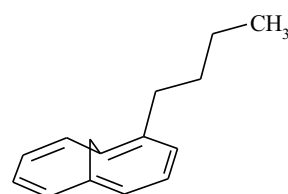
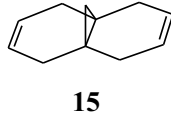
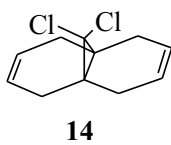
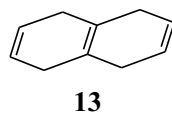
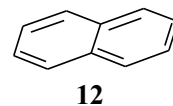
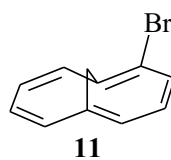
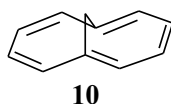
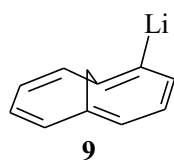
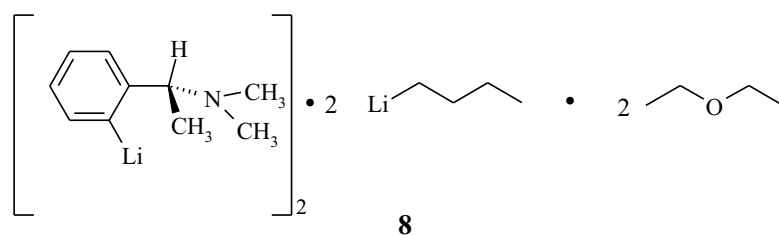
$$\delta_{Li-1/2} = 217.61 - 0.23 \cdot T$$

$$\delta_{Li-3/4} = -38402.16 + 741.72 \cdot T - 5.69 \cdot T^2 + 0.02 \cdot T^3 - 4.16 \cdot 10^{-5} \cdot T^4 + 3.17 \cdot 10^{-8} \cdot T^5$$



8.4 Formelverzeichnis





C. Substanzverzeichnis

- 1 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium · *n*-BuLi
- 2 2:2 Aggregat aus *n*-Butyllithium und 2,6-Bis-(dimethylaminomethyl)-3,5-dimethylbenzylolithium
- 3 d-(+)- α -Methylbenzylamin
- 4 (R)-1-Dimethylaminoethylbenzol
- 5 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium
- 6 (2R,3R)-(-)-4,5-Bis-(diphenylhydroxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
- 7 Di-*tert.*-butylquecksilber
- 8 2-(R)-1-(Dimethylamino)ethylphenyllithium · *n*-BuLi · Et₂O
- 9 2-Lithio-1,6-methano[10]annulen
- 10 1,6-Methano[10]annulen
- 11 2-Brom-1,6-methano[10]annulen
- 12 Naphthalin
- 13 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin
- 14 11,11-Dichlorotricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien
- 15 Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien
- 16 2-Butyl-1,6-methano[10]annulen
- 17 2-Methyl-1,6-methano[10]annulen
- 18 syn-2,2'-Bi-1,6-methano[10]annulen
- 19 anti-2,2'-Bi-1,6-methano[10]annulen
- 20 syn-Bishomoperylen
- 21 anti-Bishomoperylen
- 22 2-Bromnaphthalin
- 23 2-Lithionaphthalin
- 24 2,2'-Binaphthyl
- 25 1-Lithionaphthalin

- 26** 1,4-Dihydronaphthalin
- 27** 1,2-Dihydronaphthalin
- 28** (R,S)-1-Dimethylaminoethylbenzol

Literaturverzeichnis

- [1] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, 'Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Resonance in a Solid', *Phys. Rev.*, **1946**, *69*, 37–38.
- [2] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, 'Nuclear Induction', *Phys. Rev.*, **1946**, *69*, 127–127.
- [3] W. D. Knight, 'Nuclear Magnetic Resonance Shift in Metals', *Phys. Rev.*, **1949**, *76*, 1259–1260.
- [4] W. G. Procter, F. C. Yu, 'The Dependence of a Nuclear Magnetic Resonance Frequency upon Chemical Compound', *Phys. Rev.*, **1950**, *77*, 717–717.
- [5] W. C. Dickinson, 'Dependence of the ^{19}F Nuclear Magnetic Resonance Position on Chemical Compound', *Phys. Rev.*, **1950**, *77*, 736–737.
- [6] E. L. Hahn, D. E. Maxwell, 'Chemical Shift and Field Independent Frequency Modulation of the Spin Echo Envelope', *Phys. Rev.*, **1951**, *84*, 1246–1247.
- [7] H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slitcher, 'Nuclear Magnetic Resonance Multiplets in Liquids', *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 279–292.
- [8] R. R. Ernst, W. A. Anderson, 'Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance', *Rev. Sci. Instr.*, **1962**, *37*, 85–102.
- [9] J. Jeener, *Ampere International Summer School*, Basko Polje, Jugoslawien, 1971.
- [10] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, 'Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance', *J. Chem. Phys.*, **1976**, *64*, 2229.

- [11] A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, 'Correlation of Proton and Nitrogen-15 Chemical Shifts by Multiple Quantum NMR', *J. Magn. Reson.*, **1983**, *55*, 301–315.
- [12] L. Müller, 'Sensitivity Enhanced Detection of Weak Nuclei Using Heteronuclear Multiple Quantum Coherence', *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4481.
- [13] P. Parker, R. Freeman, 'Pulsed Field Gradients in NMR. An Alternative to Phase Cycling', *J. Magn. Reson.*, **1985**, *64*, 334–338.
- [14] C. H. Sotak, D. M. Freeman, R. E. Hurd, 'The Unequivocal Determination of in vivo Lactic Acid Using Two-Dimensional Double-Quantum Coherence-Transfer Spectroscopy', *J. Magn. Reson.*, **1988**, *78*, 355–361.
- [15] R. E. Hurd, 'Gradient-Enhanced Spectroscopy', *J. Magn. Reson.*, **1990**, *87*, 422–428.
- [16] R. E. Hurd, B. K. John, 'Gradient-Enhanced Proton-Detected Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence Spectroscopy', *J. Magn. Reson.*, **1991**, *91*, 648–653.
- [17] R. E. Hurd, B. K. John, 'Three-Dimensional Gradient-Enhanced Relay-Edited Proton Spectroscopy, GREP-HMQC-COSY', *J. Magn. Reson.*, **1991**, *92*, 658–668.
- [18] B. K. John, D. Plant, S. L. Heald, R. E. Hurd, 'Efficient Detection of CαH-HN Correlations in Proteins Using Gradient-Enhanced ¹⁵N HMQC-TOCSY', *J. Magn. Reson.*, **1991**, *94*, 664–669.
- [19] A. L. Davis, J. Keeler, E. D. Laue, D. Moskau, 'Experiments for Recording Pure-Absorption Heteronuclear Correlation Spectra Using Pulsed Field Gradients', *J. Magn. Reson.*, **1992**, *98*, 207–216.
- [20] J. Stonehouse, P. Adell, J. Keeler, A. J. Shaka, 'Ultrahigh-Quality NOE Spectra', *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6037.
- [21] W. Willker, D. Leibfritz, 'Gradient Selection of Coherences in Experiments with Carbon Detection', *Magn. Reson. Chem.*, **1994**, *32*, 665–669.

- [22] E. R. Andrew, 'The Narrowing of NMR Spectra of Solids by High-speed Specimen Rotation and the Resolution of Chemical Shift and Spin Multiplet Structures for Solids', *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **1971**, *8*, 1–39.
- [23] L. R. Sarles, R. M. Cotts, 'Double Nuclear Magnetic Resonance and the Dipole Interaction in Solids', *Phys. Rev.*, **1958**, *111*, 853–859.
- [24] M. Mehring, A. Pines, W.-K. Rhim, J. S. Waugh, 'Spin-Decoupling in the Resolution of Chemical Shifts in Solids by Pulse NMR', *Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 3239–3240.
- [25] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, 'Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids', *J. Chem. Phys.*, **1973**, *59*(2), 569–590.
- [26] K. Gregory, P. v. R. Schleyer, R. Snaith, 'Structures of Organonitrogen-Lithium Compounds: Recent patterns and perspectives in Organolithium Chemistry', *Adv. Inorg. Chem.*, **1991**, *37*, 47–142.
- [27] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1974.
- [28] B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, London, 1988.
- [29] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer Verlag, Berlin, 1973.
- [30] L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Springer Verlag, Berlin, 1987.
- [31] L. Brandsma, H. J. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 2*, Springer Verlag, Berlin, 1990.
- [32] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, 'Über Metalladditionen an mehrfache Bindungen', *Chem. Ber.*, **1914**, *47*, 473–492.
- [33] A. Maercker, 'Etherspaltungen mit Organoalkalimetall-Verbindungen und Alkalimetallen', *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 1002–1019.
- [34] R. G. Jones, H. Gilman, 'The halogen-metal interconversion reaction with organolithium compounds', *Org. React.*, **1951**, *6*, 339–366.

- [35] W. Schlenk, E. Bergmann, 'Forschungen auf dem Gebiete der alkaliorganischen Verbindungen', *Liebigs Ann. Chem.*, **1928**, 463, 1–298.
- [36] D. Wilhelm, T. Clark, T. Friedl, P. v. R. Schleyer, 'Monocyclic Anions and Poly-anions', *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 751–760.
- [37] H. Dietrich, 'Die Kristallstruktur von Äthyl-Lithium', *Acta Crystallogr.*, **1963**, 16, 681–689.
- [38] E. Weiss, E. A. C. Lucken, 'Die Kristall- und Elektronenstruktur des Methyllithiums', *J. Organomet. Chem.*, **1964**, 2, 197–205.
- [39] E. Weiss, 'Strukturen alkalimetallorganischer und verwandter Verbindungen', *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1565–1587.
- [40] T. L. Brown, D. W. Dickerhoof, D. A. Bafus, 'The Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Ethyllithium', *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 1371–1376.
- [41] T. L. Brown, 'The Structures of Organolithium Compounds', *Adv. Organomet. Chem.*, **1965**, 3, 365–395.
- [42] D. Seebach, R. Haessig, J. Gabriel, '¹³C-NMR-Spektroskopie von Organolithiumverbindung bei tiefen Temperaturen. Strukturinformationen aus der ¹³C,⁶Li-Kopplung', *Helv. Chim. Acta*, **1983**, 66(1), 308–337.
- [43] D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, 'Tiefemperatur ¹³C-NMR-Spektren von ¹³C- und ⁶Li-markierten Chlor-, Brom- und Jod-Lithium-Carbenoiden', *Helv. Chim. Acta*, **1980**, 63, 2046–2053.
- [44] W. Bauer, D. Seebach, 'Bestimmung des Aggregationsgrads lithiumorganischer Verbindungen durch Kryoskopie in Tetrahydrofuran', *Helv. Chim. Acta*, **1984**, 67, 1972–1988.
- [45] D. Seebach, 'Struktur und Reaktivität von Lithiumenolaten, vom Pinakolon zur selektiven C-Alkylierung von Peptiden - Schwierigkeiten und Möglichkeiten durch komplexe Strukturen', *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1685–1715.
- [46] L. M. Jackman, C. W. DeBrosse, 'Aggregation of Lithium Phenolates in Weakly Polar Aprotic Solvents', *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4177–4184.

- [47] D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, 'Ladder Structures in Lithium Amide Chemistry: Syntheses and Solid-State and Solution Structures of Donor-Deficient Lithium Pyrrolidide Complexes, $([\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{NLi}]_3 \cdot \text{PMDETA})_2$ and $([\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{NLi}]_3 \cdot \text{TMEDA})_2$, and ab Initio MO Calculations Probing Ring vs Ladder vs Stack Structural Preferences', *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4719–4727.
- [48] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, 'Crystal Structure of [2,6-Bis(dimethylamino)phenyl]lithium: The first Trimeric Organolithium Compound', *Organometallics*, **1989**, *8*, 1696–1700.
- [49] R. D. Thomas, R. M. Jensen, T. C. Young, 'Aggregation States and Exchange Properties of Alkylolithium Compounds in Hydrocarbon Solvent from ^{13}C - ^6Li Coupling', *Organometallics*, **1987**, *6*, 565–571.
- [50] J. F. McGarrity, C. A. Ogle, Z. Brich, H. R. Loosli, 'A Rapid-Injection NMR Study of the Reactivity of Butyllithium Aggregates in Tetrahydrofuran', *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 1810–1815.
- [51] G. Fraenkel, A. M. Fraenkel, M. J. Geckle, F. Schloss, 'Structure and Dynamic Behavior of *n*-Propyllithium from ^{13}C , ^7Li and ^6Li NMR', *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4745–4747.
- [52] W. Bauer, W. R. Winchester, P. v. R. Schleyer, 'Monomeric Organolithium Compounds in Tetrahydrofuran: *tert*.-Butyllithium, *sec*.-Butyllithium, "Supermesityllithium", Mesityllithium and Phenyllithium. Carbon-Lithium Coupling Constants and the Nature of Carbon-Lithium Bonding', *Organometallics*, **1987**, *6*, 2371–2379.
- [53] F. W. Wehrli, 'Temperature-Dependent Spin-Lattice Relaxation of ^6Li in Aqueous Lithium Chloride', *J. Magn. Reson.*, **1976**, *23*, 527–532.
- [54] D. Moskau, F. Brauers, H. Günther, A. Maercker, 'Double Quantum Based ^6Li , ^{13}C NMR Correlation Spectroscopy', *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5532–5534.
- [55] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.

- [56] W. Bauer, G. Müller, R. Pi, P. v. R. Schleyer, '2-Lithio-1-phenylpyrrol: Röntgenstrukturanalyse und $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -2D-heteronucleare Overhauser-NMR-Spektroskopie (2D-HOESY)', *Angew. Chem.*, **1986**, *98*, 1130.
- [57] W. Bauer, P. v. R. Schleyer, 'Two-Dimensional $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ Heteronuclear Overhauser Spectroscopy (HOESY) in Magnitude and Pure Absorption Representations. Application to a Dimer-Monomer-Equilibrium of a 1,4-Dilithio compound', *Magn. Reson. Chem.*, **1988**, *26*, 827.
- [58] G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, 'Privatmitteilung'. 1998.
- [59] P. Wijkens, E. M. van Koten, M. D. Janssen, J.T.B.H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten, 'Bildung eines gemischten Organolithium-Aggregats $\text{Li}_4\text{R}_2n\text{Bu}_2$ während der Heteroatom-unterstützten Lithiierung von 1,3-Bis-(dimethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol ($\text{R} = 2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2-3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{HCH}_2$)', *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 239–242.
- [60] D. Hüls, *NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur gemischter lithiumorganischer Aggregate*, Shaker Verlag, Aachen, 1999.
- [61] D. Hüls, H. Günther, G. van Koten, P. Wijkens, J. T. B. H. Jastrzebski, 'Nachweis skalarer $^6\text{Li}, ^{15}\text{N}$ -Kopplungen über koordinative Li-N-Bindungen', *Angew. Chem.*, **1997**, *109*(23), 2473–2474.
- [62] K. Tanaka, M. Ootani, F. Toda, 'Optically active trans-Bis(hydroxydiphenylmethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxacyclopentane and Its Derivatives As Chiral Shift Reagents for the Determination of Enantiomeric Purity and Absolute Configuration', *Tetrahedron: Asymmetry*, **1992**, *3*(6), 709–712.
- [63] U. Blaukat, W. P. Neumann, 'Synthesen mit Verbindungen $\text{R}_3\text{M-Hg-MR}_3$ und $(\text{R}_2\text{M-Hg})_n$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)', *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *49*, 323–332.
- [64] R. D. Thomas, M. T. Clarke, R. M. Jensen, T. C. Young, 'Fluxional Exchange of tert.-Butyllithium Tetramers from Temperature-Dependent ^{13}C - ^6Li -Coupling', *Organometallics*, **1986**, 1851–1857.

- [65] M. Veith, A. Koban, K. Fries, P. Spaniol, R. Elsässer, A. Rammo, V. Huch, U. Kleinstaubler, 'Lithium Coordination in Chelating Silazanes of the General Formula $[X-Me_2Si-N-SiMe_2-X]_2Li_2$ ', *Organometallics*, **1998**, *17*, 2612–2618.
- [66] A. Mommertz, G. Geiseler, K. Harms, K. Dehnicke, 'Crystal Structures of $Me_2SiNPhLi \cdot OEt_2$ ', *Z. Naturforsch. B: Chemical Sciences*, **1998**, *53*(9), 977–980.
- [67] S. Macura, R. R. Ernst, 'Elucidation of cross relaxation in liquids by two-dimensional NMR spectroscopy', *Mol. Phys.*, **1980**, *41*, 95–117.
- [68] T. Koizumi, O. Kikuchi, 'Ab Initio MO Calculations of NMR Spin-Spin Coupling Constants in Methyllithium, *tert.*-Butyllithium and Methyllithium Oligomers', *Organometallics*, **1995**, *14*(987-991).
- [69] P. L. Rinaldi, 'Heteronuclear 2D- NOE-Spectroscopy', *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5167–5168.
- [70] C. Yu, G. C. Levy, 'Solvent and Intramolecular Proton Dipolar Relaxation of the Three Phosphates of ATP: A Heteronuclear 2 D NOE Study', *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6994–6996.
- [71] C. Yu, G. C. Levy, 'Two-Dimensional Heteronuclear NOE (HOESY) Experiments: Investigations of Dipolar Interactions between Heteronuclei and Nearby Protons', *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6533–6537.
- [72] W. Bauer, P. v. R. Schleyer, 'Recent results in NMR spectroscopy of organolithium compounds', *Adv. Carbanion Chem.*, **1992**, *1*, 89–175.
- [73] D. Sato, H. Kawasaki, I. Shimada, Y. Arata, K. Okamura, T. Date, K. Koga, 'Crystallographic and lithium-6 and nitrogen-15 NMR studies of a chiral bidentate lithium amide. An effect of aggregation states on an enantioselective deprotonation reaction', *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 761–763.
- [74] H. Reich, B. Ö. Gudmundsson, 'Solution structure of [2-(Dimethylamino)methyl]phenyllithium', *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6074–6075.
- [75] B. Lucht, D. B. Collum, 'Lithium Ion Solvation: Amine and Unsaturated Hydrocarbon Solvates of Lithium Hexamethyldisilazide (LiHMDS)', *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2217–2225.

- [76] S.G. Sakharov, N.I. Pakuro, A.A. Arest-Yakubovich, L.V. Shcheglova, P.V. Petrovski, 'NMR study of the dynamic behaviour of the system 2-ethylhexylsodium-2-ethylhexyllithium in heptane', *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *580*, 205–209.
- [77] A. Naito, S. Ganapathy, C. A. McDowell, 'Nitrogen-14 quadrupole effects in CP-MAS carbon-13 NMR spectra of organic compounds in the solid state', *J. Magn. Reson.*, **1987**, *48*, 367–381.
- [78] R. K. Harris, A. C. Olivieri, 'Quadrupolar effects transferred to spin 1/2-magic-angle-spinning spectra of solids', *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **1992**, *24*, 435.
- [79] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, P. Granger, 'NATO ASI Series - Series C: Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids - Chemical Applications', volume B. 322, S. 409, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1990).
- [80] J.-P. Amoureux, C. Fernández, L. Carpentier, E. Cochon, 'Simulation of NMR powder spectra', *Phys. Status Solidi A*, **1992**, *132(2)*, 461–475.
- [81] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, H. J. Jakobsen, 'Satellite transitions in MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei', *J. Magn. Reson.*, **1991**, *95(1)*, 88–117.
- [82] S. Jost, *Festkörper-NMR-spektroskopische Studien zur Kernquadrupolwechselwirkung der Nuklide Lithium-7 und Natrium-23*, Dissertation, Universität Siegen, 2003.
- [83] M. Kühnen, H. Günther, J.-P. Amoureux, C. Fernández, 'Contact vs. solvent-separated ion pairs: a ^7Li and ^{13}C solid state NMR study of organolithium compounds', *Magn. Reson. Chem.*, **2002**, *40*, 24–30.
- [84] D. Johnels, A. Boman, U. Edlund, ' ^7Li solid-state NMR spectroscopic study of cyclopentadienyllithium complexes', *Magn. Reson. Chem.*, **1998**, *36*, 151–156.
- [85] A. Pepels, *Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Quadrupolkernen - Der Kern Lithium-7 als Struktursonde*, Dissertation, Universität Siegen, 2001.
- [86] K. Marat, *SpinWorks 1.3 Beta*, University of Manitoba, Winnipeg, Canada, 2001.

- [87] W. A. Böll, 'Zur C-H-Acidität überbrückter [10]Annulene', *Tetrahedron Lett.*, **1968**, *21*, 2595–2598.
- [88] K. Schlögl, 'Planar chiral structures', *Topics in Curr. Chem.*, **1984**, *125*, 27–64.
- [89] A. Meyer, K. Schlögl, W. Keller, C. Kratky, 'Stereochemistry of Planarchiral Compounds, Part XII [1]: Absolute Chiralities and X-ray Crystal Structures of 2,2'-Bi(1,6-methano[10]annulenyl)s', *Monatsh. Chem.*, **1989**, *120*, 453–462.
- [90] J. Scharf, K. Schlögl, M. Widhalm, J. Lex, W. Tückmantel, E. Vogel, F. Pertlik, 'Stereochemistry of Planarchiral Compounds, Part X: X-ray Crystal Structures and Absolute Chiralities of Bridged [10]- and [14]-Annulenes', *Monatsh. Chem.*, **1986**, *117*, 255–267.
- [91] W. Neugebauer, T. Clark, P. v. R. Schleyer, 'Regioselektive Metallierung von Aromaten II: Zweitmetallierung von 1-Lithionaphthalin und 9-Lithioanthracen', *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 3283–3292.
- [92] E. Vogel, W. Klug, A. Breuer, '1,6-Methano[10]annulen', *Organic Synthesis*, **1974**, *54*, 11–18.
- [93] H. Klenk, W.-D. Stohrer, F. Effenberger, 'Elektrophile Zweitsubstitution an 1,6-Methano[10]annulen - Reaktivität und Orientierung', *Chem. Ber.*, **1977**, *109*, 777–787.
- [94] E. Vogel, K.-D. Sturm, A. de Farias Dias, J. Lex, H. Schmickler, Fred Wudl, 'syn- und anti-Bishomoperylen', *Angew. Chem.*, **1985**, *97(7)*, 590–592.
- [95] W. Kitching, H. A. Olszowsky, I. Schott, 'Some group IVb derivatives of 1,6-Methano[10]annulene. Synthesis, Substituent effects and reactivity', *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *310*, 269–284.
- [96] F. Effenberger, H. Klenk, 'Zum Mechanismus der Reaktion von 1,6-Methano[10]annulenen mit Elektrophilen', *Chem. Ber.*, **1976**, *109*, 777–787.
- [97] K. Ziegler, H. Colonius, 'Untersuchungen über alkalimetallorganische Verbindungen V: Eine bequeme Synthese einfacher Lithiumalkyle', *Liebigs Ann. Chem.*, **1930**, *479*, 135–149.

- [98] A. Maercker, W. Demuth, 'Nachweis von α',β -Eliminierung und Wittig-Umlagerung neben α,β -Eliminierung bei der Spaltung von Dialkylethern mit Alkyllithium-Verbindungen', *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 1909–1937.
- [99] M. Kreutz, *Diplomarbeit*, Universität-GH Siegen, 1989.
- [100] J. A. Pople, K. G. Untch, 'Induced paramagnetic ring currents', *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88(21), 4811–4815.
- [101] F. Sondheimer, 'The Annulenes', *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 5(3), 81–91.
- [102] F. Baer, H. Kuhn, W. Regel, 'Ringstrom bei cyclischen Polyenen mit alternierenden und ausgeglichenen Bindungsabständen', *Z. Naturforsch.*, **1967**, 22a, 103–112.
- [103] D. Schmalz, *Präparation, Charakterisierung und Berechnung lithierter Moleküle mit C₁₀-Perimeter und NMR-spektroskopische Untersuchungen von AA'XX'-Systemen*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, Siegen, 1989.
- [104] D. G. Davis, A. Bax, 'Simplification of ¹H NMR Spectra by Selective Excitation of Experimental Subspectra', *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7197.
- [105] S. Subramanian, A. Bax, 'Generation of Pure Phase NMR Subspectra for Measurement of Homonuclear Coupling Constants', *J. Magn. Reson.*, **1987**, 71, 325.
- [106] H. Kessler, U. Anders, G. Gemmecker, S. Steuernagel, 'Improvement of NMR Experiments by Employing Semi-Selective Half-Gaussian Shaped Pulses', *J. Magn. Reson.*, **1989**, 85, 1–14.
- [107] D. Schmalz, H. Günther, '1,6-Methano[10]annulen-Dianion, ein paratropes 12 π -Elektronen-Dianion mit C₁₀-Perimeter', *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1754–1755.
- [108] R. Benken, *NMR-spektroskopische und präparative Untersuchungen zur Reduktion von benzoiden Aromaten mit Alkalimetallen*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, 1989.
- [109] M. Iyoda, K. Sato, M. Oda, 'Nickel-catalyzed coupling of Bromides of 1,6-Methano[10]annulene and Azulene. A facile synthesis of biannulene and bi-, tri-, ter-, quater- and polyazulenes', *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26(32), 3829–3832.

- [110] M. Kreutz, *Halogen-Metall-Austausch bei Bromnaphthalinen: Synthese, Struktur und Reaktionsweise mono- und polyolithierter Naphthaline*, Intemann Verlag, 1991.
- [111] H. L. Hsieh, 'Reactions of naphthalene and chloro-substituted naphthalenes with lithium metal', *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *7*, 1–10.
- [112] R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physicochemical View.*, Pitman, London, 1983.
- [113] *Multinuclear NMR*, ed., J. Mason, Plenum Press, New York, 1987.
- [114] R. H. Cox, Jr. H. W. Terry, L. W. Harrison, 'A ^7Li NMR Investigation of the Structure and Ring Currents in Some Aromatic Dianion Systems', *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 4815.
- [115] J. Parker, J. A. Ladd, 'The ^1H and ^7Li magnetic resonance spectra of some aryllithiums', *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *19*, 1–7.
- [116] W. Bauer, T. Clark, P. v. Ragué Schleyer, 'The Mechanism of Directed Second Lithiations: Detection of Short Proton-Lithium Separations by $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY', *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 970–977.
- [117] C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, 'Paramagnetic Solvent Nuclear Magnetic Resonance Shifts in Radical Anion Solutions. Some Cation-Dependent Phenomena in Concentrated Solutions of Aromatic Hydrocarbon Radical Anions and Dianions', *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 153–158.
- [118] M. Micha-Screttas, G. A. Heropoulos, B. R. Steele, 'Evidence of a concentration dependent $^{6(7)}\text{Li}$ NMR contact shift in tetrahydrofuran solutions of lithium naphthalene radical anion and the effect of added $^{6(7)}\text{LiCl}$ ', *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1999**, *2*, 1443–1446.
- [119] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- [120] R. Benken, H. Günther, ' ^1H - and ^{13}C -NMR-Study of the Dilithium Naphthalene and its TMEDA Complex', *Helv. Chim. Acta*, **1988**, *71*, 694–702.

- [121] J. Hong, G. S. Harbison, 'Magic-Angle-Spinning Sideband Elimination By Temporary Interruption Of The Chemical Shift', *J. Magn. Reson.*, **1993**, *105 Series A(2)*, 128–136.
- [122] A. J. Birch, 'Reduction by dissolving metals, Part I', *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, *II*, 430.
- [123] Bruker Analytische Messtechnik, Rheinstetten, *XWinNMR 3.0 Beta*, 2000.
- [124] M. H. Levitt, R. Freeman, T. Frenkiel, 'Broadband Heteronuclear Decoupling', *J. Magn. Reson.*, **1982**, *47*, 328–330.
- [125] A. J. Shaka, P. B. Barker, R. Freeman, 'Computer-Optimized Decoupling Scheme for Wideband Applications and Low-Level operation', *J. Magn. Reson.*, **1985**, *64*, 547–552.
- [126] A. L. van Geet, 'Calibration of the Methanol and Glycol Nuclear Magnetic Resonance Thermometers with a Static Thermistor Probe', *Anal. Chem.*, **1968**, *40*, 2227–2229.
- [127] A. L. van Geet, 'Calibration of Methanol Nuclear Magnetic Resonance Thermometer at Low Temperature', *Anal. Chem.*, **1970**, *42*, 679–680.
- [128] W. H. Sikorski, A. W. Sanders, H. J. Reich, 'Tris(trimethylsilyl)methane as an internal ^{13}C NMR chemical shift thermometer', *Magn. Reson. Chem.*, **1998**, *36*, 118–124.
- [129] G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard, *^{15}N -NMR-Spectroscopy*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- [130] Bruker-Franzen Analytik GmbH, Rheinstetten, *WinNMR Version 930630*, 1995.
- [131] C. Cobas, J. Cruces, J. Sardina, *MestRe-C 2.2*, Departamento de Química Orgánica, Universidade de Santiago de Compostela, 2000.
- [132] A. Sebald, in *NMR Basic Principles and Progress*, eds., P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig, volume 31, 91, Springer Verlag, Berlin, (1994).
- [133] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, Wiley, Weinheim, 1999.

- [134] F. C. Ridell, R. A. Spark, G. V. Günther, 'Measurement of Temperature in ^{13}C CP/MAS NMR', *Magn. Reson. Chem.*, **1996**, *34*, 824–828.
- [135] Bruker Analytische Messtechnik GmbH, *DISMSL, Version 911101.1*.
- [136] A. D. Bain, G. J. Duns, 'A unified approach to dynamic NMR based on a physical interpretation of the transition probability', *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 819–824.
- [137] A. D. Bain, G. J. Duns, 'A New Approach to the Calculation of NMR Lineshapes of Exchanging Systems', *J. Magn. Reson.*, **1995**, *A 112*, 258–260.
- [138] Autorenkollektiv, *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, 1996.
- [139] M. Hartung, *Eine Festkörper-NMR-Studie zur Kernquadrupolwechselwirkung der natürlichen Isotope des Lithiums*, Tectum Verlag, Marburg, 1998.
- [140] H. Grondey, R. Benn. Privatmitteilung.
- [141] M. Theis, *Synthese und Reaktionen isocentrisch polyolithierter Kohlenwasserstoffe*, Dissertation, Universität-GH Siegen, 1985.
- [142] O. Eppers, *Neue NMR-Verfahren zur Strukturaufklärung von Organolithium-Verbindungen*, Schäuble-Verlag, Rheinfelden, 1991.
- [143] W. D. Ollis, M. Rey, I. O. Sutherland, 'Base Catalysed Rearrangements involving Ylide Intermediates. Part 15. The Mechanism of the Stevens [1,2] Rearrangement', *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1983**, *1(5)*, 1009–1027.
- [144] G. Cadenas-Pliego, M. de Jesus Rosales-Hoz, R. Contreras, A. Flores-Parra, 'New Chiral Heterocycles: 5-[(R)-(+)-1'-Methylbenzyl]-1,3,5-dithiazine and 3,7-Di-[(R)-(+)-1'-Methylbenzyl]-3,7-diaza-1,5-dithiacyclooctane', *Tetrahedron: Asymmetry*, **1994**, *5(4)*, 633–640.
- [145] I. Angres, H. E. Zieger, 'Configuration Determination of (R)-(+)-1,1,2-Triphenylpropane. Configuration Inversion of (R)-(+)- α -Phenylethyltrimethylammonium Iodide by Benzhydryllithium', *J. Org. Chem.*, **1975**, *40(10)*, 1457–1460.
- [146] E. Vogel, W. A. Böll, 'Substitutionen an 1,6-Methano-cyclodecapentaen', *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 784–785.

- [147] W. M. Jones, R. A. LaBar, U. H. Brinker, P. H. Gebert, 'Generation and Properties of 4,9- and 3,8-Methano[11]annulenylienes', *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6379–6391.
- [148] B. R. D'Arcy, W. Kitching, H. A. Olszowsky, P. R. Wells, 'Substituent Effects in 1,6-Methano[10]annulene: Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of 2- and 3-Substituted Derivatives', *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*(26), 5232–5234.
- [149] M. M. Olmstead, P. P. Power, 'The Isolation and X-ray Structure of Lithium Crown Ether Salts of the Free Carbanions $[\text{CPh}_2]^-$ and $[\text{CPh}_3]^-$ ', *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2174–2175.