

Metallierungsreaktionen

Zur Metallierung von Benzol und Toluol durch die Schlosser-Base: ein superbasischer Li_2K_4 -Cluster unter Beteiligung von PhK, PhLi und $t\text{BuOLi}$ **

Christian Unkelbach, Donal F. O'Shea und Carsten Strohmann*

Abstract: Die Metallierung von Benzol durch die Schlosser-Base ($n\text{BuLi}/t\text{BuOK}$) läuft in THF glatt bei niedrigen Temperaturen unter Bildung eines diskreten, gemischtmetallischen Li_2K_4 -Clusters ab, der neben *tert*-Butoxid auch Phenylanionen enthält (siehe Bild). Das Aggregat selbst weist mit der Metallierung von Toluol superbasische Reaktivität auf. Das auf diesem Weg erhaltene Benzylanion zeigt π -Wechselwirkungen zum Kaliumgegenion, unter Bildung eines 2D-Koordinationspolymers.

Die Kombination von Lithiumalkylen mit Kalium-*tert*-butanolat hat sich seit der Entdeckung und erstmaligen Untersuchung durch Schlosser^[1] und Lochmann^[2] zu einem Standardwerkzeug in der organometallischen und organischen Synthesechemie entwickelt. Die synergistischen Metallierungseigenschaften der sich hieraus ergebenden LICKOR-Systeme haben die Deprotonierung und anschließende Funktionalisierung einer breiten Palette von Substraten erheblich erleichtert.^[3] Das Metallierungspotenzial der LICKOR-Base hat eine Vielzahl präparativer und struktureller Untersuchungen auf dem Gebiet der synergistischen Mehrkomponenten-Deprotonierungsreagentien nach sich gezogen.^[4]

Die effiziente Metallierung von Benzol und Toluol illustriert eindrucksvoll das Potenzial dieser Basenmischung.^[5] Trotz des Synthesepotenzials dieser und verwandter Reaktionen existieren nur wenige Strukturen von Spezies, die Reaktionen mit der klassischen Schlosser-Base „ $n\text{BuLi}/t\text{BuOK}$ “ entstammen.^[6] Die Charakterisierung von Spezies, die für superbasisches Verhalten verantwortlich sind, bleibt deshalb ein wichtiges Ziel aktueller Untersuchungen.^[7]

Die Handhabung von $n\text{BuLi}/t\text{BuOK}$ in THF erlaubt die homogene Reaktionsführung mit hoher Chemo-selektivität, im Gegensatz zu aliphatischen Lösungsmitteln, in denen die Mischung eine schlechte Löslichkeit aufweist.^[2] Im Anschluss an unsere Studien zur Metallierung funktionalisierter Arene

mit der Schlosser-Base^[8] und gemischten Li/K-Amiden^[9] untersuchten wir die Deprotonierung der unsubstituierten Arene Benzol und Toluol durch die bimetallische Superbase.

Wird $n\text{BuLi}/t\text{BuOK}$ in THF bei -78°C mit einem Überschuss Benzol versetzt, so resultiert eine orangefarbene Lösung selbst bei tiefen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten. Nach Einengen der Lösung bei höchstens -40°C und anschließender Aufbewahrung bei -78°C wird Verbindung **1** in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten. Das Aggregat kristallisiert aus THF/Benzol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des Aggregats und ein halbes Molekül kokristallisiertes Benzol; das Aggregat weist also eine C_2 -Drehachse entlang der Bindung C1-O1 auf (Abbildung 1).

Erfreulicherweise zeigte sich, dass das Aggregat **1** mit der Zusammensetzung $[(\text{PhK})_4(\text{PhLi})(t\text{BuOLi})(\text{THF})_6(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ jede der Superbasen-Komponenten enthält. Das zentrale Element stellt eine Phenyllithium/Lithium-*tert*-butanolat-Einheit dar. Die Lithiumzentren, der Butanolat-Sauerstoff und der carbanionische Kohlenstoff der Phenylgruppe span-

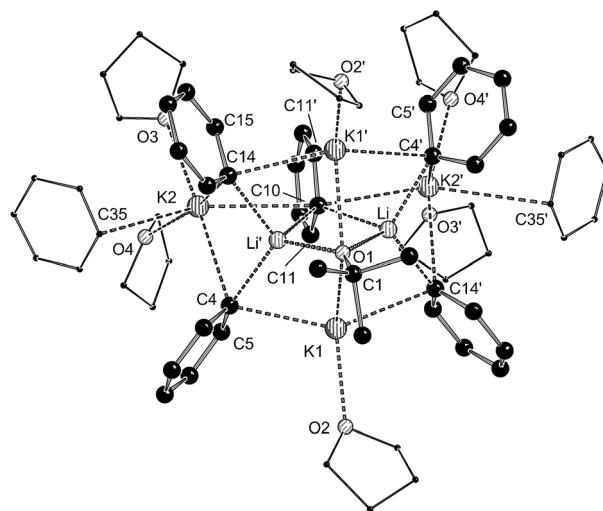


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[(\text{PhK})_4(\text{PhLi})(t\text{BuOLi})(\text{THF})_6(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ (**1**) (Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen; nur kürzeste C-K-Abstände für jede Phenyleinheit abgebildet; Symmetrieoperation: $-x+1, y, -z+1/2$). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): C1-K1' 3.485(4), C4-Li1' 2.274(8), C4-K1 2.867(5), C4-K2 3.030(4), C10-Li1 2.494(8), C10-K1 3.442(4), C10-K2 3.145(2), C11-K2' 3.353(5), C14-Li1 2.268(7), C14-K2 3.092(4), C15-K2' 3.229(4), K1-O1 2.731(2), K1-O2 2.625(6), K2-O4 2.729(3), K2-O3 2.722(4), Li1-O1 1.950(7), Li'-C4-K1 69.9(2), Li'-C4-K2 68.4(3), K1-C4-K2 114.2(2), Li'-C10-Li 73.3(3), Li-C10-K2 138.0(2), Li-C10-K2' 64.7(2).

[*] Dr. C. Unkelbach, Prof. Dr. C. Strohmann
Anorganische Chemie, Technische Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund (Deutschland)
E-Mail: mail@carsten-strohmann.de

Prof. Dr. D. F. O'Shea
Department of Pharmaceutical and Medicinal Chemistry
Royal College of Surgeons in Ireland
123 St. Stephen's Green, Dublin 2 (Irland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der European Research Area für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306884> zu finden.

nen einen viergliedrigen Ring mit deutlich verlängerten C-Li-Bindungen von 2.494(8) Å auf.^[10] Das zentrale Motiv ist von einem verzerrten achthgliedrigen Ring aus den vier Phenylkaliumeinheiten umgeben. Die vier Phenylgruppen nehmen in Bezug auf die Li₂-Kante eine verdrehte Anordnung ein, bei der jeweils zwei *ipso*-Kohlenstoffe auf jedes der beiden Lithiumzentren zeigen.^[11] Die Kaliumzentren ordnen sich zwischen den vier äußeren Phenylgruppen an: Zwei weisen Kontakte zum Alkoxid-Sauerstoff auf [K1-O1 2.731(2) Å],^[12] während die beiden andere sich den *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffen der inneren Phenylgruppe annähern. [C10-K2 3.145(2) Å, C11-K2 3.250 Å, C11-K2' 3.353(5) Å]. Die ersten Kaliumzentren sind von einem zusätzlichen THF-Molekül, die beiden anderen durch zwei THF- sowie ein zusätzliches Benzolmolekül im η¹-Koordinationsmodus umgeben. Die Li₂-Einheit dient also als Kern des Aggregats, auf die die „harten“ Anionen – das Alkoxid und die Phenyleinheiten – zeigen. Die Kaliumzentren spannen durch ihre näherungsweise senkrechte Anordnung zu den Phenyleinheiten einen Achtring auf. Als weiches Kation wechselwirkt Kalium eher mit den π-Elektronen (überhalb bzw. unterhalb der Aromatenebene); im Gegensatz dazu bevorzugt das kleinere und härtere Lithium gerichtete Wechselwirkungen mit dem lokalisierten Carbanion. Nach unserem Wissen ist **1** das erste Beispiel für ein bimetallisches Aggregat, das alle Bestandteile der LICKOR-Base mit einem einfachen metallierten Kohlenwasserstoff-Substrat enthält. Somit schließt Aggregat **1** die Lücke zwischen bekannten klassischen, monometallischen Organokalium-Strukturen^[13] und verwandten bimetallischen Aggregaten, die im Allgemeinen im Rahmen von Alkali-metall-vermittelten Metallierungen oder bimetallischen at-Complexen erhalten werden.^[14]

Die Substratabhängigkeit von bimetallischen K/Li-Metallierungen kann am Beispiel der benzyllischen Deprotonierung von Toluol durch die Schlosser-Base unter identischen Bedingungen verdeutlicht werden. Wird eine Lösung von *n*BuLi/*t*BuOK in THF bei –78 °C mit einem Überschuss Toluol versetzt, so verfärbt sich die Lösung sofort intensiv orange, ein Zeichen für das Einsetzen der Metallierung in benzyllischer Position.^[15] Nach Einengen der Lösung und Aufbewahrung bei –78 °C werden orangefarbene Kristalle des Benzylkaliumsolvats **2** erhalten (Abbildung 2).

Verbindung **2** kristallisiert aus THF/Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbam*. Im Gegensatz zum gemischt-metallischen Aggregat **1** weist sie die formelle Zusammensetzung [(BnK)₃(THF)₄]_∞ auf, wobei die asymmetrische Einheit das Fragment [(BnK)_{1.5}(THF)₂] enthält. Es bildet eine polymere 2D-Struktur aus, die zwei unterschiedliche Benzyl-Einheiten und vier unterschiedliche Kalium-Koordinationsumgebungen enthält: Die Benzyleinheit C8-C12 bindet an zwei Kationen (K1 und K2) in einer C_s-symmetrischen Umgebung (Spiegelebene K1-C8-C12-K2). K1 liegt „über“ der Aromatenebene mit einem kurzen Kontakt zum benzyllischen sowie einem etwas längeren Kontakt zum *ipso*-Kohlenstoff (C8-K1 3.068 Å; C9-K1 3.153 Å). K2 liegt „unter“ der Aromatenebene mit einer η⁶-Koordinierung durch die Phenyleinheit, die etwas zum *para*-Kohlenstoff verschoben ist (C9-K2 3.288 Å, C12-K2 3.102 Å). Die zweite Benzyleinheit C1-C7 weist Kontakte zu drei unterschiedli-

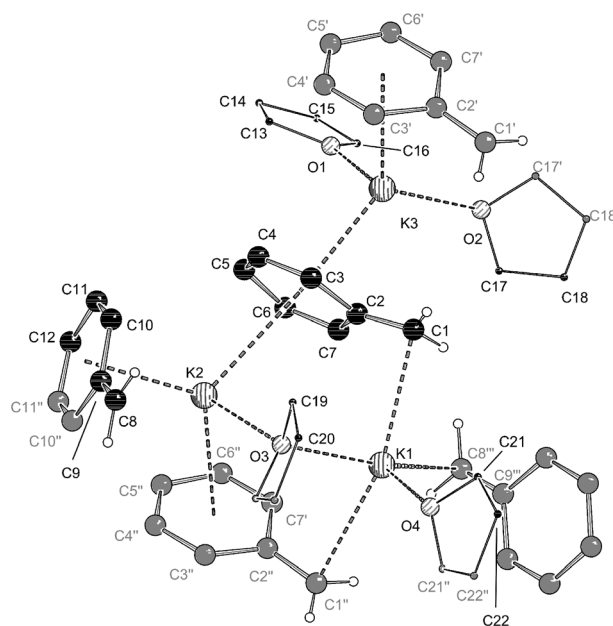


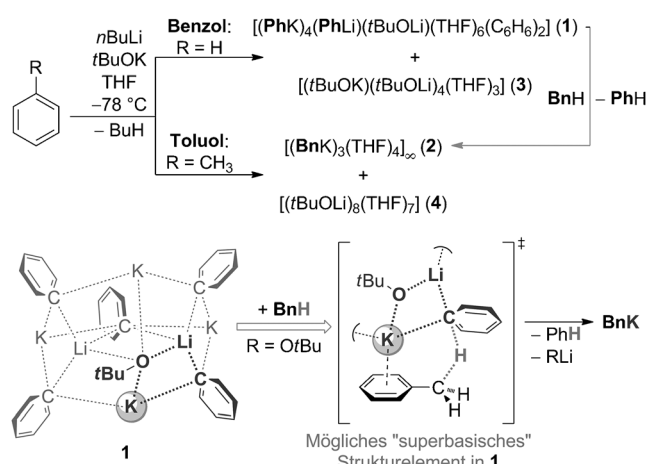
Abbildung 2. Molekülstruktur von [(BnK)₃(THF)₄]_∞ (**2**) (einige Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen). Die grauen Kohlenstoffatome sind symmetrieäquivalente Positionen, die die Koordinationsumgebungen der Kaliumzentren wiedergeben (Symmetrieoperationen: #1': *x*, *y*, –*z* + 1; #2': *x*, *y*, –*z* + 2; #3': *x* + 1/2, –*y* + 3/2, –*z* + 2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–C2 1.367(5), C1–K1 3.014(4), C1–K3 3.515(5), C2–K3 2.965(3), C2–K1 3.294(3), C3–K3 3.048(3), C3–K2 3.485(3), C4–K2 3.205(3), C7–K1 3.383(4), C7–K2 3.469(3), C8–K1' 3.068(5), C8–C9 1.367(7), C9–K1' 3.153(4), C9–K2 3.288(4), K2–C6'' 3.191(3), K2–C4'' 3.205(3), K2–C10'' 3.221(3), K3–O1 2.629(4), K3–O2 2.696(4), K3–C2''' 2.965(3), K3–C3''' 3.048(3), K3–C7''' 3.185(3), K3–C4''' 3.270(3), K3–C6''' 3.400(3).

chen Kaliumzentren auf, wobei K1 und K2 auf einer und K3 auf der anderen Seite des Aromaten liegen: K1 wird η³-artig durch einen *ortho*-, den *ipso*- und den benzyllischen Kohlenstoff koordiniert, während K2 eine η⁵-Koordinierung durch die *ortho*-, *meta*- und den *para*-Kohlenstoff erfährt (C5–K3 3.083 Å, C7–K3 3.485 Å). Auf der anderen Seite des Aromaten wird K3 durch alle sechs Phenylkohlenstoffe η⁶-koordiniert, wobei eine leichte Verschiebung zum *ipso*-Kohlenstoff vorliegt (C2–K3 2.965 Å, C5–K3 3.441 Å).^[9] Ein THF-Solvens überbrückt zwischen K1 und K2, wobei K1 von einem weiteren THF koordiniert wird. K3 wird durch zwei weitere THF-Moleküle koordiniert. Die Anordnung der drei Kaliumzentren um die Benzyleinheit C1-C7 hat eine Verzerrung ihrer Planarität zur Folge: Mit 0.143 Å ragt Benzylkohlenstoff C1 deutlich aus der Ebene des Phenylrings C2-C7 heraus.^[16] Quantenchemische Modellrechnungen bestätigen diese Verzerrung eines Benzylanions, das in Analogie zur Struktur in **2** unsymmetrisch zwischen drei Kaliumzentren eingebettet ist. Trotz der Deformation sind die C–C-Bindungslängen im Bereich derer, die für die andere Benzyleinheit C8-C12 oder in bekannten monomeren Benzylkaliumstrukturen gefunden werden.^[17] Mit nur 1.367 Å ist die Bindung zwischen Benzyl- und *ipso*-Kohlenstoff (C1–C2 bzw. C8–C9) unter den kürzesten bekannten für Benzylmetall-Strukturen, was die Vermutung stützt, dass eine substantiell über den Phenylring delokalisierte Ladung des Carbanions in Aggregat **2** vorliegt. Dies

spiegelt sich ebenfalls in den planarisierten carbanionischen Einheiten um C1 und C8 wider ($\Sigma^\circ_{(C1)} = 357.6^\circ$, $\Sigma^\circ_{(C8)} = 360.0^\circ$). Im Lösungs-NMR-Spektrum zeigt sich ein einzelnes Signalset für die Benzyleinheit in **2**, was auf die Aufhebung der asymmetrischen Umgebung in Lösung hindeutet, die im Kristall vorliegt. Die NMR-Verschiebungen für **2** in Lösung sind im typischen Bereich für ein hoch delokalisiertes Benzylanion, das im η^6 -Modus an ein Kalium-Gegenion koordiniert.^[17]

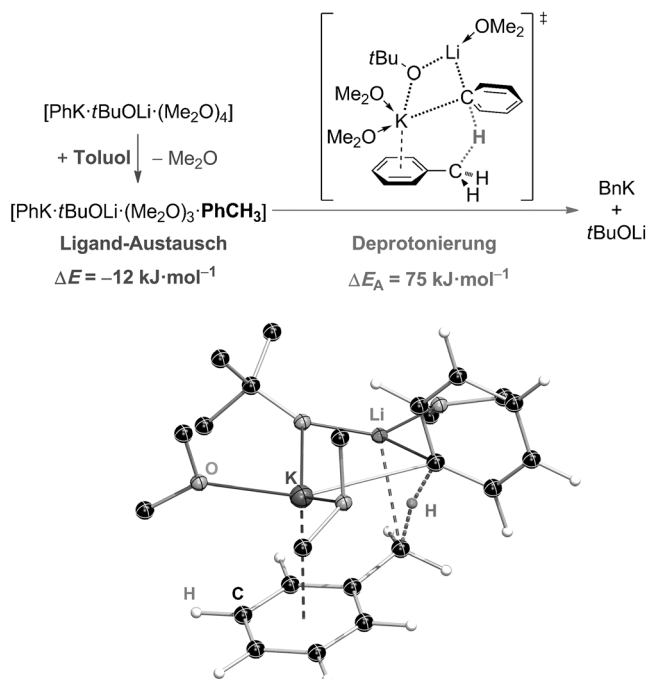
Die Struktur von **1** wirft die Frage auf, wie nahe es dem „klassischen“ *n*-Butyl-LICKOR-System kommt, das in erster Linie an ihrer Erzeugung beteiligt war? Kann **1** in der Praxis selbst als Superbase wirken? Da zu erwarten war, dass die Schlosser-Base zunächst PhK bildet,^[3] muss anscheinend ein zumindest teilweiser Metall-Metall-Austausch von PhK zu PhLi nach der Metallierung ablaufen, um die Bildung des stabilen Aggregats **1** zu ermöglichen. Da es alle Bestandteile einer LICKOR-Base (Organyl/Li/K/O*t*Bu) enthält, scheint Aggregat **1** selbst prädestiniert zu sein, als Superbase zu wirken. Als Konsequenz wurde der superbasische Charakter von **1** anhand der Fähigkeit untersucht, Toluol zu deprotonieren. Erfreulicherweise konnten wir beobachten, dass die Zugabe von Toluol zu kristallinem **1** die Bildung von Benzylkalium nach Aufwärmen der Reaktionsmischung auf -40°C zur Folge hatte. Dies zeigt in der Tat, dass Aggregat **1** selbst als „Superbase“ wirken kann und zur lateralen Metallierung von Toluol bei niedrigen Temperaturen befähigt ist (Abbildung 1).

Die Struktur des bimetalischen Clusters **1** weist eine Reihe von Li-C-K-O-Vierringen auf (Schema 1). In der Literatur wurden diese „unsymmetrischen Aggregate“ häufig mit der gesteigerten Reaktivität der LICKOR-Base in Verbindung gebracht, die sie gegenüber monometallischen Alkaliorganylbasen auszeichnet. Darüber hinaus wäre der äußere Organokaliumring für Metallierungsreaktionen besser zugänglich als der innere Organolithiumkern des Ag-



Schema 1. Oben: Synthese von **1** und **2** ausgehend von LICKOR und einfachen Arenen sowie das superbasische Verhalten von **1** gegenüber Toluol unter Bildung von **2**. Unten: Vereinfachtes Strukturmotiv von Aggregat **1** (koordinierende THF- und Benzol-Moleküle weggelassen) und möglicher (vereinfachter) Übergangszustand für die Deprotonierung von Toluol.

gregats **1**: Die Kaliumzentren tragen jeweils labile THF- oder η^1 -gebundene Benzolliganden, die leicht durch koordinierende Substrate ersetzt werden könnten. Die resultierende räumliche Nähe würde eine nachfolgende Deprotonierung begünstigen. Ein möglicher vereinfachter Übergangszustand für die Deprotonierung von Toluol durch ein bimetalliches Fragment aus PhK und *t*BuOLi ist in Schema 2 abgebildet.



Schema 2. Modell für die Deprotonierung von Toluol durch **1**. Oben: Energien für den Ligand/Substrat-Austausch und den anschließenden Metallierungsschritt im Modellsystem. Unten: Geometrie des zugehörigen Übergangszustands [M052X/6-31 + G(d)].

Die errechnete Barriere für die benzyliche Metallierung beträgt 75 kJ mol^{-1} und ist sogar noch niedriger, wenn der vorgeschaltete Ligandenaustausch in der Kalium-Koordinationsphäre berücksichtigt wird. Die Berechnungen zeigen, dass der Austausch eines η^1 -koordinierenden Me_2O -Donors gegen das Toluol-Substrat um ca. 9 kJ mol^{-1} begünstigt ist, was die Barriere für die Metallierung weiter senkt. Dies deckt sich mit den experimentellen Befunden einer Metallierung bei ca. -40°C wie oben beschrieben.

Aufbauend auf der Strukturaufklärung der metallorganischen Komponenten in der THF-Reaktionsmischung untersuchten wir den Verbleib der überschüssigen Alkoxide. Nach weiterem Einengen der Mutterlauge von Reaktionsmischungen der Benzol-Metallierung wurden geringe Mengen farblos Kristalle erhalten, typischerweise nach Aufbewahrung der Lösung bei -78°C für mehrere Tage. Diese konnten als Cluster **3** identifiziert werden (Abbildung 3). Der bimetalliche Alkoxid-Cluster $[(t\text{BuOK})(t\text{BuOLi})_4(\text{THF})_3]$ (**3**) kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem, Raumgruppe *Cc*. Sein Metallgerüst wird durch eine quadratische KLi_4 -Pyramide gebildet. Jede Seite wird von einem *tert*-Butanolat überkappt (μ^3 im Fall der KLi_2 -Dreiecksflächen und μ^4

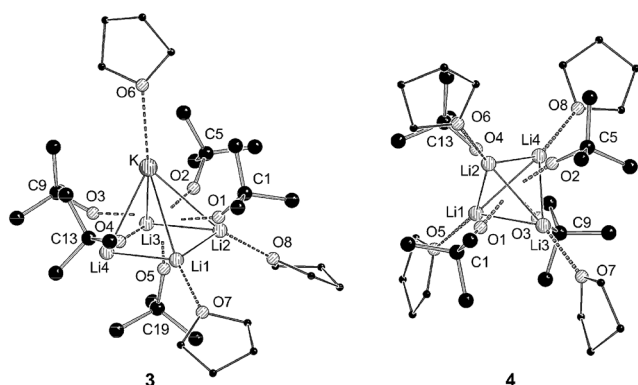


Abbildung 3. Molekülstrukturen der Alkoxidcluster-Nebenprodukte der LICKOR-Metallierung in THF: Links: $[(t\text{BuOK})(t\text{BuOLi})_4(\text{THF})_3]$ (**3**). Rechts: $[(t\text{BuOLi})_4(\text{THF})_4]$ -Untereinheit in **4** (Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen).

im Fall der Li_4 -Grundfläche). Das Kaliumzentrum an der Spitze sowie zwei benachbarte Lithiumzentren werden jeweils durch ein THF-Molekül koordiniert. Ein weiterer Alkoxid-Cluster konnte aus der Mutterlauge von Reaktionsmischungen der Benzylkaliumverbindung **2** charakterisiert werden: In diesem Fall wurden farblose Kristalle des Lithium-*tert*-butanolat-THF-Solvats $[(t\text{BuOLi})_8(\text{THF})_7]$ (**4**) erhalten. Die monometallische Alkoxidverbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei tetramere Einheiten von Lithium-*tert*-butanolat. Beide weisen eine Heterocuban-Struktur auf, bei der Li_3 -Flächen jeweils von *tert*-Butanolat-Gruppen überkappt werden. Werden bei der ersten Einheit jedes der vier Lithiumzentren von einem weiteren THF-Molekül koordiniert, so werden in der zweiten Einheit nur drei Lithiumzentren THF-koordiniert und das verbleibende Lithium ist frei von Solvens. Es ist bemerkenswert, dass das bimetallische Aggregat **1** zur Bildung des bimetallischen Nebenprodukts **3** führt, während das monometallische **2** in der Isolierung des monometallischen Clusters **4** resultiert.

Zusammenfassend konnten wir die Struktur der metallierten Zwischenstufen bei der Deprotonierung von Benzol und Toluol durch die LICKOR-Base $n\text{BuLi}/t\text{BuOK}$ in THF aufklären, darüber hinaus ebenfalls die Struktur der jeweiligen Alkoxid-Cluster-Nebenprodukte. Die Art der deprotonierten Substrate gibt die Strukturbildung vor und ist entscheidend dafür, wie die Bausteine „verbrauchter“ LICKOR-Mischungen – carbanionische Einheiten des metallierten Substrats, Alkoxid, Lithium- und Kaliumgegenionen – interagieren. Die Metallierung von Benzol hat ein vergleichsweise „hartes“ Phenylanion zur Folge, dass unter Einbezug von Alkoxid-Anteilen das bimetallische Aggregat **1** gebildet wird. Dieses wirkt selbst als Superbase, da es effizient Toluol deprotoniert. Im Vergleich dazu verbindet sich das weiche, delokalisierte Benzylanion bevorzugt mit Kalium als Gegenion, was in der Bildung des monometallischen, polymeren Organokalium-Aggregat **2** resultiert. In einem bimetallischen, molekularen Aggregat vom Typ **1** dienen die harten Lithiumkationen als „Ankerpunkt“, indem sie als Ziel für die gerichteten Wechselwirkungen der Anionen dienen, was die

Größe des Aggregats begrenzt und im Gegensatz zu ausgedehnten polymeren Aggregaten die Löslichkeit erhöht. Aufbauend dazu macht die Anwesenheit der weicheren Kaliumkationen die leichte Vorkoordination von Substraten mit π -Elektronen möglich. Somit dient das bimetallische Aggregat **1** als Modell für die Vorkoordination von Toluol an die Schlosser-Base und die darauf folgende, synergistische Metallierung durch die superbasische Untereinheit.

Eingegangen am 6. August 2013

Online veröffentlicht am 24. November 2013

Stichwörter: Alkalimetalle · Carbanionen · Heterometallische Komplexe · Superbasen-Metallierung

- [1] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 9–16.
- [2] L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 7, 257–262.
- [3] a) M. Schlosser, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 380–398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 376–393; b) L. Lochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1115–1126; c) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1627–1634.
- [4] a) M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 334–336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 308–309; b) S. A. Sulway, R. Girshfeld, S. A. Solomon, C. A. Muryn, J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, R. A. Layfield, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4157–4167.
- [5] M. Schlosser, J. H. Choi, S. Takagishi, *Tetrahedron* **1990**, 46, 5633–5648.
- [6] a) S. Harder, A. Streitwieser, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1108–1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1066–1068; b) A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3345–3347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3245–3247; c) E. Masson, M. Schlosser, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1923–1925; d) X. Wei, Q. Dong, H. Tong, J. Chao, D. Liu, M. F. Lappert, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4040–4042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3976–3978.
- [7] a) P. Caubère, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2317–2334; b) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3876–3899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3802–3824; c) R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 743–755.
- [8] a) C. Unkelbach, H. S. Rosenbaum, C. Strohmman, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10612–10614; b) P. Fleming, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1698–1701.
- [9] C. Strohmman, S. Dilsky, K. Strohmfeldt, *Organometallics* **2006**, 25, 41–44.
- [10] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1430–1433.
- [11] a) W. Clegg, A. M. Drummond, S. T. Liddle, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1999**, 1569–1570; b) P. G. Williard, G. J. MacEvan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7671–7672.
- [12] a) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501–1523; b) H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Organometallics* **2006**, 25, 2696–2699.
- [13] a) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, G. M. Robertson, S. D. Robertson, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8525–8528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8375–8378; b) C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, I. Peckermann, T. P. Hanusa, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 811–821.
- [14] Für die *ortho*- und *meta*-Metallierung von Toluol durch bimetallische Basen, siehe: a) D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 231–233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 131–133; b) P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Ken-

- nedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, C. Talmard, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3525–3528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3459–3462.
- [15] Ein ähnliches „Abknicken“ aufgrund von Pauli-Abstoßung ist von den „höheren Homologen“, phenylsubstituierten Lithiosilanen, bekannt: C. Strohmman, C. Däschlein, *Chem. Commun.* **2008**, 2791–2793. Einzelheiten zu den quantenchemischen Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [16] M. G. Davidson, D. Garcia-Vivo, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3364–3369.
- [17] V. H. Gessner, S. G. Koller, C. Strohmman, A.-M. L. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2996–3004.
-