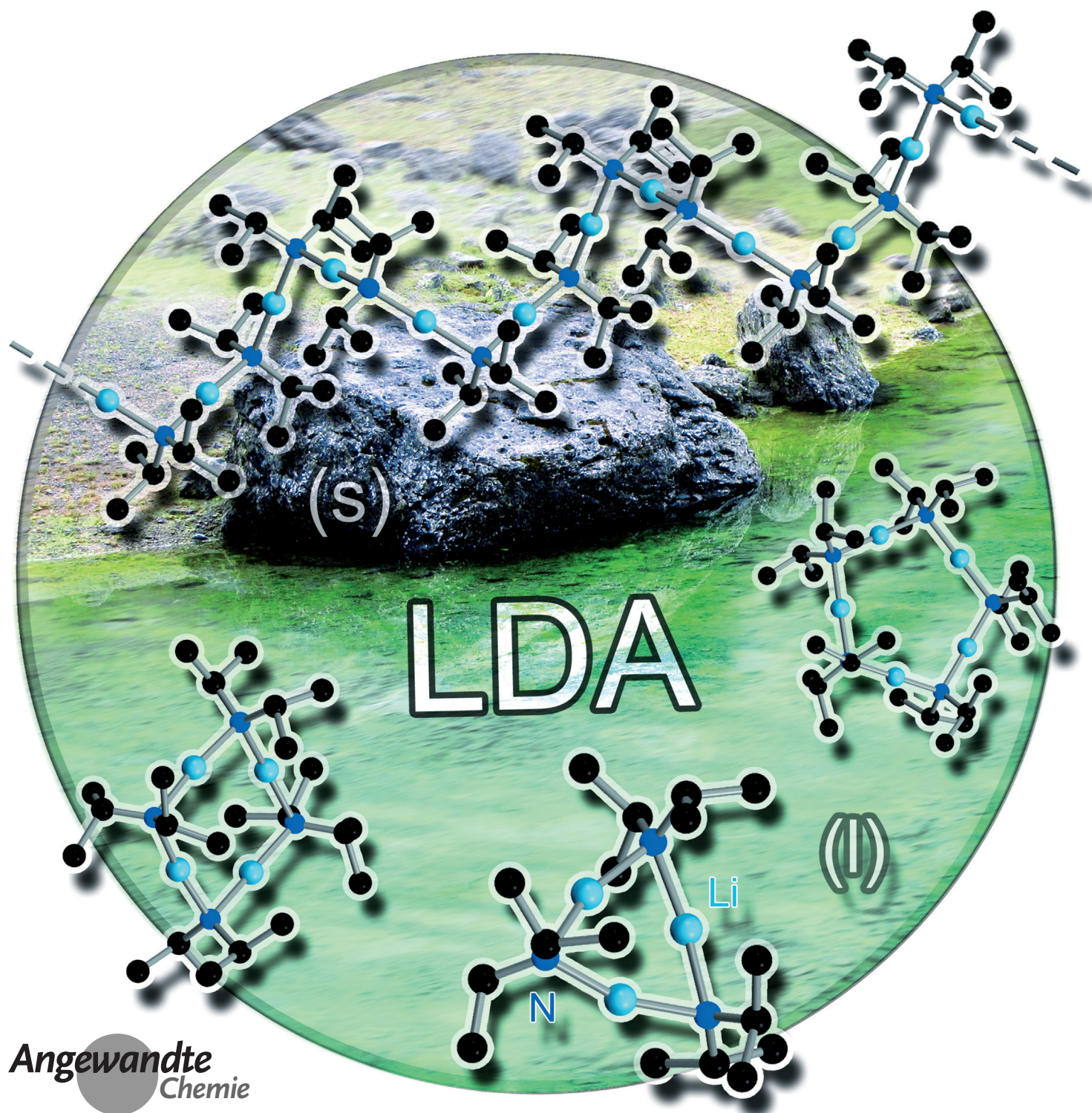


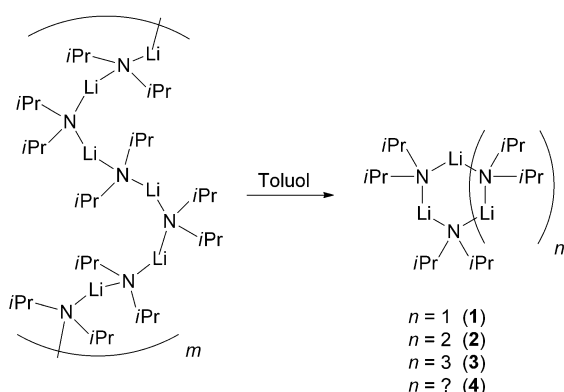
Aufklärung der donorbasenfreien Aggregation von Lithiumdiisopropylamid in Kohlenwasserstoffen mithilfe einer DOSY-Methode**

Roman Neufeld, Michael John und Dietmar Stalke*



Abstract: Lithiumdiisopropylamid (LDA) ist ein überaus wichtiges Reagens und nimmt vor allem in der organischen Synthesechemie eine Schlüsselrolle bei einer Vielzahl von Deprotonierungsreaktionen ein. Trotzdem ist seine Aggregation, und damit die Gestalt der reaktiven Spezies in nichtdonierenden Lösungsmitteln, bislang noch ungeklärt. Hier lösen wir dieses Problem durch eine neu entwickelte DOSY-NMR-Methode. Sie beruht auf externen Kalibrierungskurven mit normalisierten Diffusionskoeffizienten und ist vielfältig einsetzbar.

O bwohl Lithiumdiisopropylamid (LDA, Schema 1) eine der am häufigsten genutzten und am weitesten verbreiteten nichtnukleophilen Brønsted-Basen ist,^[1] wurde seine donorbasenfreie Festkörperstruktur erst im Jahre 1991 aufgeklärt.^[2] Diese besteht aus einer unendlich langen helikalen Kette mit vier LDA-Einheiten pro Gangeinheit.^[3] In donierenden Lö-



Schema 1. LDA im Festkörper und in Toluol.

sungsmitteln existiert LDA ausschließlich als zweifach solvatisiertes Dimer. Insbesondere diese Eigenschaft macht LDA zu einem idealen Modellmolekül, um die Reaktivität von Lithiumbasen in der organischen Chemie^[4] genauer zu untersuchen. Deshalb ist LDA eines der am besten untersuchten Lithiumamide überhaupt.^[5] Collum et al. lieferten tiefe Einblicke in LDA-vermittelte Reaktionsmechanismen, Reaktionskinetik in Lösung, Struktur-Reaktions-Beziehungen, Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten.^[6] Dennoch blieb die Struktur in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln auch weiterhin ungeklärt. 1991 untersuchten Kim und Collum et al. isotonenmarkiertes [⁶Li]LDA und [⁶Li,¹⁵N]LDA in Hexan mittels ⁶Li- und ¹⁵N-NMR-Spektroskopie.^[6b] Dabei beobachteten sie eine Mischung aus drei Hauptkomponenten, die sich aus cyclischen Oligomeren zusammensetzte. Sie schlugen vor, dass es sich bei diesen Oligomeren um Dimere,

Trimere und höhere Oligomere handele. Allerdings waren sie nicht in der Lage, diese Beobachtungen zu quantifizieren, da „eine starke Überlagerung [der Signale] den Aufwand einer detaillierten Studie nicht rechtfertigt.“^[6b] Aus dem Grund wurden diese Oligomere nicht weiter charakterisiert.

NMR-Experimente mit Isotopenmarkierung, Massenspektrometrie aber auch diffusionsgeordnete NMR-Spektroskopie (DOSY)^[7] gewinnen zunehmend an Relevanz, wenn es darum geht, Spezies in Lösung zu identifizieren.^[8] Das DOSY-Experiment trennt NMR-Signale verschiedener Spezies entsprechend ihrer Diffusionskoeffizienten auf.^[9] Deshalb bezeichnete ein Polymerchemiker diese Methode als „Chromatographie durch NMR“.^[10] Allerdings besteht keine einfache Relation zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Molekulargewicht (MW). Es wurde eine Vielzahl empirischer Methoden vorgeschlagen, die den Diffusionskoeffizienten mit dem MW in Beziehung setzen sollten.^[11] Das empirisch abgeleitete Potenzgesetz^[12] [Gleichung (1)], das

$$D = K \cdot MW^a \quad (1)$$

das Molekulargewicht und den Diffusionskoeffizient korreliert, stellt sich als besonders effektiv heraus.

Gleichung (1) beschränkt sich allerdings auf eine bestimmte Klasse von Verbindungen.^[13] Insbesondere Polymerchemiker machen sich das Potenzgesetz zunutze, um die Molekulargewichtsverteilung von globulären Proteinen,^[13] Oligosacchariden,^[14] Polyethylenoxiden^[15] und denaturierten Peptiden^[16] in verschiedenen Lösungsmitteln abzuschätzen. Vor kurzem haben wir eine NMR-Methode vorgestellt, die auf dem Potenzgesetz und einer externen Kalibrierungskurve (EKK) aufbaut. Diese EKK ermöglicht für kleine Moleküle eine genaue MW-Bestimmung in Abhängigkeit ihrer Gestalt. Die Methode ist unabhängig von Temperatur, Viskosität und NMR-spezifischen Eigenschaften.^[17] Hier beschreiben wir nun die ¹H-DOSY-NMR-EKK-MW-Bestimmungen des in [D₈]Toluol gelösten LDAs im Temperaturbereich von –75 °C bis +100 °C. Wir zeigen, dass der LDA-Aggregationsgrad stark temperaturabhängig ist und dass in [D₈]Toluol hauptsächlich LDA-Trimere und -Tetramere vorliegen.

LDA löst sich nur schlecht in Toluol, da es im Festkörper als helikales Polymer vorliegt. Die höchsten Konzentrationen, die wir bei Raumtemperatur (RT) beobachten konnten, lagen im Bereich von 7–15 mM. Die ⁷Li-NMR-Spektren dieser verdünnten LDA-Lösungen zeigen bei RT ein breites Signal bei 2.81 ppm.^[18] Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Sätze aus zwei Signalen, die zu den α-CH- (3.12 ppm und 3.01 ppm) und CH₃-Gruppen (1.14 ppm und 1.11 ppm) gehören. Ein zusätzliches α-CH-Signal einer dritten Verbindung ist ebenfalls bei 3.19 ppm sichtbar (Abbildung 1 A). Aufgrund der geringen Signalintensität war eine genaue Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei RT nicht möglich. Allerdings konnten trotz geringer Überlappung die Diffusionskoeffizienten beider Hauptsignale bei 3.12 ppm und 3.01 ppm bestimmt werden.

Die EKK-MW-Bestimmung (Tabelle 1 B) stimmt am besten mit einem Trimer **1** aus Schema 1 (MW_{det} = 318 g mol^{–1}, MW_{err} = 1 %) und einem Tetramer **2** (MW_{det} = 390 g mol^{–1}, MW_{err} = 9 %) überein.^[19] Bei der Methode

[*] M.Sc. R. Neufeld, Dr. M. John, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität
Tammannstrasse 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de

[**] DOSY = diffusionsgeordnete NMR-Spektroskopie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502576> zu finden.

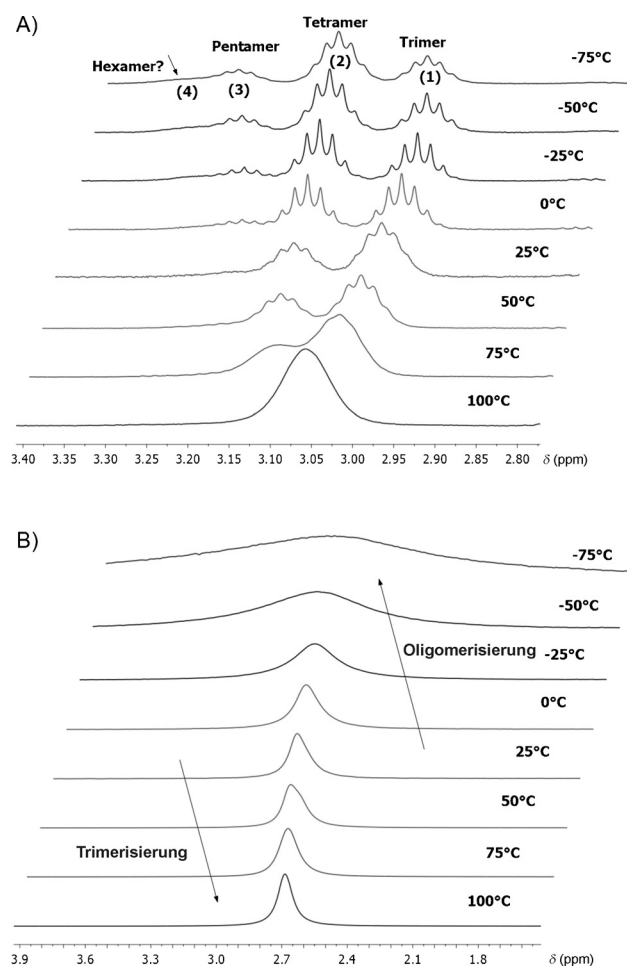


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren (A; α -CH-Signale) und ^7Li -NMR-Spektren (B) von LDA in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei verschiedenen Temperaturen.

werden normalisierte Diffusionskoeffizienten verwendet. Unter Berücksichtigung der Molekülgestalt ist eine genaue MW-Vorhersage mit einem maximalen Fehler von $\pm 9\%$ möglich. Das Hinzufügen mehrerer interner Standards ist dabei nicht mehr notwendig. Stattdessen ist eine interne Referenz ausreichend, die auch das Lösungsmittel sein kann. Wenn das Lösungsmittelsignal nicht zugänglich ist, so stehen 16 weitere interne Referenzen (aliphatische und aromatische) zur Verfügung, um Signalüberlappung zu vermeiden. Dieses Verfahren zur genauen Molekulargewichtsbestimmung ist einfach und robust, da es unabhängig vom NMR-Spektrometer und von Variationen der Temperatur oder der Viskosität ist.^[17] Eine Integration beider Signale bei $+25^\circ\text{C}$ ergibt, dass **1** und **2** in einem Verhältnis von 2:1 koexistieren. Des Weiteren zeigt sich, dass Dimere, so wie sie von Kim

vorgeschlagen wurden, bei keiner Temperatur vorliegen ($\text{MW}_{\text{err}} = -48\%$ und -82%). Wir nehmen an, dass es sich bei der dritten Spezies **3** um ein Aggregat handelt, das größer ist als das Tetramer **2**. Bei -50°C steigt die integrierte Signalintensität von **3** signifikant zu Lasten derjenigen des Trimers **1** an. Eine gute Signaltrennung und eine erhöhte Intensität machten nun eine EKK-MW-Bestimmung möglich. Tabelle 1A zeigt, dass **3** die beste Übereinstimmung mit einem pentameren LDA-Aggregat aufweist (bestimmtes Molekulargewicht $\text{MW}_{\text{det}} = 520 \text{ g mol}^{-1}$, prozentuale Abweichung $\text{MW}_{\text{err}} = 3\%$). Wir waren ebenfalls in der Lage, das MW des in Lösung verbliebenen Diisopropylamins (DA) zu bestimmen ($\text{MW}_{\text{det}} = 100 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{MW}_{\text{err}} = 1\%$). Dieses genaue Resultat belegt, dass DA keine Tendenz zeigt, mit den Oligomeren zu koordinieren. Dieses Resultat ist somit in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen, die ergeben haben, dass DA ein schlechter Ligand für LDA ist.^[3c]

Bei -50°C zeigte sich neben dem Signal für das Pentamer **3** ein weiteres Multipllett, das dem Oligomer **4** zugeordnet wurde. Allerdings war das Signal zu schwach, um eine genaue MW-Bestimmung durchführen zu können. Die weitere Kühlung der Probe führte nicht zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses. Im Gegenteil: Aufgrund der geringen Löslichkeit verlieren die LDA-Signale an Intensität bei Temperaturen unterhalb von -50°C .

Im Jahr 1999 untersuchten Rutherford und Collum Lithiumdiethylamid (LiDEA, das leichte Homologe des LDAs) in THF- und Oxetan-Lösung mittels ^6Li - und ^{15}N -Tiefemperatur-NMR-Spektroskopie.^[20] Demnach bildet LiDEA in reinem THF oder Oxetan eine dimere Struktur aus. Bei geringeren Donorbasenkonzentrationen erscheinen hingegen Oligomere.

Bei niedrigen THF-Konzentrationen (2–10 Äquiv.) bilden sich cyclische Trimer und vierfache Sprossenleiter-Strukturen. Höher aggregierte Leiterstrukturen konnten innerhalb der Löslichkeitsgrenze von LiDEA nicht beobachtet werden. Jedoch wurde bei substöchiometrischen Oxetankonzentrationen ein komplexes Gleichgewicht zwischen cyclischen Dimeren, Trimeren und Leitern aus Tetrameren, Pentameren

Tabelle 1: EKK-MW-Bestimmung der LDA-Spezies **1**, **2** und **3** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei verschiedenen Temperaturen.^[a]

		Dimer (214 g mol ⁻¹)	Trimer (321 g mol ⁻¹)	Tetramer (428 g mol ⁻¹)	Pentamer (536 g mol ⁻¹)	Hexamer (643 g mol ⁻¹)
MW _{det} [g mol ⁻¹]		MW _{err} [%]				
A) -50 °C						
Spezies 1	332	-55	-3	22	38	48
Spezies 2	423	-98	-32	1	21	34
Spezies 3	520	-143	-62	-21	3	19
B) +25 °C						
Spezies 1	318	-48	1	26	41	51
Spezies 2	390	-82	-21	9	27	39
C) +100 °C						
Spezies 1	333	-56	-4	22	38	48

[a] ECC^{TOL}_{DSE} wurde zur Bestimmung des MWs verwendet. Die Genauigkeit dieser Methode liegt im Bereich von $\text{MW}_{\text{err}} \leq \pm 9\%$.^[17] Keine Spezies zeigt eine Übereinstimmung mit dem Dimer ($\text{MW}_{\text{err}} > -48\%$). Die Abweichung wurde gemäß $\text{MW}_{\text{err}} = [1 - \text{MW}_{\text{det}}/\text{MW}] \times 100\%$ berechnet, wobei MW_{det} dem experimentell bestimmten und MW dem berechneten Molekulargewicht entspricht.

und Hexameren beobachtet. Diese Ergebnisse und das Prinzip der Ringstapelung und Leiterbildung von Lithiumamiden („ring-stacking and laddering“)^[21] stützen die Annahme, dass es sich bei dem Oligomer **4** um eine hexamere LDA-Spezies handeln könnte. Das Herunterkühlen der Probe und die damit verbundene Senkung der Entropie verschieben die Position des Oligomergleichgewichts. Während die Tetramerkonzentration ansteigt, nimmt die Konzentration des Trimers stetig ab. Offensichtlich werden die höheren Aggregate durch tiefe Temperaturen stabilisiert. Die Umwandlung des Trimers in die entsprechenden Oligomere spiegelt sich auch im ⁷Li-NMR-Spektrum wider (Abbildung 1 B). Das ⁷Li-Signal verbreitert sich zunehmend mit fallender Temperatur. Dieser Effekt kann einerseits auf die in Relation gesehene schnellere quadrupolare Relaxation, aber auch auf die Zunahme oligomerer Strukturen zurückgeführt werden. Beim Aufwärmen der Lösung beobachtet man hingegen den umgekehrten Trend. Die Oligomere verlieren auf Kosten der trimeren Spezies an Intensität.

Bei +50 °C sind nur noch zwei Hauptspezies, das Trimer **1** und das Tetramer **2** in Lösung präsent. Dies äußert sich ebenfalls in einer kleinen Schulter am ⁷Li-Hauptsignal. Bei +100 °C vereinigen sich im ¹H-NMR-Spektrum alle Signale zu einem Signalsatz (3.06 ppm und 1.10 ppm), und die EKK-MW-Bestimmung ergibt $MW_{\text{det}} = 333 \text{ g mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit einer Abweichung von nur –4 % (Tabelle 1 C) am besten mit der trimeren LDA-Spezies **1** überein.^[22]

Es ist bekannt, dass sterisch wenig anspruchsvolle Lithiumdialkylamide, wie LiDEA, bevorzugt Leiterstrukturen bilden.^[23] Die Erhöhung der Substituentengröße begünstigt jedoch cyclische Strukturen. So liegt donorbasenfreies Lithium-bis(trimethylsilyl)amid im Festkörper als cyclisches Trimer^[24] und in Kohlenwasserstoffen als Tetramer-Dimer-Gleichgewicht vor.^[25] Ähnlich verhält es sich mit Lithium-tetramethylpiperidid, das sowohl im Festkörper als auch in Lösung^[26] cyclische Tetramere^[27] und Trimere^[28] bildet. Angesichts dieses Trends und der polymeren Festkörperstruktur von LDA^[2] sind wir der Überzeugung, dass LDA sperrig genug ist, um eine Leiterbildung zu meiden, und mit hoher Wahrscheinlichkeit eine cyclische Anordnung der LDA-Oligomere bevorzugt.

Die EKK-MW-Bestimmung ist eine zuverlässige und unkomplizierte Methode, die dabei hilft, metallorganische Spezies und deren Aggregationsgrad in Lösung zu bestimmen. Wir haben gezeigt, dass in Toluol gelöstes LDA bei Zimmertemperatur bevorzugt trimere und tetramere Aggregate im Verhältnis von 2:1 bildet. Bei Senkung der Temperatur erweitert sich dieses Gleichgewicht auf Pentamere und höhere Oligomere. Je niedriger die Temperatur ist, desto eher nähert sich die Struktur in Lösung der Festkörperstruktur an.

Experimentelles

Donorbasenfreies LDA: Diisopropylamin (15.58 g, 0.15 mol, 1.07 Äq.) wurde in 150 mL Pentan gelöst. Bei 0 °C wurde *n*-Butyllithium (5.64 mol L^{–1}, 25 mL, 0.14 mol, 1.00 Äq.) tropfenweise zur Lösung hinzugegeben. Nach 20 Minuten wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Anschließend wurde der Reaktionskolben langsam auf –78 °C heruntergekühlt. Nach 3 h wurde die

Mutterlauge mithilfe einer Spritze abgehoben und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (ca. 6 h). LDA wurde in Form eines weißen und hoch pyrophoren Pulvers erhalten (10.41 g, 0.10 mol, 71 %).

[D₈]Toluol (Aldrich) wurde über 4-Å-Molekularsieb unter Argonatmosphäre gelagert. Die NMR-Proben wurden hergestellt, indem donorbasenfreies LDA und die DOSY-Referenz Adamantan (ADAM)^[17] in äquimolaren Mengen (je 15 mm) in [D₈]Toluol gelöst wurden. Die Diffusionskoeffizienten der LDA-Spezies wurden auf einen fixen Diffusionswert der DOSY-Referenz (ADAM) normiert ($\log D_{\text{ref,fix}}(\text{ADAM}) = -8.8454$; siehe die Hintergrundinformationen). Die NMR-Spektren wurden am Bruker-Advance-400-Spektrometer aufgenommen. Dieses verfügt über eine Breitbandsonde mit einer z-Achsen-Gradientenspule, dessen maximale Gradientenstärke 57 G cm^{–1} beträgt. Die Aufnahme aller Spektren erfolgte rotationsfrei in 5-mm-NMR-Röhrchen. Sämtliche DOSY-Experimente wurden mit der „dstebpgp3s“-Pulssequenz aufgenommen.^[29] Die Dauer der magnetischen Feldgradienten wurde für jede Temperatur im Bereich $\delta t = 400\text{--}3500 \mu\text{s}$ eingestellt. Die Diffusionszeit betrug $\Delta = 0.1 \text{ s}$. Die Gradientenerholungszeit betrug 0.2 ms und die Wirbelstromverzögerung 5 ms. In jedem PFG NMR Experiment wurden 16 Spektren bei 32 K Datenpunkten aufgenommen. Der maximale Pulsgradient wurde linear von 2 bis 98 % schrittweise erhöht. Um Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurde der Luftstrom auf einen festen Wert von 400 L h^{–1} eingestellt. Nach der Fourier-Transformation und Basislinienkorrektur erfolgte die Prozessierung der Diffusionsdimension mit einer Linienverbreiterung von 2 Hz mithilfe der Topspin 3.1-Software. Der Diffusionskoeffizient wurde anschließend mittels T1/T2-Software von Topspin ermittelt.

Stichwörter: Aggregation · Lithiumamide · NMR-Spektroskopie · Reaktive Zwischenstufen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6994–6998

Angew. Chem. **2015**, *127*, 6994–7104

- [1] T. L. Rathman, J. A. Schwindeman, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 1192–1210.
- [2] N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O’Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8187–8188.
- [3] a) F. E. Romesberg, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9198–9202; b) J. F. Remenar, B. L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5567–5572; c) J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 199–202.
- [4] a) D. B. Collum, A. J. McNeil, A. Ramirez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3002–3017; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3060–3077; b) Y. Ma, A. C. Hoepker, L. Gupta, M. F. Faggin, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15610–15623.
- [5] R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11470–11487; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11682–11700.
- [6] a) X. Sun, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2452–2458; b) Y. J. Kim, M. P. Bernstein, A. S. G. Roth, F. E. Romesberg, P. G. Williard, D. J. Fuller, A. T. Harrison, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4435–4439; c) J. F. Remenar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5573–5582.
- [7] C. S. Johnson, Jr., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256.
- [8] a) M. Sebban, L. Guilhaudis, H. Oulyadi, in *Lithium Compounds in Organic Synthesis* (Hrsg.: R. Luisi, V. Capriati), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**; b) A. R. Kennedy, S. M. Leenhouts, J. J. Liggat, A. J. Martinez-Martinez, K. Miller, R. E. Mulvey, C. T. O’Hara, P. O’Keefe, A. Steven, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10588–10591; c) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. I. Urquhart, S. D. Robertson, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14265–14274; d) C. Su, J. Guang, W. Li, K. Wu, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11735–11747; e) C. Su, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12400–12406; f) C. Su, R. Hopson,

- P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14367–14379; g) C. Su, R. Hopson, P. G. Williard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4136–4141; h) C. Su, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7288–7292; i) D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3704–3711; j) P. Pregosin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2013**, *69*, 1433–1436; k) S. E. Baillie, W. Clegg, P. García-Álvarez, E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett, L. Russo, *Organometallics* **2012**, *31*, 5131–5142; l) A.-C. Pöppler, M. M. Meinholz, H. Faßhuber, A. Lange, M. John, D. Stalke, *Organometallics* **2012**, *31*, 42–45; m) M. Granitzka, A.-C. Pöppler, E. K. Schwarze, D. Stern, T. Schulz, M. John, R. Herbst-Irmer, S. K. Pandey, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1344–1351; n) P. García-Álvarez, R. E. Mulvey, J. A. Parkinson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9668–9671; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9842–9845; o) D. R. Armstrong, W. Clegg, P. García-Álvarez, M. D. McCall, L. Nuttall, A. R. Kennedy, L. Russo, E. Hevia, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4470–4479; p) W. Li, G. Kagan, R. Hopson, P. G. Williard, *ARKIVOC* **2011**, *5*, 180–187; q) I. Keresztes, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10228–10229; r) K. W. Henderson, D. S. Walther, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8680–8681; s) K. F. Morris, C. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3139–3141.
- [9] P. S. Pregosin, P. G. A. Kumar, I. Fernández, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2977–2998.
- [10] J. S. Gounarides, A. Chen, M. J. Shapiro, *J. Chromatogr. B* **1999**, *725*, 79–90.
- [11] a) P. F. Godenschwager, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8726–8732; b) H. C. Chen, S. H. Chen, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5118–5121; c) R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. S. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3199–3202; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3281–3284; d) A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479–489.
- [12] K ist eine molekülabhängige Konstante, und α ist ein Koeffizient, der stark von der Partikelform abhängt.
- [13] S. Augé, P.-O. Schmit, C. A. Crutchfield, M. T. Islam, D. J. Harris, E. Durand, M. Clemancey, A.-A. Quoineaud, J.-M. Lancelin, Y. Prigent, F. Taulelle, M.-A. Delsuc, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1914–1918.
- [14] S. Viel, D. Capitani, L. Mannina, A. Segre, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1843–1847.
- [15] A. Chen, D. Wu, C. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7965–7970.
- [16] D. K. Wilkins, S. B. Grimshaw, V. Receveur, C. M. Dobson, J. A. Jones, L. J. Smith, *Biochemistry* **1999**, *38*, 16424–16431.
- [17] R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, DOI: 10.1039/C1035SC00670H.
- [18] Einschließlich zweier sehr schwacher Signale bei 1.32 ppm und 0.75 ppm, die nicht zugeordnet werden konnten.
- [19] Der für das Tetramer bestimmte MW-Wert ist aufgrund einer Überlappung mit dem Trimersignal zu niedrig.
- [20] J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10198–10202.
- [21] a) D. R. Armstrong, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, D. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1071–1081; b) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 339–346; c) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142; d) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209.
- [22] LDA scheint auch bei + 100 °C noch stabil zu sein. Es gibt keine Anzeichen für β -Hydrideliminierung.
- [23] a) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4719–4727; b) M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4047–4059; c) G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, K. Harms, N. E. S. Nudelman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1205–1207; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1239–1240.
- [24] D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 378–379; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 398–399.
- [25] B. Y. Kimura, T. L. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 57–67.
- [26] B. L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7949–7950.
- [27] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304.
- [28] E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. L. Ramsay, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14069–14075.
- [29] a) A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson.* **1996**, *123*, 222–225; b) A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson.* **1997**, *125*, 372–375.

Eingegangen am 19. März 2015