



Die Reaktion von Neopentyllithium mit Kalium-*tert*-butoxid: Bildung einer alkanlöslichen Lochmann-Schlosser-Superbase

Philipp Benrath, Maximilian Kaiser, Thomas Limbach, Mihail Mondeshki und Jan Klett*

In memoriam Malcolm H. Chisholm

Abstract: Gemische aus Alkylolithium und Alkoxiden der schweren Alkalimetalle eignen sich zur Herstellung der entsprechenden Alkylverbindungen. Sie zeichnen sich ebenfalls durch ihre Reaktivität bei Metallierungsreaktionen aus. Diese metallorganischen Mischungen werden oft als LiC-KOR-Superbasen bezeichnet, doch trotz vieler Bemühungen ist nur wenig über ihren Aufbau bekannt. Hier werden dimetallische Alkalimetall-Alkyl/Alkoxy-Verbindungen vorgestellt, die durch die Reaktion von Neopentyllithium und Kalium-*tert*-butoxid gebildet werden. Dank guter Löslichkeit in Alkanen und Temperaturbeständigkeit der Neopentylverbindungen konnten die Lösungen in *n*-Hexan bei Umgebungstemperatur gehandhabt werden und ermöglichen die Isolierung durch Kristallisation. Die Verbindungen konnten durch Röntgendiffraktometrie und NMR-Spektroskopie sowohl in fester Form als auch in Lösung als Li/K-Neopentyl/*tert*-Butoxy-Aggregate mit veränderlicher Zusammensetzung $Li_xK_yNp_z(OtBu)_{x+y-z}$ identifiziert werden.

Metallorganische Basen, die aus Reaktionen von Alkylolithium (LiC) und Kaliumalkoxiden (KOR) hervorgehen, werden oft als LiC-KOR- oder Lochmann-Schlosser-Superbasen (LS) bezeichnet.^[1] Schlosser prägte den Begriff Superbase, um die hohe Reaktivität und Regioselektivität in Wasserstoff-Metall-Austauschreaktionen zu beschreiben. Caubère beschrieb damit „neue, basische Verbindungen mit neuen, inhärenten Eigenschaften“.^[2] Dank ihrer Fähigkeit, unreaktive C-H-Bindungen zu metallieren, konnten sich diese Gemische als Alternative zu Lithium- und Grignard-Verbindungen im Lauf von fünf Jahrzehnten in der Synthese etablieren.^[3] Die Reaktion von Alkylolithium mit Kaliumalkoxiden^[4] führt zur Entstehung von Alkylkalium.^[5] Der Grund für die außergewöhnliche Reaktivität solcher Mischungen kann dem Alkylkalium zugesprochen werden. Allerdings lässt sich eine Beteiligung intermediär gebildeter gemischter Alkyl/Alkoxy-Aggregate^[6] $[LiKR(OR')]_n$ nicht ausschließen (Schema 1).



Schema 1. Reaktion von Alkylolithium (LiR) mit Kaliumalkoxid (KOR') und die Bildung gemischter Aggregate; R = *n*Bu, Neopentyl, R' = *t*Bu.

Einige Untersuchungen lassen auf eine alleinige Rolle des frisch gebildeten Alkylkaliums schließen.^[7] So enthalten weder das gefällte Alkylkalium^[5b,c] noch seine Reaktionsprodukte mit organischen Verbindungen^[8] nennenswerte Mengen an Lithium oder Alkoxiden. Der Einsatz unterschiedlicher^[9] oder im Überschuss vorhandener^[10] Lithiumalkoxide hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsprodukte. Dies wird durch NMR-^[11] und EPR-^[12]-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. ^7Li - ^1H - und ^{133}Cs - ^1H -HOESY-Spektren der Modellreaktion von Trityllithium $[\text{LiCPh}_3]$ und Caesium-3-ethyl-3-heptoxid sprechen gegen die Existenz gemischter Alkyl/Alkoxy-Verbindungen.^[7] Es liegen aber auch Hinweise für das Vorhandensein dieser Mischverbindungen vor: So haben die Konzentration^[13] und die Struktur^[14] der verwendeten Kaliumalkoxide einen Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeiten, die Stabilität von THF-Lösungen^[15] und kinetische Isotopeneffekte.^[16] Die Unkenntnis über mögliche Strukturen der gemischten Aggregate kann auf die schlechte Löslichkeit und die Neigung zur β -Hydrid-Eliminierung^[17] des Alkylkaliums zurückgeführt werden, wodurch dieses aus den entsprechenden Gleichgewichten entfernt wird (Schema 1). Ein homometallischer Komplex, $[\text{Li}_8(n\text{Bu})_4(OtBu)]_n$, ließ sich durch eine Reaktion von LiOtBu mit *n*-Butyllithium erhalten, und die Zusammensetzung wurde in Lösung durch NMR-Spektroskopie^[18] und im Festkörper^[19] bestätigt. Ein anderes Modell für LS ist eine kristalline, tetramere 1:1-Mischung aus LiOtBu und KOtBu : $[\text{Li}_2\text{K}_4(OtBu)_8]$ (**1**).^[20] Die entsprechenden Li/Na-, Li/Rb- und Li/Cs-Verbindungen weisen dasselbe Strukturmotiv auf.^[21] Weitere Beispiele finden sich in der intramolekularen Kombination von Phenoxy- und Alkylgruppen^[22] oder einer superbasischen Amido/Alkoxy-Verbindung.^[23] Die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des Produktes einer Metallierung von Benzol mit LS in THF durch Strohmann et al. ergab $[\text{Li}_2\text{K}_4(OtBu)\text{Ph}_5(\text{THF})_6]$,^[24] das dimetallisch ist und auch die für LS erwarteten Metall-Sauerstoff- und Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen aufweist.

Um die Bildung gemischter Aggregate $[\text{Li}_x\text{K}_y(OtBu)_{x+y-z}]$ zu begünstigen und schwerlösliche Kaliumverbindungen^[25,26] zu umgehen, setzten wir Verbindungen der Neopentylgruppe (CH_2tBu , Np) ein. Im Unterschied zu *n*Bu lässt Np eine bessere Löslichkeit und durch die Abwesenheit von β -H-Atomen eine höhere Stabilität erwarten. Es wurde eine Reaktion von Neopentyllithium^[27] (LiNp) mit KOtBu ^[4]

[*] Dipl.-Chem. P. Benrath, M. Kaiser, T. Limbach, Dr. M. Mondeshki, Dr. J. Klett
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: klettj@uni-mainz.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201602792> zu finden.

in *n*-Hexan durchgeführt; der gebildete Niederschlag wurde gewaschen und im Vakuum getrocknet. Trotz seiner geringen Löslichkeit in deuteriertem Cyclohexan konnte das isolierte graue, pyrophore Pulver durch NMR-Spektroskopie als Neopentylkalium (KNp , **2**) identifiziert werden. Die beiden beobachteten Signale konnten der *t*Bu- und der CH_2 -Gruppe zugeordnet werden; das letztere Signal hat eine chemische Verschiebung von $\delta = -0.95$ ppm (verglichen mit $\delta = -0.62$ ppm für LiNp im gleichen Lösungsmittel).^[28] Die niedrige Ausbeute von 24 % (gegenüber 80–90 % für $[\text{KCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[25] oder $[\text{KCH}_2\text{SiMe}_3]$ ^[26]) legte es nahe, das Filtrat auf weitere Kaliumverbindungen zu untersuchen. Bei -30°C bildeten sich große, farblose Kristalle, die sich mithilfe der Röntgendiffraktometrie als das gemischte Aggregat **3** mit der näherungsweisen Zusammensetzung $[\text{Li}_4\text{K}_4\text{Np}_3(\text{OtBu})_5]$ erwiesen. Obwohl **3** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ kristallisiert, ist es isostruktuell zum monoklinen $[\text{Li}_4\text{K}_4(\text{OtBu})_8]$ ^[20] (**1**), allerdings sind einige OtBu -Gruppen statistisch durch Neopentyl ersetzt (Abbildung 1).

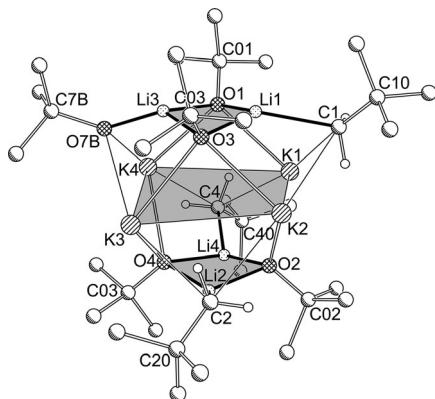


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** ohne Darstellung von *t*Bu-Wasserstoffatomen und Fehlordnung. Die $\text{NpLi}(\text{OtBu})_2\text{LiNp}/\text{OtBu}$ -Einheiten und die zentrale K_4 -Einheit sind durch Schattierung hervorgehoben.

Die Verbindungen **1** und **3** weisen eine zentrale quadratische $[\text{K}_4]^{4+}$ -Einheit auf, die auf beiden Seiten von dianionischen $[\text{RLi}(\text{OtBu})_2\text{LiR}]^{2-}$ -Einheiten [$\text{R} = \text{OtBu}$ (**1**), Np (**3**)] gestaffelt bedeckt werden. Die vier Lithium- und vier Kaliumatome befinden sich auf den Ecken eines gestützten Tetraeders, wodurch vier LiK_2 -Dreiecke und vier Li_2K_2 -Trapeze gebildet werden. Erstere werden vorwiegend durch Neopentyl-, letztere ausschließlich durch OtBu -Gruppen überdacht. Durch die strukturelle Eigenheit von Np fanden sich zwei unterschiedliche Arten der Fehlordnung, was die Verfeinerung von **3** erschwerte (Abbildung 2). Die vier peripheren Positionen der $[\text{RLi}(\text{OtBu})_2\text{LiR}]^{2-}$ -Einheit weisen eine Substitutionsfehlordnung mit einem durchschnittlichen Np/OtBu -Verhältnis von ungefähr 2.75:1.25 auf. Die OtBu -Gruppen der $[\text{Li}(\text{OtBu})_2\text{Li}]$ -Einheiten, die über den Li_2K_2 -Trapezen liegen, unterliegen dieser Fehlordnung nicht. Es ergibt sich somit für **3** die ungefähre Zusammensetzung $[\text{Li}_4\text{K}_4\text{Np}_{2.75}(\text{OtBu})_{5.25}]$. Zu dieser Substitutions- kommt eine Lagefehlordnung von Np (und OtBu) und der Kaliumatome; demzufolge können alle interatomaren Abstände nur als

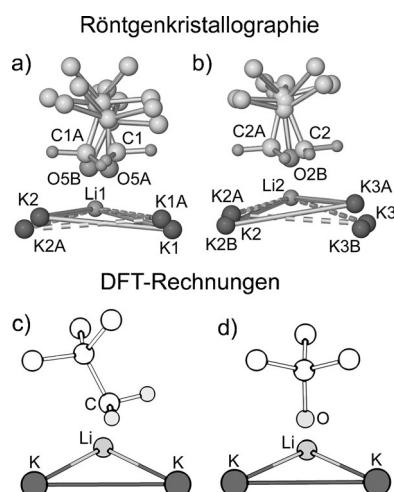


Abbildung 2. Substitutions- und Lagefehlordnung der Np/OtBu -Gruppen und der Kaliumatome in den Strukturen von **3** (a) und **4** (b). (c) und (d) zeigen durch DFT-Rechnungen von **3a** erhaltene, mögliche Orientierungen der Np - und OtBu -Gruppen relativ zu den LiK_2 -Ebenen.

Näherungen betrachtet und nicht im Detail diskutiert werden. Trotz der Fehlordnungen stimmt das Strukturmodell gut mit den kristallographischen Daten überein, und die Verknüpfung der Atome ist schlüssig. Die Kaliumatome sind jeweils über zwei naheliegende Positionen im Verhältnis 55:45 fehlgeordnet, die K_4 -Quadrate sind in der Ebene um 11° gegeneinander verdreht. Np (oder OtBu) ist jeweils an LiK_2 -Dreiecke koordiniert (Abbildung 2), was seine Vorliebe für eine μ^3 -Koordination demonstriert. Die zwei beteiligten Kaliumatome bilden eine Seite des fehlgeordneten K_4 -Quadrates, was zur Lagefehlordnung der gebundenen Gruppen führt.

Die strukturelle Ähnlichkeit von **1** und **3** sowie die auftretende Substitutionsfehlordnung legen die Vermutung nahe, dass **1** durch schrittweise Einführen von Np in Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Li}_4\text{K}_4\text{Np}_n(\text{OtBu})_{(8-n)}]$, **3a** ($n=1$), **3b** ($n=2$), **3c** ($n=3$) und **3d** ($n=4$), überführt werden kann. Durch Erhöhung der zu einer Mischung aus LiOtBu und KOtBu in *n*-Hexan als Lösungsmittel zugegebenen Menge an LiNp konnte eine Konzentrationsserie erstellt werden (Schema 2); bei -30°C ließen sich kristalline Feststoffe erhalten.

Bei geringem Gehalt von LiNp (0.125 Äquiv.) kommen zu den beiden ${}^1\text{H}$ -NMR-Signalen von **1** bei $\delta = 1.15$ und

$n \text{ LiNp} + (4-n) \text{ LiOtBu} \longrightarrow \text{Li}_4\text{K}_4\text{Np}_n(\text{OtBu})_{8-n}$	$n=0(1), n=1,2,3(\mathbf{3a,b,c})$	$n=1,2,3(\mathbf{3a,b,c})$	$n=2$	$n=3$
$+ 4\text{KOtBu}$			$- \text{KNp } (2)$ oder KOtBu	$n=3,4(\mathbf{4a,b})$
$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	
1	3a	3b-I	3b-II	3c
$\text{Np} = \text{CH}_2\text{tBu}$	$\text{O}=\text{O}$	$\text{Np}=\text{O}$	$\text{Np}=\text{Np}$	
$[\text{K}_4] = [\text{K}_4]$	$[\text{tBuOLi}(\text{OtBu})_2\text{LiOtBu}]$	$[\text{NpLi}(\text{OtBu})_2\text{LiOtBu}]$	$[\text{NpLi}(\text{OtBu})_2\text{LiNp}]$	

Schema 2. **2–4** und ihre Bildung aus **1** durch schrittweise Einführung von Np -Gruppen.

1.25 ppm zusätzliche Signale von **3a** (Tabelle 1): Ein Singulett bei $\delta = 1.28$ ppm für eine *OtBu*-Gruppe und zwei Np-Singulette bei $\delta = 1.04$ und -0.82 ppm. Das letztgenannte Signal der CH_2 -Gruppe entspricht weder dem von LiNp ($\delta = -0.62$ ppm) noch dem von KNp (**2**; $\delta = 0.95$ ppm; siehe oben). Die gleiche Hybrid-Tendenz zeigt sich beim entspre-

Tabelle 1: Konzentrationsserie mit wechselnden Mengen von LiNp, K₃OtBu und LiOtBu in *n*-Hexan und Charakterisierung der kristallisierten Produkte durch ¹H-NMR-Spektroskopie in [D₁₂]Cyclohexan.

Äquivalente von LiNp/KO _t Bu/LiOtBu	¹ H-NMR ^[a] Np-CH ₂ -Bereich	Np/OtBu ^[b]	Haupt-/Neben- komponente
0:1.0:1.0		0:8	1
0.125:1.0:1.0		0.4:7.6	1/3a
0.25:1.0:1.0		0.9:7.1	3a/3b(I+II)
0.33:1.0:1.0		1.2:6.8	3a/3b(I+II)
0.5:1.0:1.0		1.6:6.4	3b(I+II)/3c. 4
0.66:1.0:1.0		1.9:6.1	3b(I+II)/4. 3c
0.75:1.0:1.0		2.3:5.7	3c. 4/3b(I+II)
1.0:1.0:1.0		3.0:5.0	4/3c
1.25:1.0:0.5		3.9:4.1	4/3c

[a] CH₂-Np-Bereich im ¹H-NMR-Spektrum, $\delta = -0.65$ bis -0.95 ppm.

[b] Verhältnis der Integralintensitäten der *t*Bu-Signale von Np- und O*t*Bu-Gruppen.

chenden ¹³C-NMR-Signal von $\delta = 44.3$ ppm (LiNp: $\delta = 34.7$ ppm, **2**: $\delta = 48.0$ ppm). Die weitere Erhöhung des LiNp-Gehalts führt zur weiteren Aufspaltung der O*t*Bu-Signale und einer Erhöhung der Intensität der Np-Signale, die bald jene von reinem **2** im gleichen Lösungsmittel übertrifft. Diese Beobachtung und der Nachweis von intramolekularen Wechselwirkungen der Np- und O*t*Bu-Gruppen durch ¹H-¹H-NOESY bei höherem LiNp-Gehalt sprechen für das Auftreten gemischter Np/O*t*Bu-Aggregate in Lösung. Bereits bei niedrigem LiNp-Gehalt macht sich ein weiterer Effekt bemerkbar: Es tauchen zwei weitere Dublett-Signale ($\delta = -0.74$ und -0.89 ppm, Aufspaltung 11 Hz) symmetrisch zum zentralen CH₂-Signal bei $\delta = -0.82$ ppm auf. Die diastereotopen Aufspaltung des Np-CH₂-Signals wird durch eine Asymmetrie der Dineopentylverbindung **3b-II** verursacht (Schema 2).

Unter der Annahme, dass die Struktur in Lösung jener der im Festkörper gefundenen Verbindung entspricht, ergibt sich im Fall der Dineopentylverbindung die Möglichkeit der Bildung zweier Isomere (Schema 2): Die beiden Np-Gruppen können sich entweder in derselben [NpLi(O*t*Bu)₂LiNp]²⁻-Einheit auf einer Seite des [K₄]⁴⁺-Quadrates befinden (**3b-I**), oder beide Np-Gruppen verteilen sich auf zwei [NpLi(O*t*Bu)₂LiOtBu]²⁻-Einheiten ober- und unterhalb des [K₄]⁴⁺-Quadrates (**3b-II**). Sowohl die Koexistenz der beiden Isomeren als auch das durch eine dritte zugefügte Np-Gruppe erzeugte **3c** (mit zwei diastereotopen Np-Gruppen) führen zu einer simultanen Kombination eines Singulets mit zwei dia-

stereotopen Dubletts. Dieser Effekt wird umso deutlicher, wenn die zugefügte LiNp-Menge auf 0.5, 0.66, 0.75 und 1.0 Äquivalente erhöht wird. Das Signal der *t*Bu-Gruppe von Np wird bei $\delta = 1.04$ –1.05 ppm beobachtet, während sich die O*t*Bu-Signale über einen Bereich von $\delta = 1.20$ bis 1.35 ppm verbreitern und das Singulett bei $\delta = 1.15$ ppm letztlich verschwindet. Im Verlauf der Konzentrationsserie bildet sich ein neues, breites Signal bei $\delta = -0.73$ ppm heraus, das bei einem LiNp/KO*t*Bu/LiOtBu-Verhältnis von 1.25:1:0.5 seine maximale Intensität erreicht. In ¹H-NMR-Spektren bei 50 °C zeigen Gemische mit einem niedrigen LiNp-Gehalt lediglich eine Verbreiterung der diastereotopen Signale, dagegen kann bei hohem LiNp-Gehalt ein Anwachsen des breiten Signals bei $\delta = -0.73$ ppm beobachtet werden. Dies spricht für eine höhere thermische Stabilität von **1**, **3a** und **3b**. Dagegen führt ein höherer LiNp-Gehalt zum Zerfall von **3c** und dem Fehlen von **3d** (mit vier Np-Gruppen) bei Raumtemperatur und stattdessen zu einem Gleichgewicht von zwei oder mehr Verbindungen. Das Abkühlen von Lösungen mit hohem LiNp-Gehalt auf –30 °C führt zu zwei verschiedenen Signalen im NMR-Spektrum (¹H: $\delta = -0.67$ und -0.86 ppm; ¹³C: $\delta = 43.0$ und 47.7 ppm). Aus solchen Lösungen konnten Kristalle von **4** erhalten werden (Abbildung 3). Die aus Röntgendiffraktometriedaten erhaltene Molekülstruktur zeigt **4**, das aus **3** durch Verlust von **2** oder KO*t*Bu hervorgeht und sich am besten als Kombination einer [Li₄(O*t*Bu)₃]⁺-Einheit mit einer [K₃Np₃(O*t*Bu)][–] (**4a**) oder [K₃Np₄][–] (**4b**) beschreiben lässt. Beide Varianten weisen chemisch unterscheidbare Np-Gruppen auf.

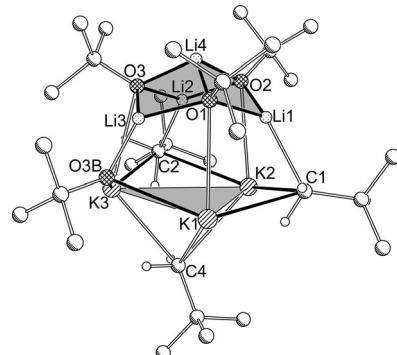


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** ohne Darstellung von *t*Bu-Wasserstoffatomen und Fehlordnung. Die Li₄(O*t*Bu)₃-Einheit und das K₃-Dreieck sind durch Schattierung hervorgehoben.

Diese Untereinheiten ergeben zusammen einen Li₃K₃-Oktaeder mit gegenüberliegenden Li₃- und K₃-Flächen. Die Li₂K-Flächen des Oktaeders sind mit O*t*Bu-Gruppen überdeckt (Li-O: 1.941(4)–1.966(4) Å), die zusätzlich das vierte Lithiumatom binden, welches das Li₃-Dreieck überdeckt (Li-O: 1.869(4)–1.890(4) Å). Die drei Kaliumatome weisen eine Fehlordnung auf, da die Liganden, welche die LiK₂-Dreiecke überdecken, eine Substitutionsfehlordnung von O*t*Bu und Np aufweisen. Letztere zeigen noch eine Orientierungsfehlordnung (Abbildung 2). Deshalb werden alle Abstände und Winkel, die Kaliumatome einschließen, nicht im Detail diskutiert. Die Besetzung der fehlgeordneten Positionen von O*t*Bu/Np beträgt 0.84:2.16, was ein Verhältnis

von 0.84:0.16 für **4a/4b** ergibt. Die K_3 -Fläche bindet noch eine weitere Np-Gruppe, die eine Orientierungsfehlordnung über zwei Positionen aufweist. Obwohl die Fehlordnung fast alle Komponenten betrifft, zeigen sich in **3** und **4** Gemeinsamkeiten, was die Orientierung der μ_3 -koordinierten Np-Gruppen über den LiK₂-Flächen angeht. Bei Betrachtung der fehlgeordneten Gruppen mit höherer Besetzung findet man Li-C(CH₂)-C(tBu)-Winkel im Bereich von 113.8(9) $^\circ$ bis 122.9(8) $^\circ$ für **3** und von 119.6(6) $^\circ$ bis 123.6(4) $^\circ$ in **4**, was für eine eher kovalente Li-C-Wechselwirkung spricht. Die entsprechenden K-C(CH₂)-C(tBu)-Winkel lassen sich in zwei Gruppen aufteilen: solche mit kleineren (107.9(8) $^\circ$ –111.2(7) $^\circ$ bei **3**, 105.6(6) $^\circ$ –110.9(6) $^\circ$ bei **4**) und größeren (157.4(8) $^\circ$ –166.3(9) $^\circ$ bei **3**, 154.4(4) $^\circ$ –157.7(6) $^\circ$ bei **4**) Winkeln. Die Protonen der Np-CH₂-Gruppe sind in Richtung des Kaliumatoms, das die größeren K-C-C-Winkel einschließt, einer agostischen Wechselwirkung entsprechend symmetrisch ausgerichtet, und das andere Kaliumatom weist eine rein elektrostatische Wechselwirkung auf. Um die Bindungssituation von Np zu klären und um die strukturelle Plausibilität zu untermauern, führten wir für **1**, **3a**, **3b-I**, **3b-II**, **3c**, **3d**, **4a** und **4b** DFT-Rechnungen in der Gasphase durch (B3LYP/6-31G*-Methode/Basisatz).^[29] Am Beispiel von **3a** (Abbildung 2) zeigt sich, dass das LiK₂-Dreieck (Li-K 3.062 und 3.173 Å, K-K 3.980 Å) von der CH₂-Np-Gruppe μ_3 -koordiniert ist (Li-C 2.206 Å, K-C 2.960 Å und 3.086 Å); der kleinere K-C-Abstand geht mit kleinen K-H-Abständen zum CH₂-Np einher (2.673 und 2.703 Å). Die Li-C(CH₂)-C(tBu)-(123.08 $^\circ$) und K-C(CH₂)-C(tBu)-Winkel (109.02 $^\circ$ und 161.59 $^\circ$) stimmen gut mit den gemittelten Daten der kristallographischen Daten überein. Die O-tBu-Gruppen sind bezüglich der Kaliumatome symmetrischer angeordnet (Li-O-C(tBu) 135.77 $^\circ$, K-O-C(tBu) 121.46 und 122.53 $^\circ$). Die experimentellen Strukturdaten von **3** und **4** zeigen nur schwache intermolekulare K···Me-Wechselwirkungen, was die gute Löslichkeit in Alkanen erklärt.

Hier wurden alkanlösliche und bei Umgebungstemperatur stabile Lochmann-Schlosser Superbasen präsentiert, die Reaktionen im homogenen Medium bei moderaten Temperaturen ermöglichen. Im Feststoff und in Lösung konnte eine Wechselwirkung zwischen Lithium, Kalium sowie Alkyl- und Alkoxygruppen bestätigt werden. Die nichtideale Stöchiometrie lässt Rückschlüsse auf Lösungsgleichgewichte zu. Die Bildung von **2** und **3** aus einer äquimolaren Lösung von LiNp und KOtBu deutet auf eine unvollständige Umsetzung (zu LiOtBu, KNp und deren Aggregaten) mit zurückbleibendem KOtBu hin. Ein Überschuss von LiNp verschiebt das Gleichgewicht nicht zu **3d**, sondern führt zur Bildung von **4a** und zur Eliminierung von **2** (KNp), das von überschüssigem LiOtBu gebunden wird. Die ungewöhnliche gleichzeitige Koordination einer Alkylgruppe an Lithium und Kalium führt zu einer hybriden Li/K-C-Bindungspolarisation, die sich in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beobachten lässt. In Reaktionen mit Nukleophilen ermöglicht diese elektrophile LiK₂-Plattform zwei Möglichkeiten der Bindung: Li für harte und Kalium für weiche Lewis-Basen. Diese beiden Eigenschaften – eine hybride Bindungspolarität und eine anpassungsfähige Lewis-Acidität – liefern eine Erklärung für die Reaktivität derartiger Basen in der organischen Synthese.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Inneruniversitären Forschungsförderung der Universität Mainz unterstützt. Wir danken Prof. K. Klinkhammer für seine großzügige Unterstützung und hilfreiche Diskussionen. Wir danken Dr. C. Förster für hilfreiche Diskussionen, der Gruppe von Prof. K. Heinze für ihre Hilfe bei der IR-Spektroskopie, Dr. D. Schollmeyer und R. Jung-Pothmann für diffraktometrische Messungen, Dr. J. Liermann für VT-NMR-Messungen und B. Müller für die Elementaranalyse.

Stichwörter: Alkalimetalle · Carbanionen ·

Heterometallkomplexe · Lithium · Superbasen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10886–10889

Angew. Chem. **2016**, *128*, 11045–11049

- [1] a) L. Lochmann, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 1–7; b) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627–1634; c) L. Lochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *1115*–1126; d) L. Lochmann, M. Janata, *Cent. Eur. J. Chem.* **2014**, *12*, 537–548; e) M. Schlosser in *Modern synthetic methods*, Bd. 6 (Hrsg.: R. Scheffold), VHCA, Basel, **1992**, S. 227–271; f) D. Seiferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 2–33.
- [2] P. Caubère, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2317–2334.
- [3] a) M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 701–706; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 751–756; b) M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 376–393; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 380–398; c) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3802–3824; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3876–3899.
- [4] M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 337–345.
- [5] a) L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 257–262; b) L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 153–158; c) R. Pi, W. Bauer, B. Brix, C. Schade, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, C1–C4.
- [6] a) A. Harrison-Marchand, F. Mongin, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7470–7562; b) H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130–7178.
- [7] W. Bauer, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7482–7489.
- [8] L. Lochmann, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, *52*, 2710–2716.
- [9] M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 741–744.
- [10] L. Lochmann, H. Jakubův, L. Brandsma, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, *58*, 1445–1451.
- [11] G. Boche, H. Etzrodt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5477–5480.
- [12] D. Wilhelm, T. Clark, P. v. R. Schleyer, J. L. Courtneidge, A. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, C1–C3.
- [13] L. Lochmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 281–288.
- [14] L. Lochmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 1–6.
- [15] R. Lehmann, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 745–748.
- [16] M. Schlosser, H. C. Jung, S. Takagishi, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5633–5648.
- [17] a) H. Kawa, B. C. Manley, R. J. Lagow, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2023–2025; b) R. A. Finnegan, H. W. Kutta, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4138–4144; c) M. Y. Li, J. San Filippo, *Organometallics* **1983**, *2*, 554–555.
- [18] J. F. McGarry, C. A. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1805–1810.
- [19] M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 308–309; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 334–336.

- [20] W. Clegg, S. T. Liddle, A. M. Drummond, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1999**, 1569–1570.
- [21] D. R. Armstrong, W. Clegg, A. M. Drummond, S. T. Liddle, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11117–11124.
- [22] S. Harder, A. Streitwieser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1066–1068; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1108–1110.
- [23] A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3245–3247; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3345–3347.
- [24] C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 553–556; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 563–567.
- [25] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, L. Diansheng, T. Shun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1386.
- [26] W. Clegg, B. Conway, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, L. Russo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 721–726.
- [27] a) G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6190–6198; b) R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3359–3370.
- [28] Weitere experimentelle Daten siehe Hintergrundinformationen.
- [29] Gaussian 09 (Revision D.01), M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

Eingegangen am 20. März 2016
Online veröffentlicht am 8. Juli 2016