

Reactivity, Properties and Synthesis

<https://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/lehre/vorlesungen-bachelor/anorganische-chemie-iv-ch17/>

Leibniz

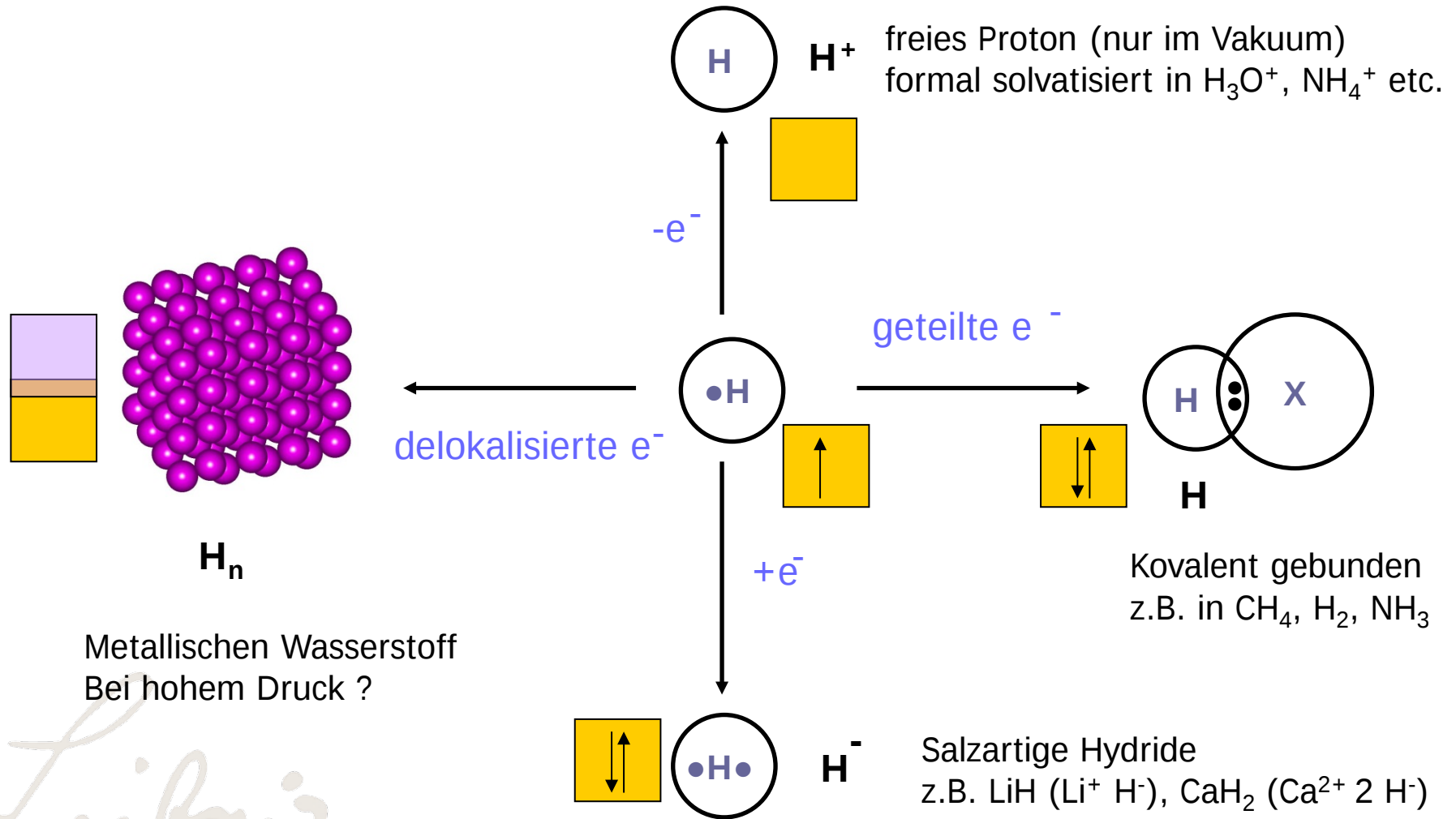
- 3. Metall/Elementorganische Verbindungen der Hauptgruppenelemente

» Alkali-Elemente

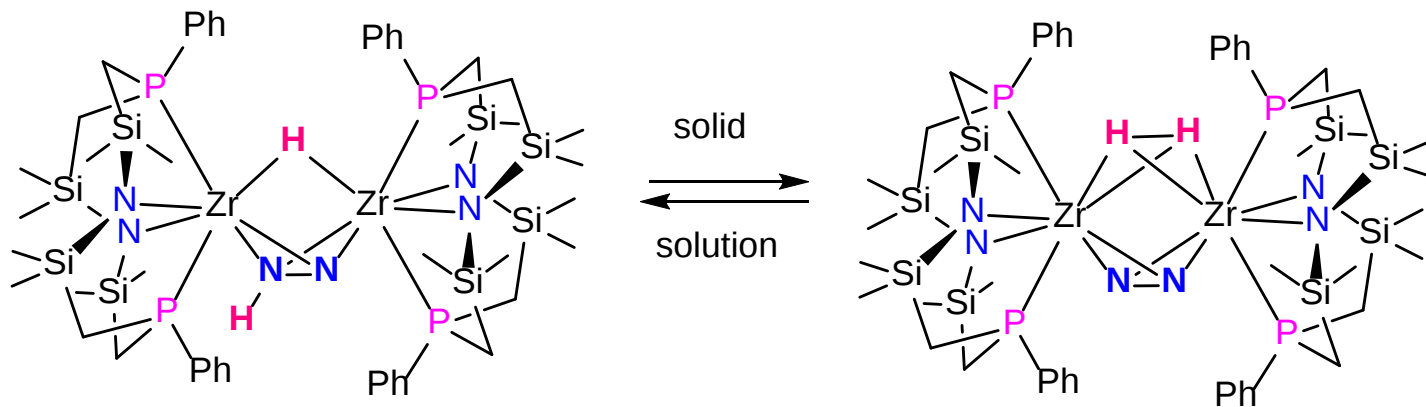
- Wasserstoff: Kohlenwasserstoffe, Hydride
- Lithiumorganyle (Synthese, Struktur, Bindung, Verwendung)
- Natrium-, Kaliumorganyle



1. Wasserstoff

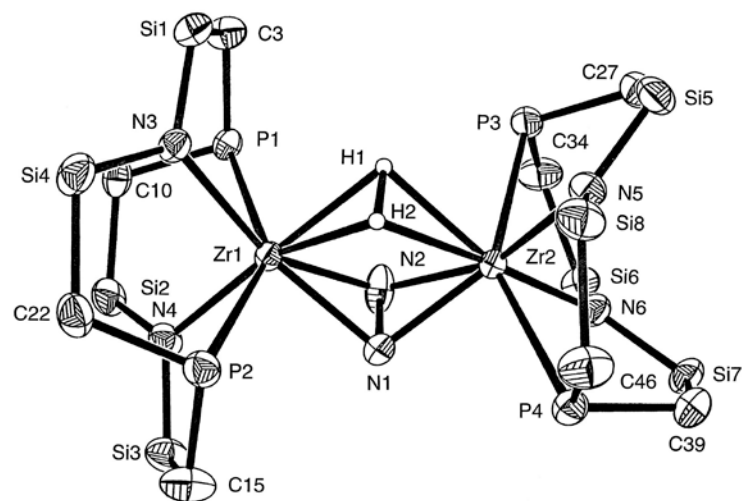
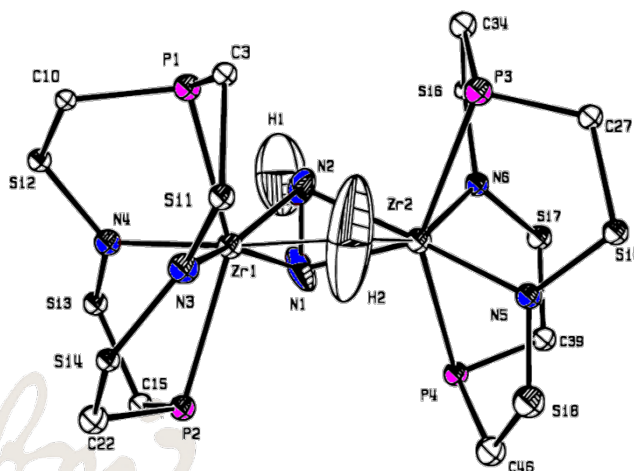


Neutronenbeugung vs. X-Ray



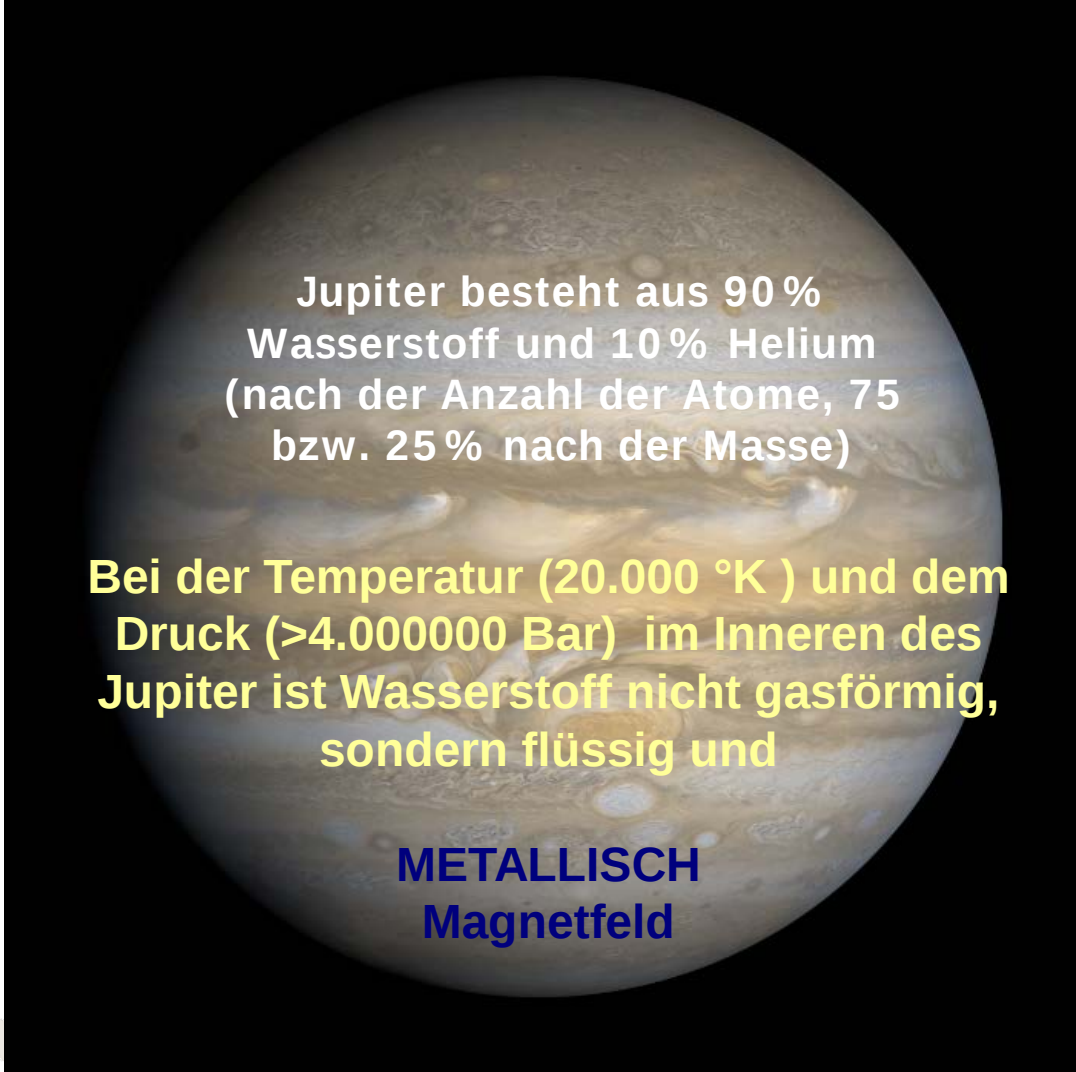
X-Ray Analysis 1997

Neutronenbeugung (25 K):



M. D. Fryzuk, W. W. Seidel, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 523.

σ -, π -, und δ -Bindungen



Jupiter besteht aus 90 %
Wasserstoff und 10 % Helium
(nach der Anzahl der Atome, 75
bzw. 25 % nach der Masse)

Bei der Temperatur (20.000 °K) und dem
Druck (>4.000000 Bar) im Inneren des
Jupiter ist Wasserstoff nicht gasförmig,
sondern flüssig und

METALLISCH
Magnetfeld

Kohlenwasserstoffe

gesättigte

ungesättigte

Alkane

Ketten
Ringe
Käfige

Alkene
Alkine
Aromaten

*sp³-Hybride
verknüpfte Tetraeder*

*sp²-, sp-Hybride
planar oder linear
120° bzw. 180°*

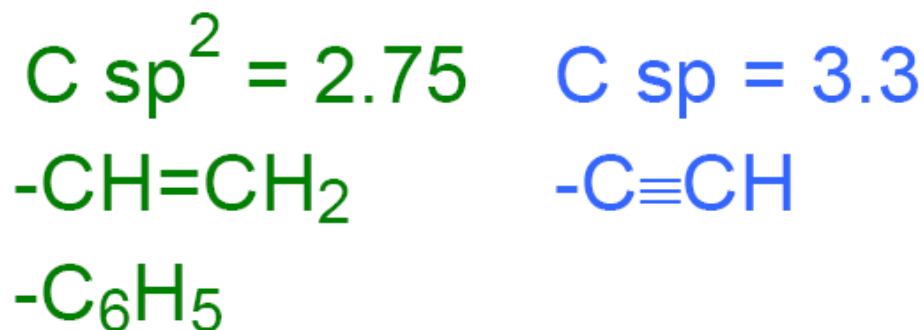
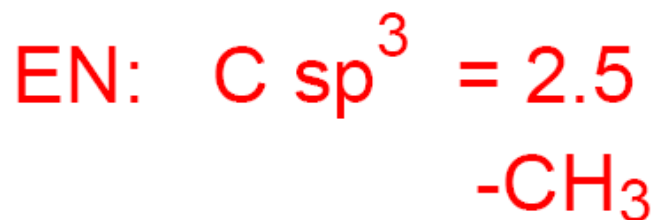
KW mit anderen Atomen:
RCOOH, R-NH₂, R-O-R, R-CHO, R-X
X = Halogen, etc.

Die Gruppenelektronegativität $EN(-C_nH_m)$

Einer Kohlenstoff-Baugruppe hängt stark ab

- vom **Hybridisierungsgrad**:

Da s-Elektronen einer stärkeren Kernanziehung unterliegen als p-Elektronen, wächst $EN(C)$ mit steigendem s-Anteil (gleichzeitig Zunahme des ionischen Bindungsanteils und der CH-Acidität)



- von den **Substituenten**

am C-Atom, die eine Partialladung am C-Haftatom induzieren können:

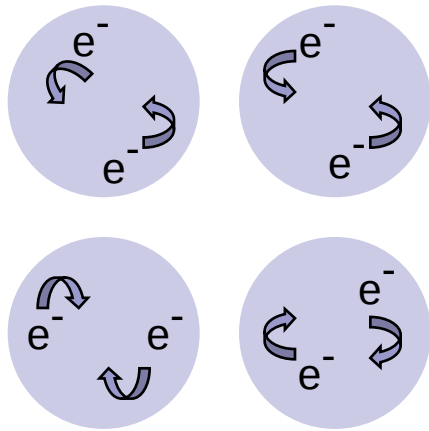
$ENG(CH_3) = 2.31$ M- CH_3 reaktiv

$ENG(CF_3) = 3.47$ M- CF_3 unreaktiv, (vgl. M-Cl)

ähnlicher Trend: $-C_6H_5$ vs $-C_6F_5$

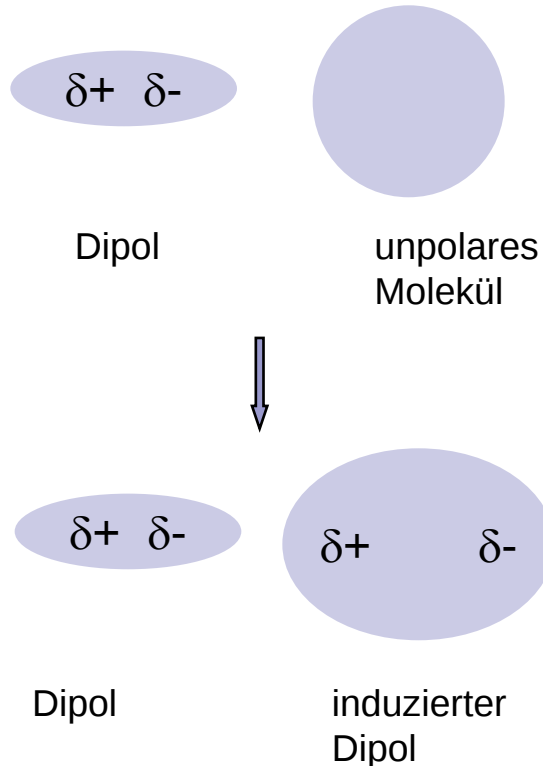
Schwache Wechselwirkungen: Van-der-Waals-WW

Dispersionskräfte

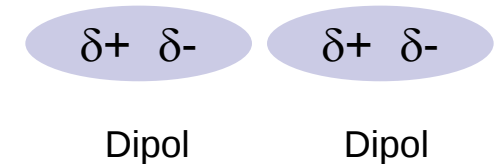


Schnelle Elektronenbewegung bewirkt Ladungsfluktuation

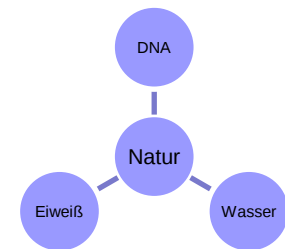
Induktionskräfte



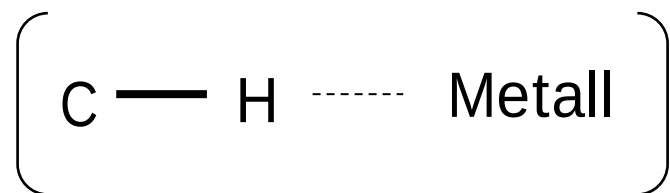
Dipol-Dipolkräfte



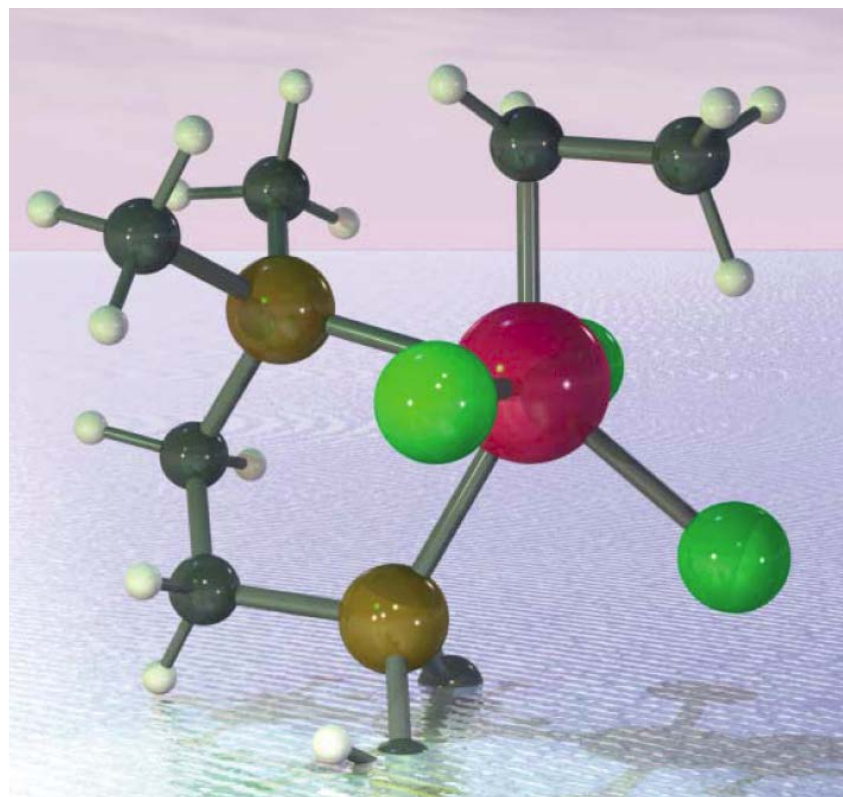
Elektrostatische Anziehung zwischen den Partial-Ladungen mit unterschiedlichem Vorzeichen



Agostische Wechselwirkung



W. Scherer und G. S. McGrady
Angew. Chem. **2004**, 116,1816.



Der Begriff „agostic“ wurde von Green eingeführt und leitet sich vom griechischen αγοστός ab, das als „einhaken“, „umfassen“, „hingezogen werden“ übersetzt werden kann.

Was ist die Ursache der Agostischen WW?

2-Elektronen-3-Zentrenbindung vs. Hyperkonjugation?



Bisher wurde angenommen, dass die agostische Wechselwirkung auf einer Donation von Ladungsdichte (formal) vom Alkylsubstituenten in ein leeres Orbital eines elektronenarmen Metallatoms beruht und die Bildung einer $2e3c-M\cdots HC$ -Einheit bewirkt.

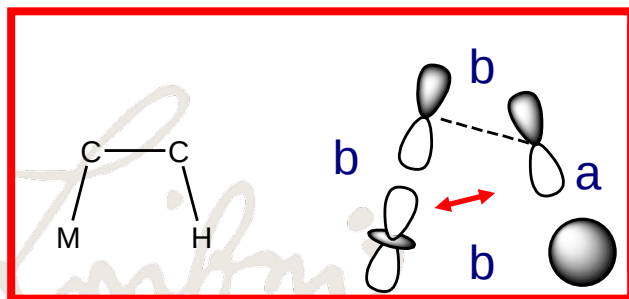
nur bei späten ÜMs

sonst

Delokalisation der M-C-Bindung

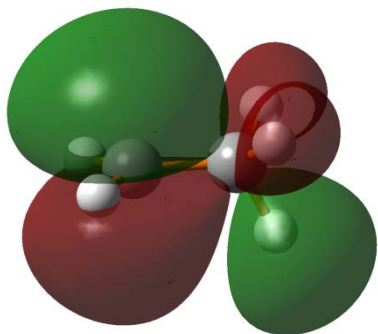
C_β -Atom Ww mit M

Sekundär der kurze $H\cdots M$ Abstand

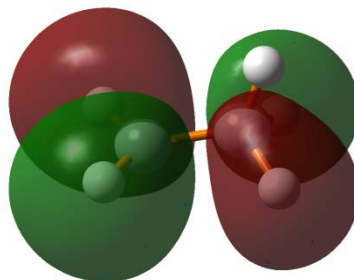


Die Wechselwirkung entsteht vielmehr durch negative hyperkonjugative Delokalisation der M-C-Bindungselektronen.

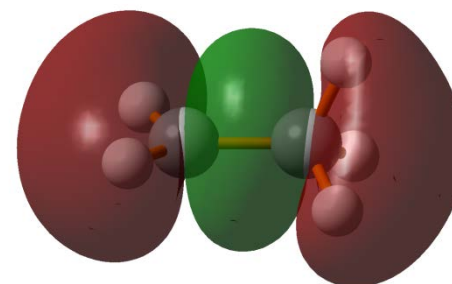
Zusatz: Ethyl-Carbanion: MO- und VB-Bild



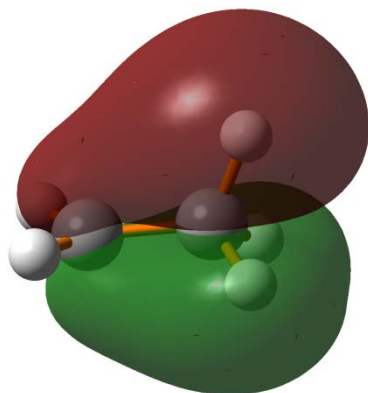
HOMO
LP an CH_2 delokalisiert in CH



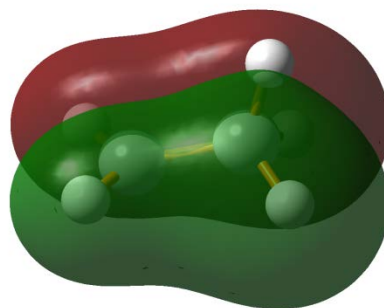
HOMO-1
C-H



HOMO-2
C-C + C-H



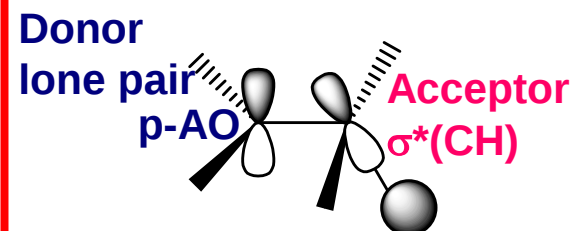
HOMO-3
LP an CH_2 delokalisiert in CH



HOMO-4
C-H + C-C

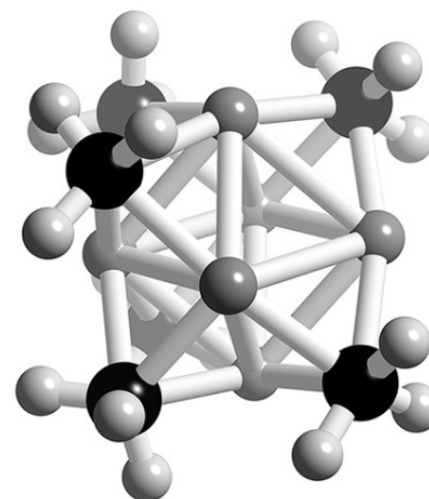
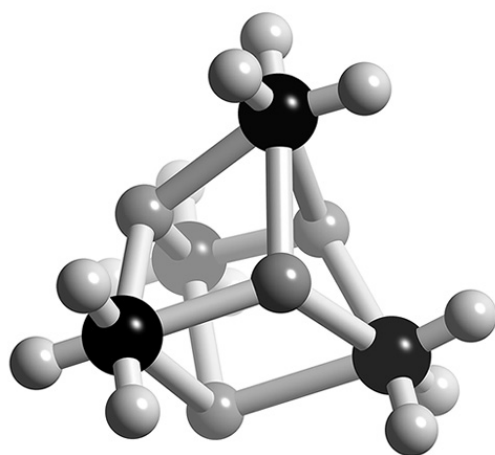
Intramolekulare **Donor-Acceptor** WW

$\text{p-AO} \rightarrow \sigma^*(\text{CH})$
„neg. Hyperkonjugation“



VB-Bild

Lithiumorganyle



Unterschied zum H-Atom ist die viel geringere EN (2.2 vs. 1.0)!

Kovalenz vs. Ionenbindung

Darstellungsmethoden für Lithiumorganyle

1. **Metall + organische Halogenverbindung – Direktsynthese**
2. Metall + Metallorganyl – Transmetallierung
3. Metallorganyl + Metallorganyl – Metallaustausch
4. Metallorganyl + Metallhalogenid – **Metathese**
5. **Metallorganyl + Arylhalogenid – Metall-Halogen-Austausch**
6. **Metallorganyl + C-H-acide Verbindung – Metallierung**
7. Quecksilbersalz + organische Verbindung – Mercurierung
8. Metallhydrid + Mehrfachbindung (Alken/Alkin) – **Hydrometallierung**
9. Metallorganyl + Mehrfachbindung (Alken/Alkin) – **Carbometallierung**
10. Metallorganyl + Carbenquelle – Carben-Insertion
11. Pyrolyse von Carboxylaten – Decarboxylierung
12. Arylierung mittels Diazoniumsalz
(spielt nur eine untergeordnete Rolle in der Element-organischen Chemie)

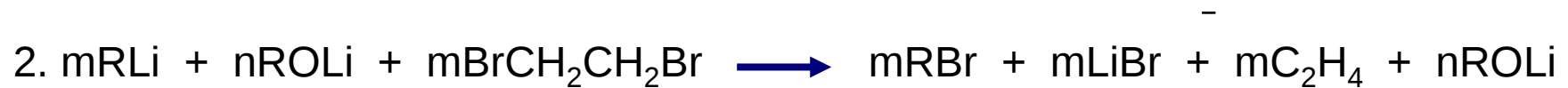
Darstellung erfolgt nach den Methoden 1-3, 5, 6, 9, hauptsächlich 1 und 6

Darstellungsmethoden für Lithiumorganyle

- Darstellung erfolgt nach den Methoden 1-3, 5, 6, 9, hauptsächlich **1** und **6**
- Methode 1: Startmaterial Lithium-Metall
- Methode 6: Startmaterial kommerziell erhältliches Butyllithium
- **Beachte:** Reaktion von Lithium mit Stickstoff (Li_3N -Bildung), deshalb ist bei bestimmten Reaktionen **nur Argon** zu verwenden
- Darstellung erfolgt nicht nur in Ethern, sondern auch in Kohlenwasserstoffen (*n*-Hexane, *n*-Pentane) oder Toluol etc.



Bestimmung des RLi - Gehaltes



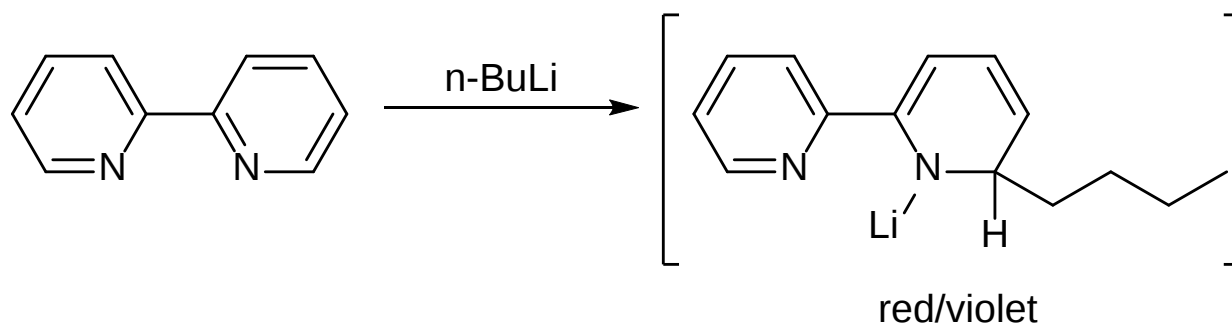
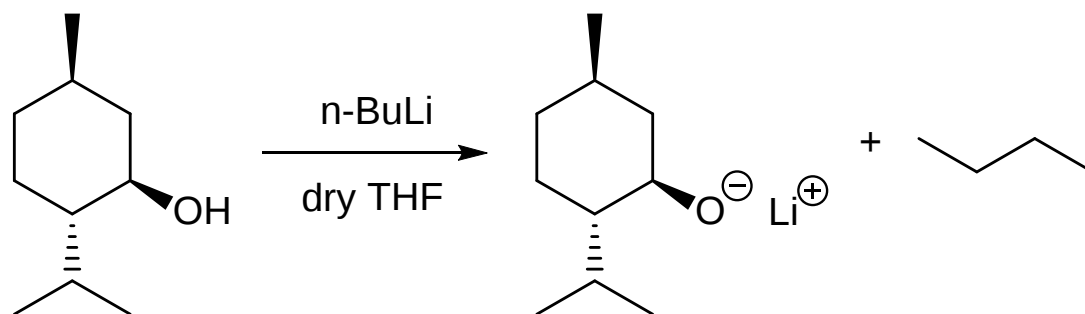
Gehalt an RLi (m+n)-n

- Entwickelt von GILMAN 1964
- die Alkyl lithium-Konzentration wird als Differenz zur Gesamtmenge des Lithiums bestimmt

Nachteil: Aufwendig und relativ ungenau.

Bestimmung des RLi - Gehaltes

Titration von Alkylolithium-Lösungen mithilfe von *Charge Transfer* Komplexindikatoren



Das Rezept

An oven dried 25 mL three neck flask equipped with a nitrogen inlet adapter, a stirring bar and two rubber septa was cooled under a stream of nitrogen. Upon cooling the flask was charged with ca. 200 mg of menthol (**but accurately weighed out!**), ca. 5 mg of 2,2'-dipyridyl and 10 mL of dry THF. To the resulting solution is added the organometallic reagent (alkyl lithiums) via a 1.0 mL syringe (graduated in 0.01 mL increments) in a dropwise fashion. During addition, it will be observed that periodic quantities of a red colored substance will appear in solution. This is the charge transfer complex between the alkyl lithium and 2,2'-dipyridyl, and it will be noted that in the early stages of this titration this red color will disperse rapidly. As one nears the endpoint, the red coloration will require longer periods of time to disperse. At this point, it is necessary to slow the rate of addition of the alkyl lithium reagent as the endpoint is approaching. Eventually, the addition of a single drop of alkyl lithium will cause a persistent red coloration of the solution. This is the endpoint of the titration. Take note of the final volume of the syringe. The difference between the original volume of organometallic solution and this final volume of solution represents the volume of the titrant. Repeat this titration two additional times using a fresh flask, solvent, 2,2'-pyridyl, and menthol. The average of these three runs constitutes the molarity of the alkyl lithium solution.

Shown below is the chemical reaction which is occurring during the titration, as well as a sample calculation for determining the molarity of the alkyl lithium solution. Note that the calculation is virtually identical to that done in Procedure 1. In this example, 200mg of menthol was used, which required 0.73mL of the RLi solution to reach endpoint.

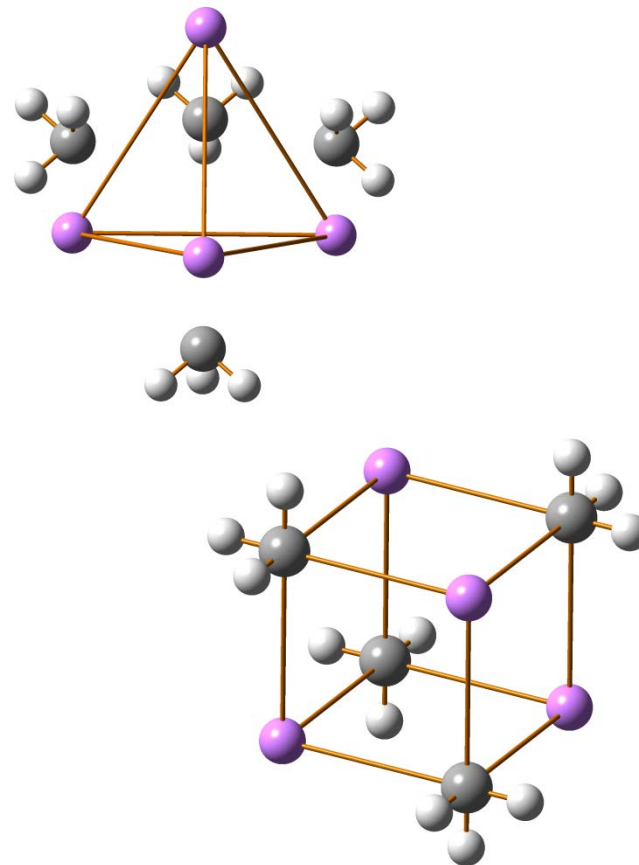
0.200g menthol = 1.30mmol menthol, which reacts with **1.30mmol RLi**;
this amount of RLi was present in **0.73mL** of the analyte.

Since molarity equals moles/L, it also equals mmol/mL. Thus:

1.30 mmol RLi / 0.73mL solution = 1.78M RLi soln.

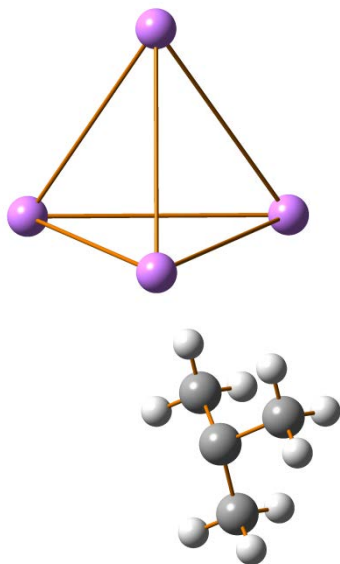
Struktur und Bindung in $[\text{LiMe}]_4$

- Gemeinsames Strukturmerkmal der Organyllithium-Verbindungen ist ihre Tendenz Oligomere zu bilden
- Klassisches Beispiel ist die Bildung des LiMe-Tetramers $(\text{LiMe})_4$
- Die Methylgruppen ww mit den drei benachbarten Li-Atomen des Li_4 -Tetraeders
- Diese intermolekularen WW sind für die geringe Flüchtigkeit und die Unlöslichkeit von MeLi in unpolaren Lösungsmitteln verantwortlich!

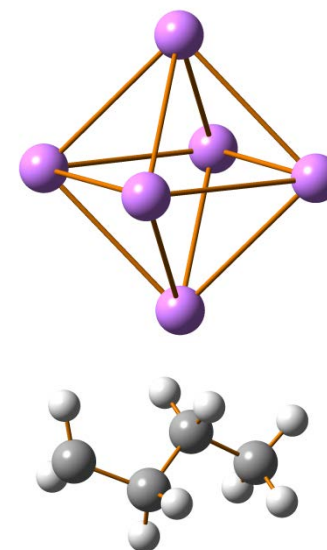


$(\text{LiMe})_4$ -Tetramer im Feststoff oder polaren Lösungsmitteln

Struktur und Bindung in $(\text{LiR})_n$



tetredrisch versus oktaedrisch



$(\text{Li}^t\text{Bu})_4$ -Tetramerr im Feststoff oder unpolaren Lösungsmitteln

$(\text{Li}^n\text{Bu})_6$ -Hexamer im Feststoff oder unpolaren Lösungsmitteln

- Die Aggregation von Organyllithium-Verbindungen hängt unmittelbar von LM und dessen Donorcharakter ab
- Die Struktur des am häufigsten verwendeten n -BuLi ähnelt dabei der des MeLi in polaren LSM; Unterschiede Tetramer-Hexamer resultieren aus den schwächeren intermolekularen WW des BuLi; die negative Ladung wird besser verteilt!

Abhängigkeit der Struktur vom Solvens

LiR	Solvent	Aggregation
MeLi	Kohlenwasserstoff THF, Diethylether TMEDA	hexamer tetramer monomer
BuLi	Cyclohexan Diethylether	hexamer tetramer
<i>t</i> -BuLi	Kohlenwasserstoff	tetramer
PhLi	THF, Diethylether	dimer
BzLi	THF, Diethylether	monomer
AllylLi	Diethylether THF	polymere Kette monomer

20

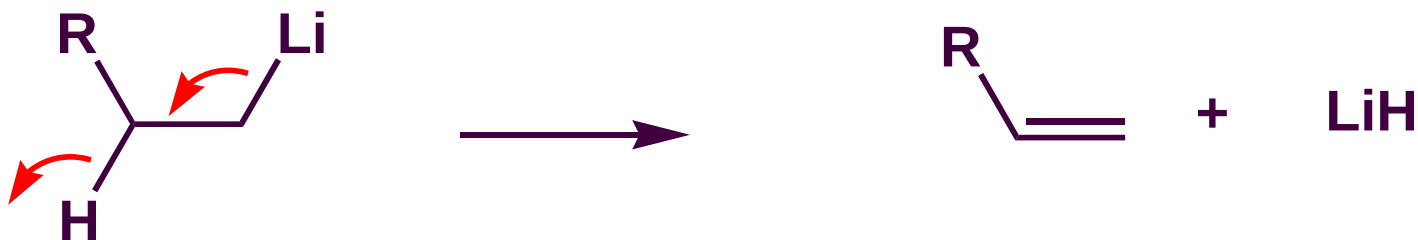
Stabilität von Organolithiumverbindungen

Haltbarkeit von Alkyl-Lithiumverbindungen in Ethern:

$\tau_{1/2} = 100\text{h}$	Et_2O	THF	DME
Li-n-Butyl	0°C	-50°C	-100°C
Li-Methyl	50°C	-80°C	-50°C
Li-tert. Butyl	-50°C	-100°C	-150°C

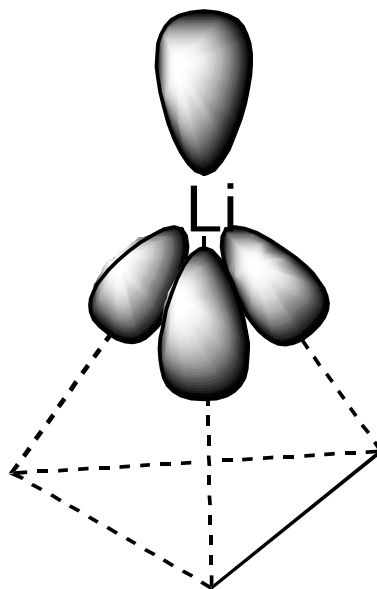
Zerfallsraten von Lithium-Organylen

Temperatur	$n\text{BuLi}$	$n\text{BuLi (90\%)}$	secBuLi
0°C	0,00001	0,0005	0,003
5°C	0,0002	0,0011	0,006
35°C	0,017	0,11	0,32



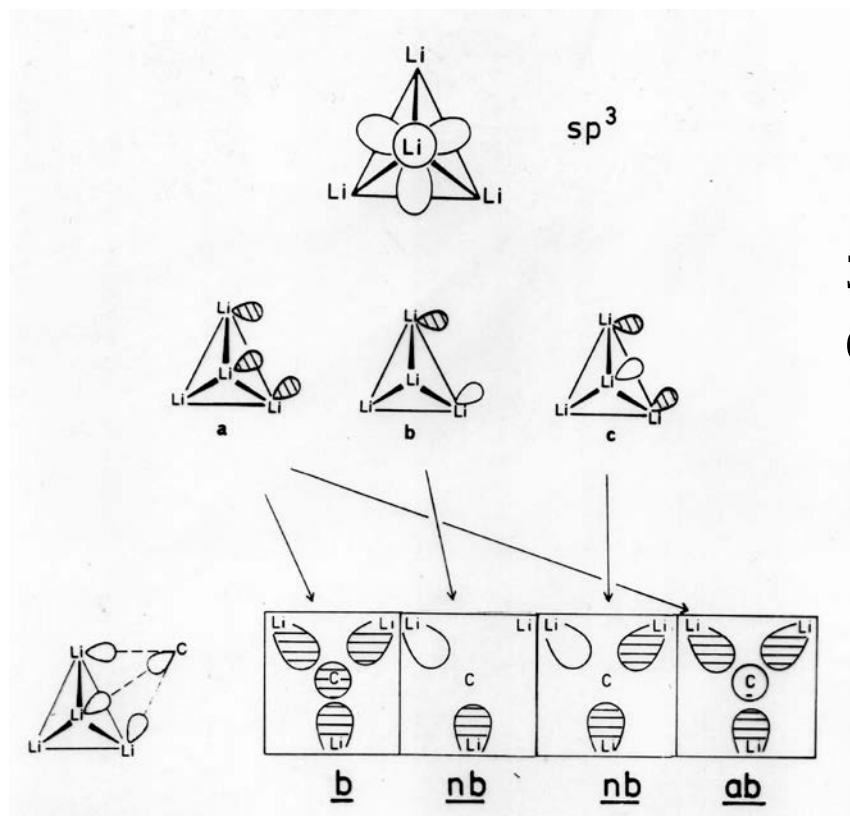
β -Eliminierung Alken und Lithiumhydrid
Aufbewahrung bei $< 5^\circ\text{C}$

Bindungsmodelle für Lithiumalkyle

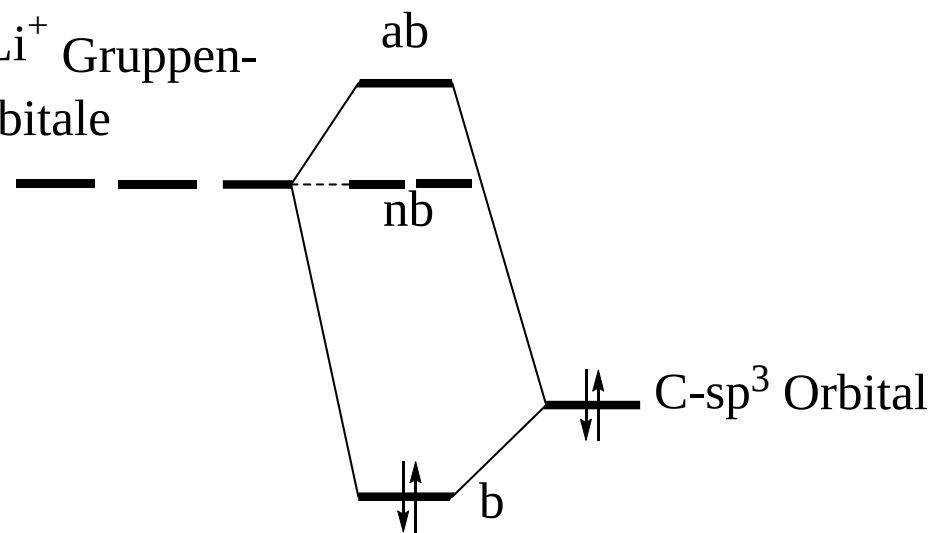


sp^3 -Hybridisierung am Li^+

Bindungsmodelle für Lithiumalkyle



3 Li^+ Gruppen-
Orbitale



Wechselwirkung 85 % (?) ionisch !!

- Die chemische Bindung in Lithiumorganylen ist immer noch nicht voll verstanden!

Organometallics **1996**, 15, 2923 – 31.

Probleme:

1. Ladungen abhängig von der Methodik! Problem Populationsanalyse!

z.B. **NPA Ladungen 90%** Ionizität

Hirshfeld Ladung für $(\text{MeLi})_n$: Ionizität sinkt von **50 nach 30%** entlang:

$$n = 1 < 2 < 4$$

2. Bedeutung der 2p-Orbitale am Li

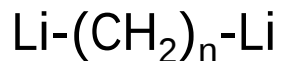
Verschiedene Zerfallswege

- 0. Li-Alkylverbindungen sind extrem basisch !!!!!
und nucleophil
- 1. Strukturtypen von Li-Verbindungen:
 - Mehrzentrenbindungen, in denen ein Alkylanion über 3 Li^+ Zentren sitzt ($n=4$) oder auf einer Kante ($n=2$).
- 2. Struktur von Alkylolithium Verbindungen sind dynamisch in Lösung.
- 3. Bindung zwischen Li^+ und R^- ist extrem polar - aber trotzdem gerichtet.
- 4. Die freien Li^+ Valenzen werden durch intermolekulare WW oder durch zugesetzte Basen abgesättigt.

Strukturen lassen sich designen !

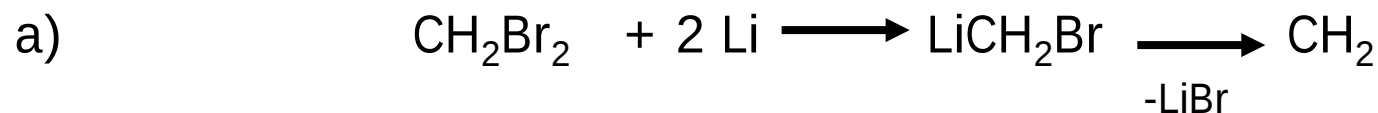
Höher lithiierte Verbindungen

mit Alkylbrücken



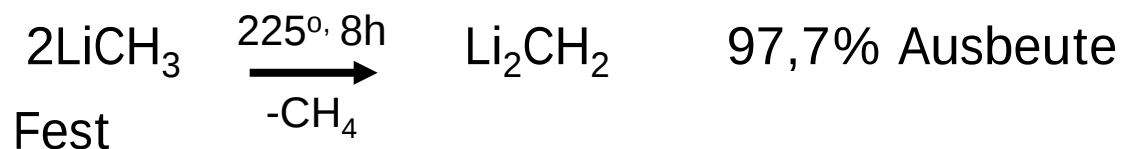
Topics Curr. Chem. **1987**, 138, 1

n=1



Carben !

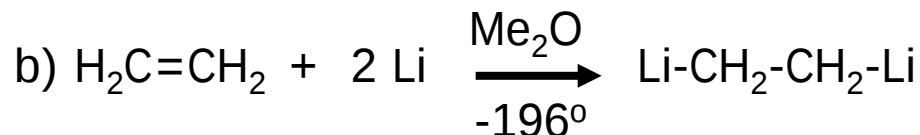
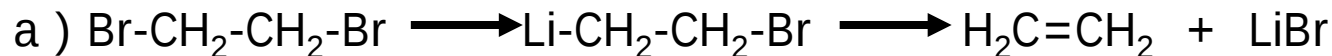
b) Selbstmetallierung



27

Höher lithiierte Verbindungen

n=2



Auch Spuren höherer Alkane (z.B. $\text{Li-(CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-Li}$)

Nachweise

1) D_2O

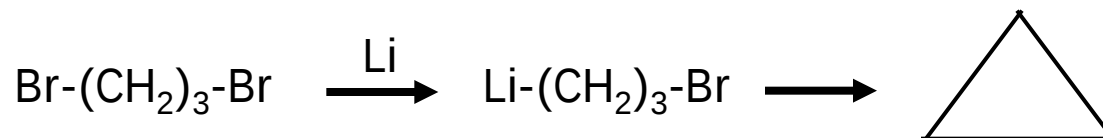
2) $\text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{CH}_2\text{N}_2 \longrightarrow \text{-COOMe}$

3) $\text{Me}_3\text{SnCl} \longrightarrow \text{-SnMe}_3$

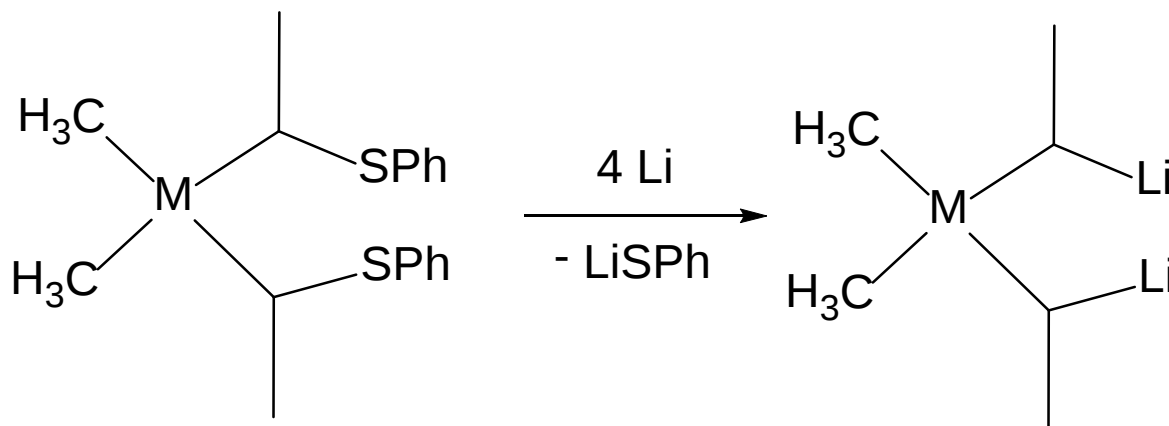
Höher lithiierte Verbindungen

n=3

a)



b)

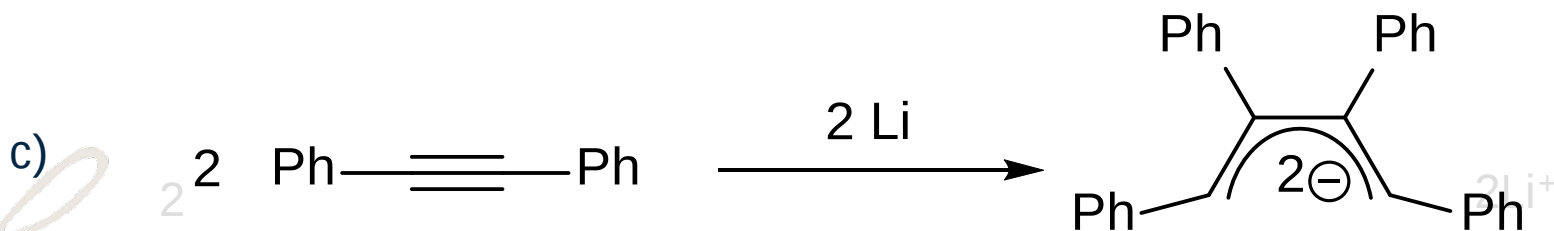
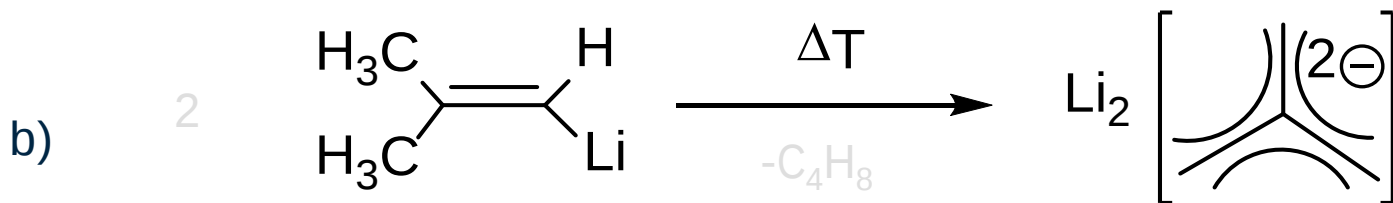
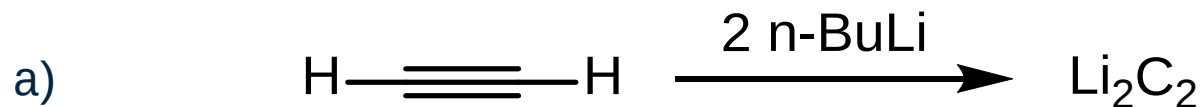


J. Organomet. Chem. **1988**, 338, 159.

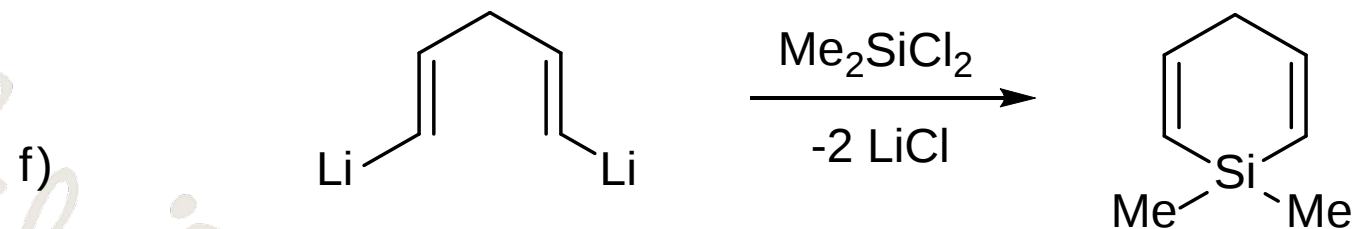
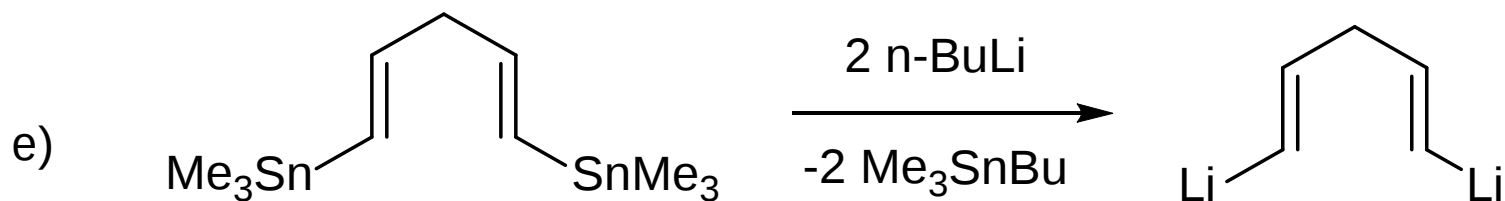
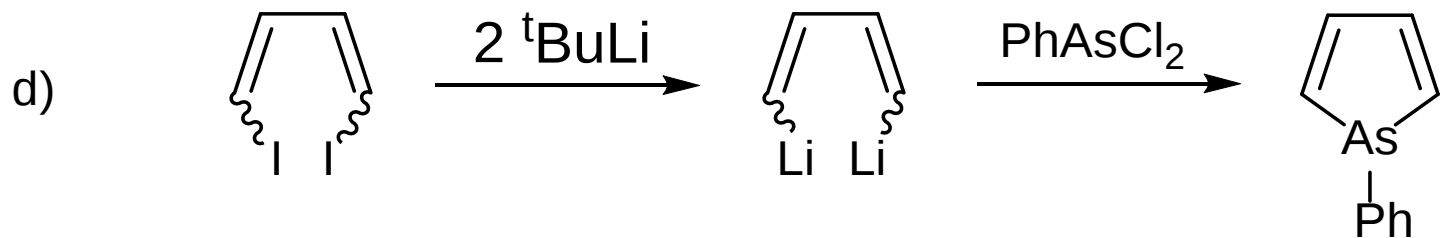
n=4

ist unproblematisch (?)

Ungesättigte Brücken



Ungesättigte Brücken



Anwendungen: Aktivierung *CH*-azider Verbindungen



Nachteil: sehr langsam trotz großer pK_a ($44 - 37 = 7$) Unterschiede

Kinetik $\longleftrightarrow$ Thermodynamik

Thermodynamik lässt sich durch Zugabe von **koordinierenden Liganden** beeinflussen ! (siehe TMEDA)

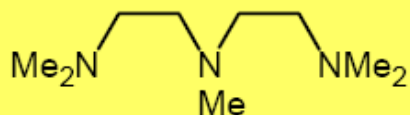
Aggregatbildung führt zu einer "Deaktivierung" von n-BuLi

Typische Komplexbildner für Alkali-Metalle

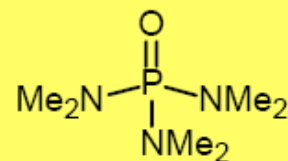
- Aufhebung der WW zwischen den $(\text{MeLi})_4$ -Einheiten durch Donorsolventien (THF, Et_2O)
- weitere Reaktivitätssteigerung durch Zusatz von Komplexbildnern



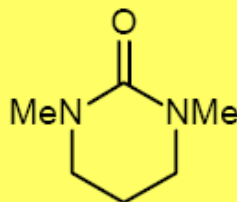
TMEDA



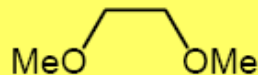
PMDTA



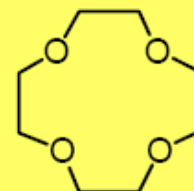
HMPT



DMPU

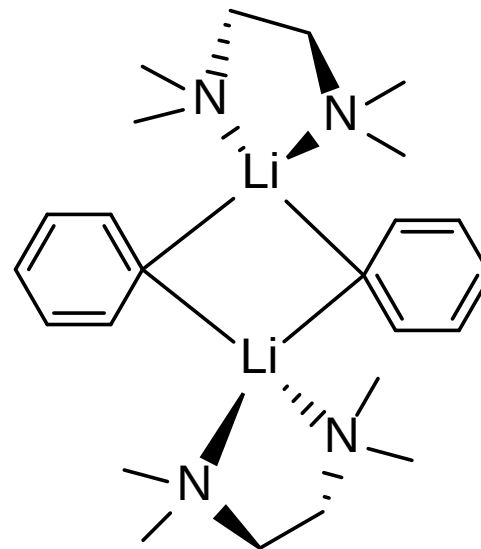
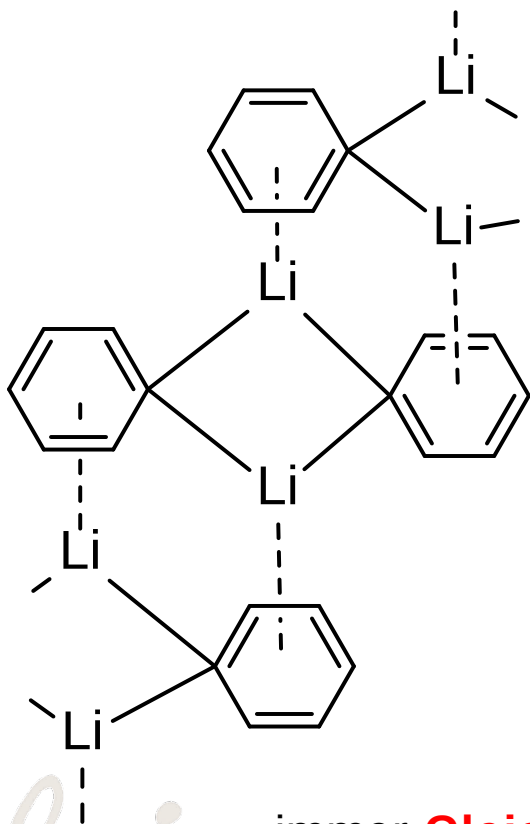


DME



12-Krone-4

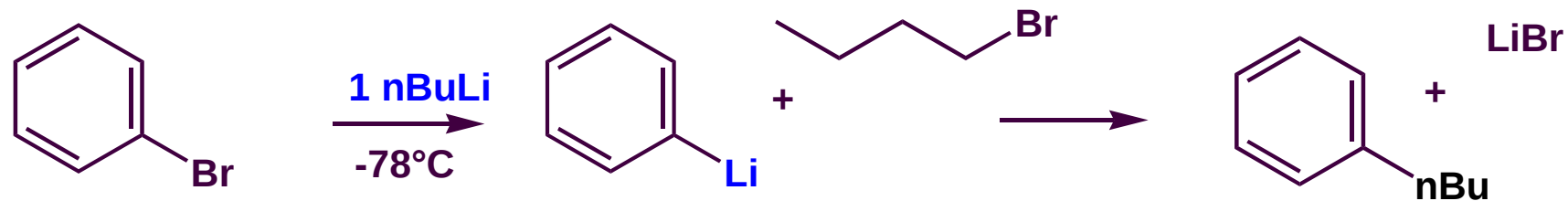
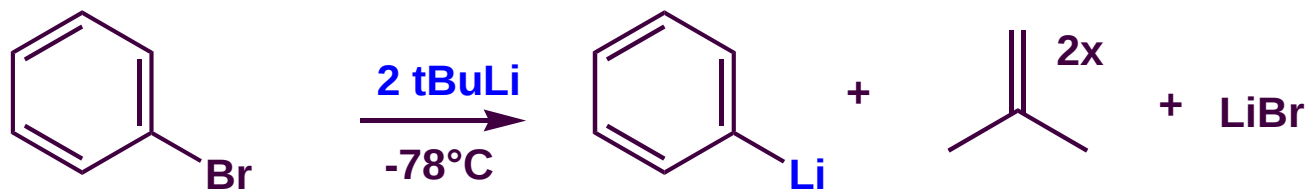
Beispiel Phenyllithium



Aggregation lässt sich durch Zugabe von Komplexbildnern steuern zB. TMEDA

- immer **Gleichgewichtsreaktion**
- Arylverbindungen C-H-acider als Alkylverbindungen

n-BuLi vs. t-BuLi



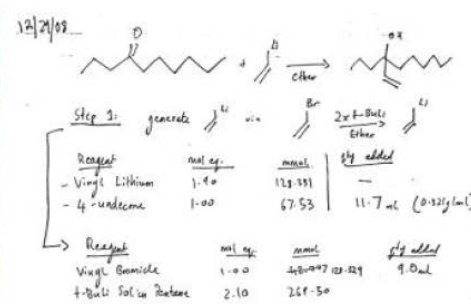
When things go bad...

- Butyllithium-Verbindungen sind pyrophor
- Endzündbarkeit steigt wie folgt:
 $n\text{-BuLi} < \text{sec-BuLi} < \text{tert-BuLi}$
- Äußerste Vorsicht beim Arbeiten mit $t\text{BuLi}$
- Vorsichtsmaßnahmen:
 - Mengen größer als 10 mL nur mit Kanülen transferieren
 - Keine Einwegspritzen
 - Spritzen niemals mehr als 60% füllen
 - Keine leicht brennbaren Flüssigkeiten im Abzug
 - Feuerfeste Kittel
 - Nicht ohne Aufsicht arbeiten

When things go bad...

- ... ist das Leben in höchster Gefahr!

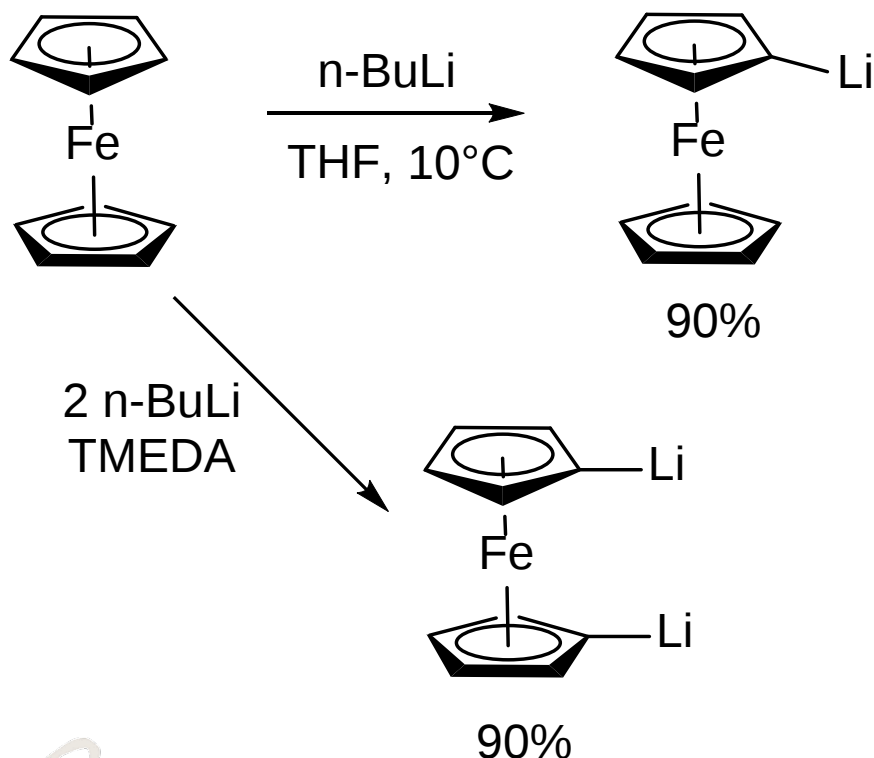
December 29, 2008



Sheharbano Sangji



Lithiierung von Ferrocen

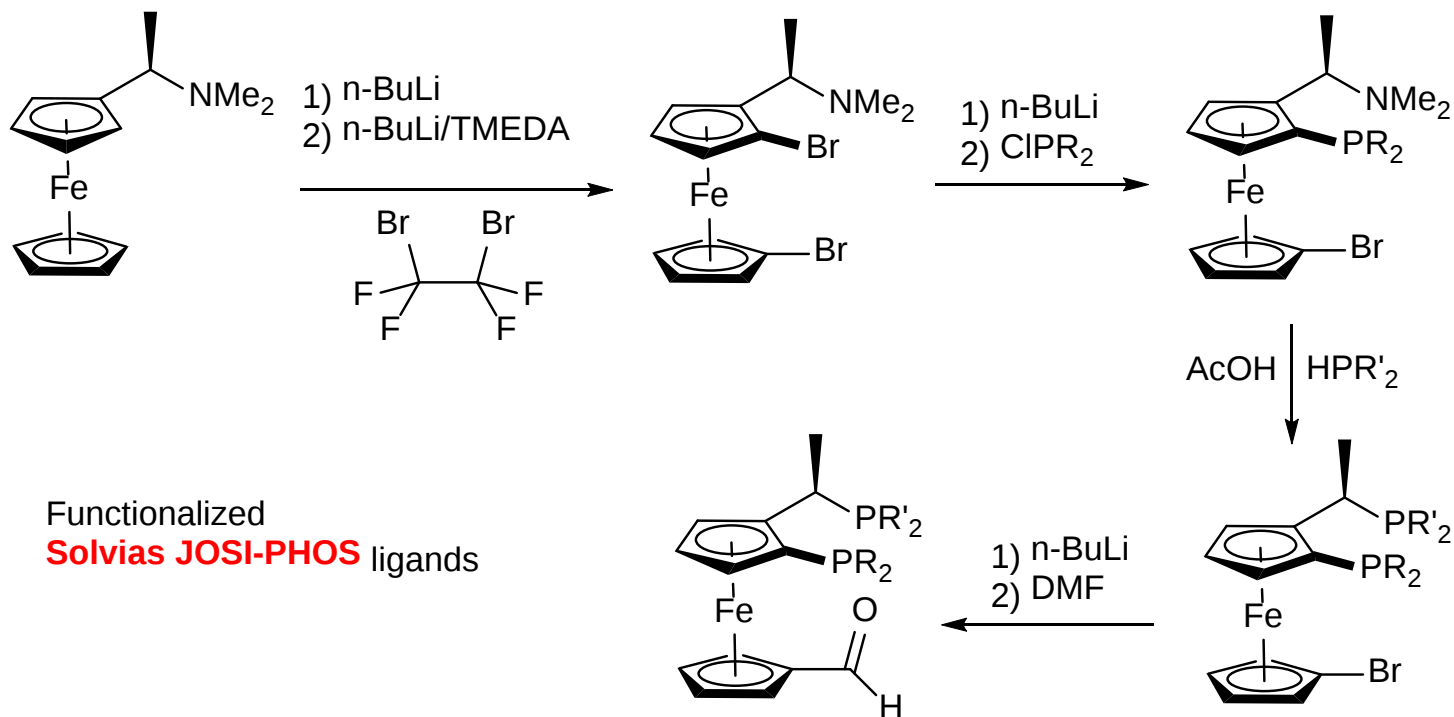


Funktionsweise TMEDA

- 1) Abbau der Aggregate
- 2) Polarisierung der Li-C Bindung
 - größerer Carbanion Charakter
 - stärkere Nucleophilie

alternativ $t\text{-BuLi}$

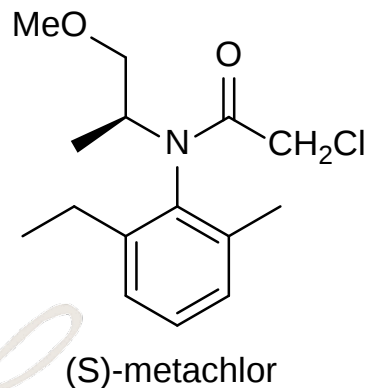
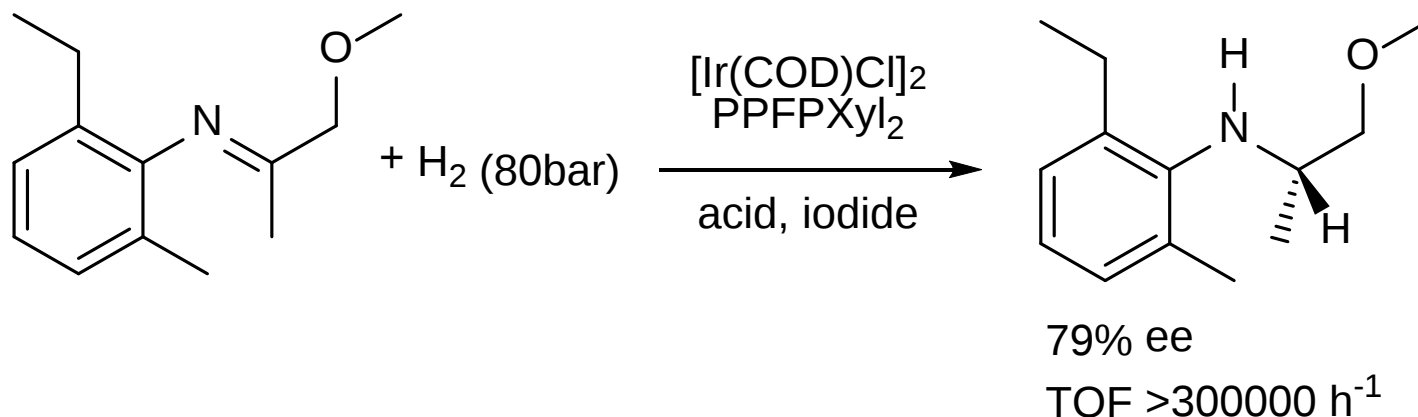
A Real-World Example



Ultimativer Test für ein Ligandensystem ist die Anwendbarkeit!

Blaser, HU., Brieden, W., Pugin, B. et al. Topics in Catalysis (2002) 19: 3. <https://doi.org/10.1023/A:1013832630565>

Industrielle Synthese von (S)-Metachlor



Ultimativer Test für ein Ligandensystem ist die Anwendbarkeit:

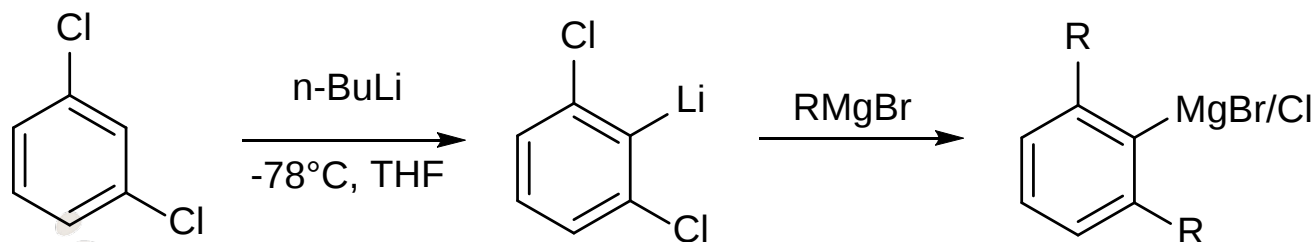
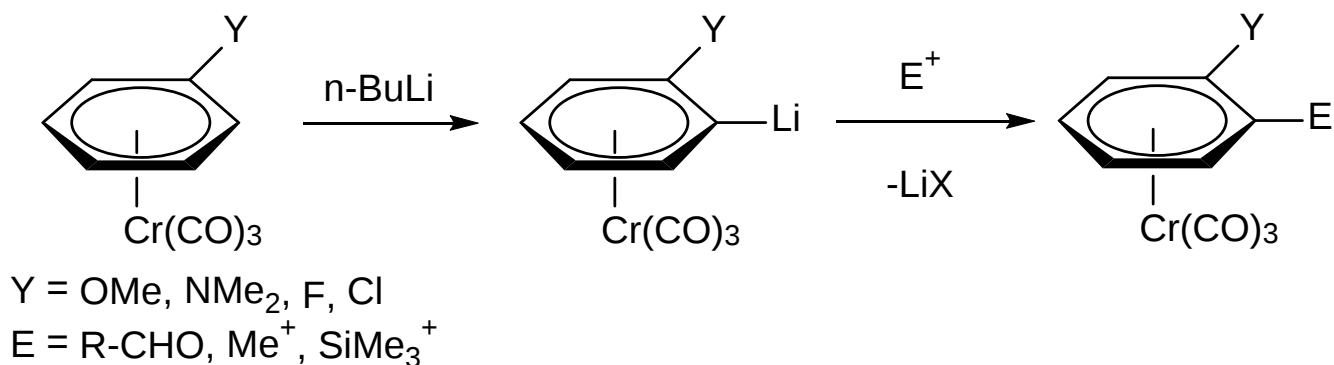
Metachlor, die aktive Spezies im Herbizid Dual[®], aktiv sind nur die beiden S-Diastereomere.

Blaser, HU., Brieden, W., Pugin, B. et al. Topics in Catalysis (2002) 19: 3. <https://doi.org/10.1023/A:1013832630565>

Directed-Ortho-Metalation

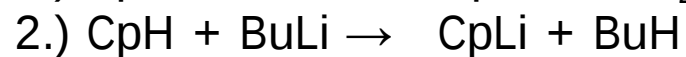
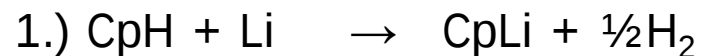
Erste Arbeiten in den 1940er Jahren durch Gilman und Wittig

V. Snieckus: DOM *Directed ortho metalation*



V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.

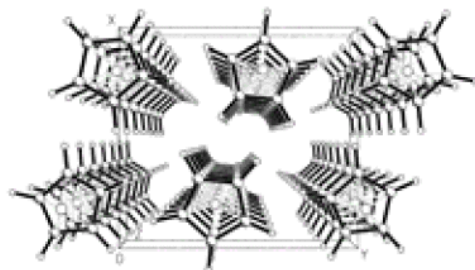
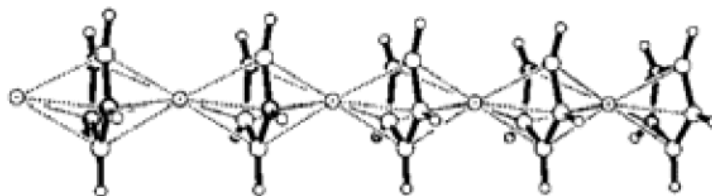
Lithium Cp-Verbindungen



Thiele

Chem. Ber. **1900**, 33, 666.

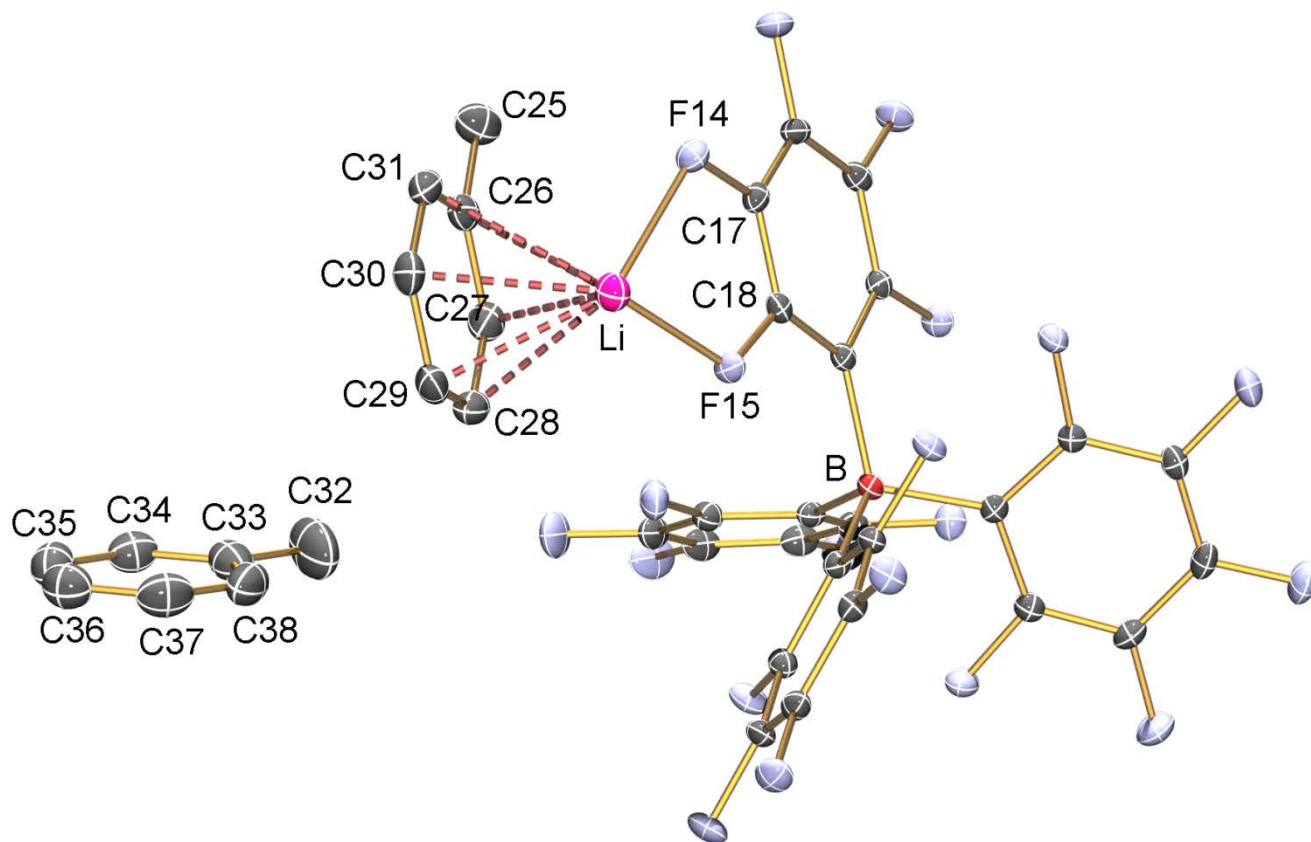
Struktur von basenfreiem LiCp



Dinnebier, Olbrich, Behrens **1997**

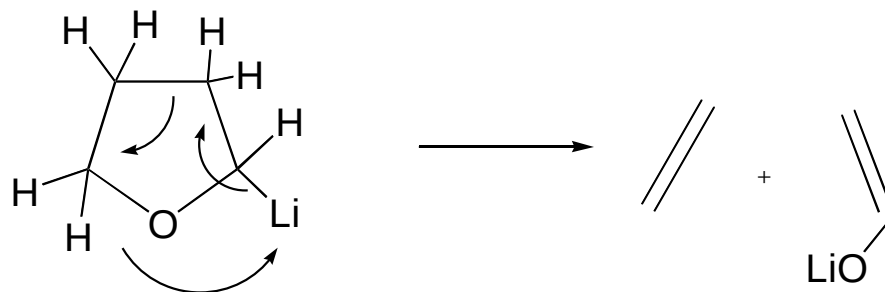
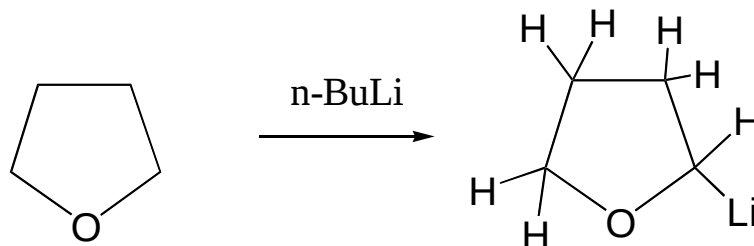
97 Jahre nach der Entdeckung !!

η^6 -gebundenes Li^+ Ion



M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, 29, 1421.

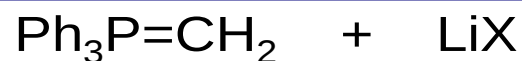
Anwendung: α -Metallierung von Ethern



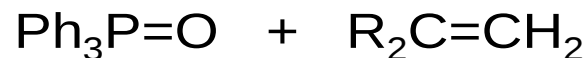
Oft störende Nebenreaktion in THF

$t_{1/2} = 10\text{min}$ (35°C)

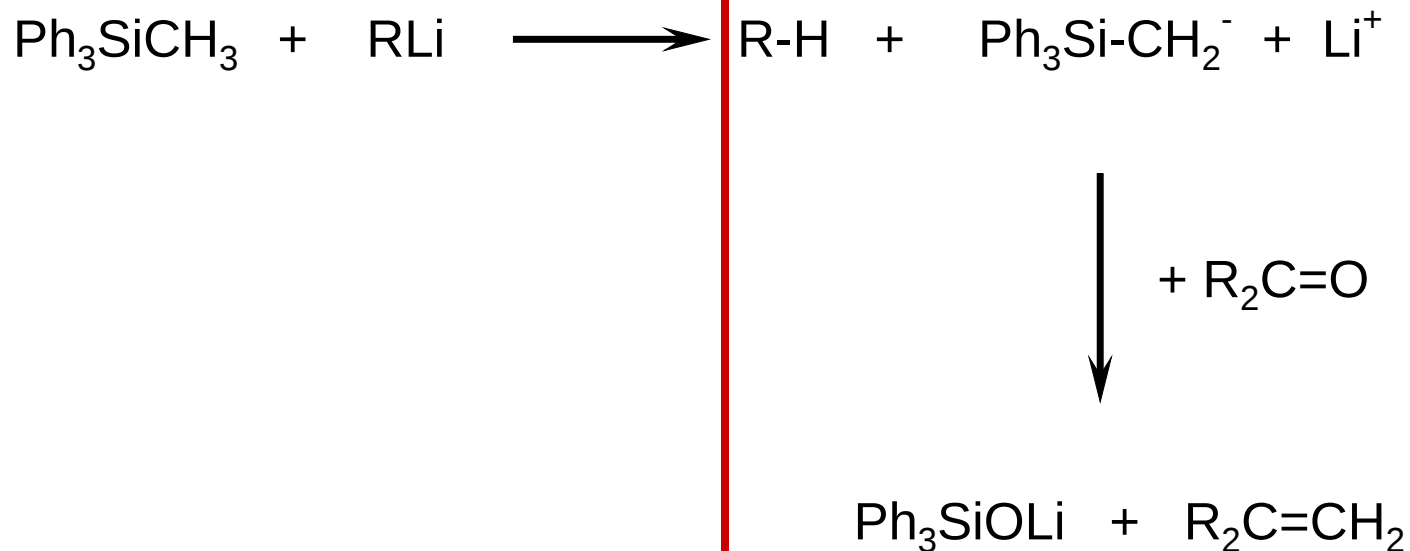
Reaktivität: Deprotonierung von Alkylphosphonium-Salzen



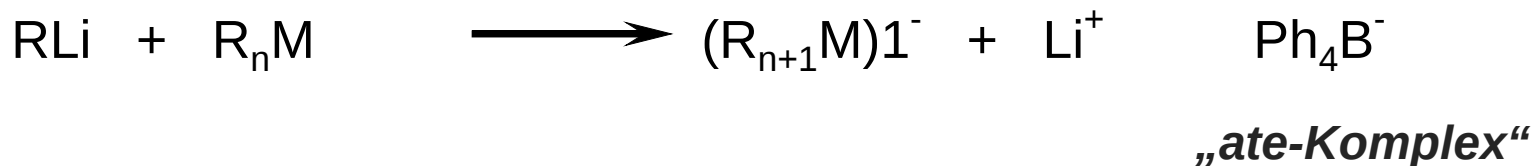
Wittig-Reaktion



Reaktivität: Peterson-Olefinierung



Reaktivität – Umsetzungen mit Haupt- und Nebengruppenhalogeniden



- Metallierung und weitere Reaktionen
 - Deprotonierung von Organophosphonium-Ionen
 - Carbolithiierung,
 - Addition an Mehrfachbindungen
 - Umsetzungen mit Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallhalogeniden
-
- **Potentielle Gefahr durch pyrophore BuLi-Derivate**

Organyle der Alkalimetalle: Na, K, Rb, Cs

- Im Vergleich mit den Lithiumorganylen spielen CH-Verbindungen des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums nur eine **untergeordnete Rolle!**
- **Ausnahmen** sind NaCp und NaPh
- Der **Ionencharakter** der M-C-Bindung nimmt dabei in der Reihenfolge vom Lithium zum Cäsium zu.
- Na-Cs-Organyle sind **extrem reaktiv**, aber handhabbar und lagerbar.
- von den Bedingungen abhängig!

In Lösung reagieren sie meist innerhalb sehr kurzer Zeit auch mit Kohlenwasserstoffen.

- Diese Reaktivität beruht auf dem hervorgehobenen **Carbanionencharakter** dieser Verbindungen.

Organyle der Homologen des Lithiums

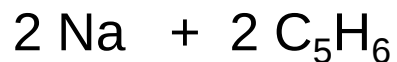
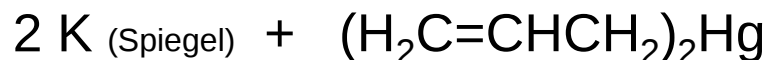
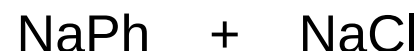
1. Metall + organische Halogenverbindung – **Direktsynthese**
2. Metall + Metallorganyl – **Transmetallierung**
3. Metallorganyl + Metallorganyl – Metallaustausch
4. Metallorganyl + Metallhalogenid – Metathese
5. Metallorganyl + Arylhalogenid – Metall-Halogen-Austausch
6. Metallorganyl + C-H-acide Verbindung – **Metallierung**
7. Quecksilbersalz + organische Verbindung – Mercurierung
8. Metallhydrid + Mehrfachbindung (Alken/Alkin) – Hydrometallierung
9. Metallorganyl + Mehrfachbindung (Alken/Alkin) – Carbometallierung
10. Metallorganyl + Carbenquelle – Carben-Insertion
11. Pyrolyse von Carboxylaten – Decarboxylierung
12. Arylierung mittels Diazoniumsalz
(spielt nur eine untergeordnete Rolle in der Element-organischen Chemie)

Darstellung erfolgt im wesentlichen nach den Methoden 1, 2 und 6

Organyle der Homologen des Lithiums

Darstellung

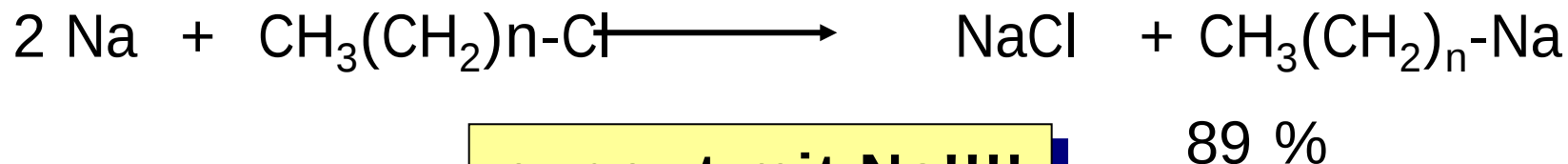
Beispiele:



Organyle der höheren Homologen von Li: Na, K, Rb, Cs

Synthese:

1.) Direktsynthese



nur gut mit Na!!!!

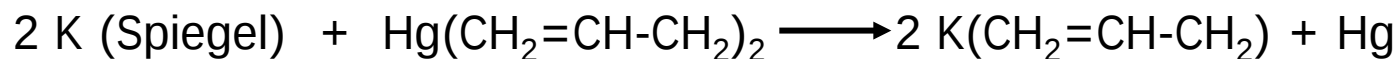
mit Kalium **Nebenreaktion** (Wurtz Kopplung):



Wichtige Reaktion !!!

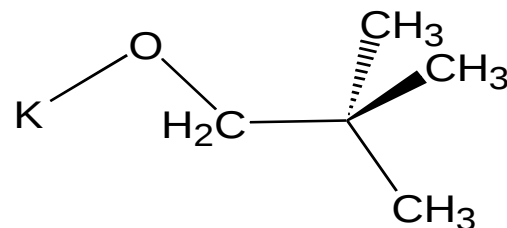
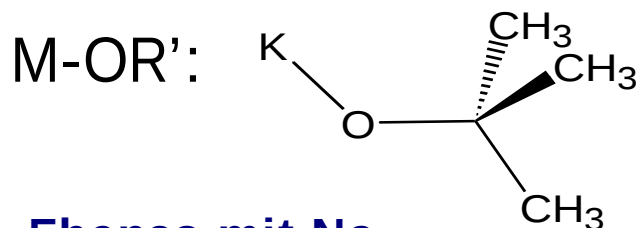
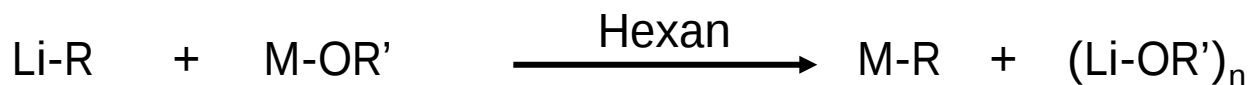
Organyle der höheren Homologen von Li: Na, K, Rb, Cs

2.) Transmetallierung



3.) Metathese-Reaktion

Schlosser & Brandsma

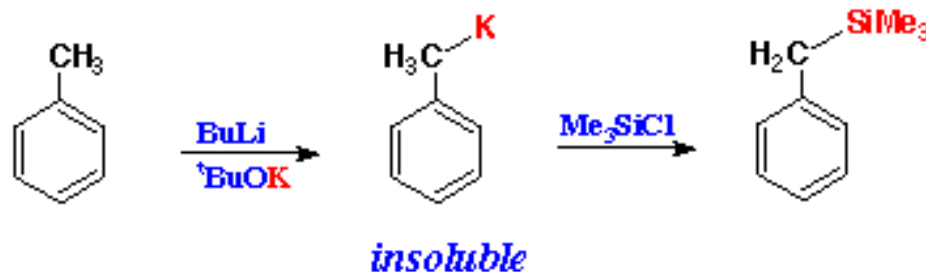


Ebenso mit Na

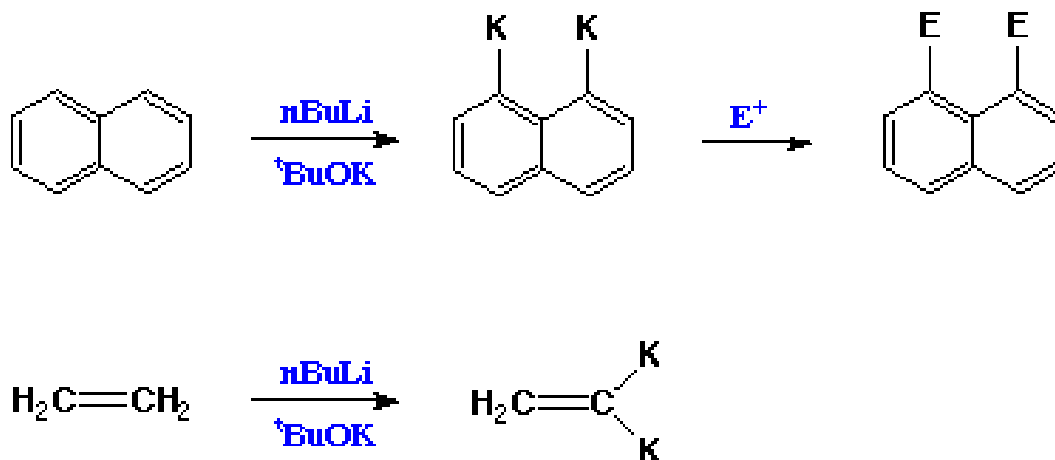
Preparative Polar Organometallic Chemistry Vol. 1 and 2,
Brandsma & Verkruijsse, Springer Verlag,
Organometallics in Synthesis, Schlosser, Wiley-VCH

Schlosser-Base ist...

... die Kombination von BuLi / KOtBu (1:1), ein Kaliumorganyl, stabilisiert durch LiO^tBu. Deprotonierung mit der Schlosser-Base führt zu nahezu unlöslichen Kalium-organylen, die *in situ* eingesetzt werden.



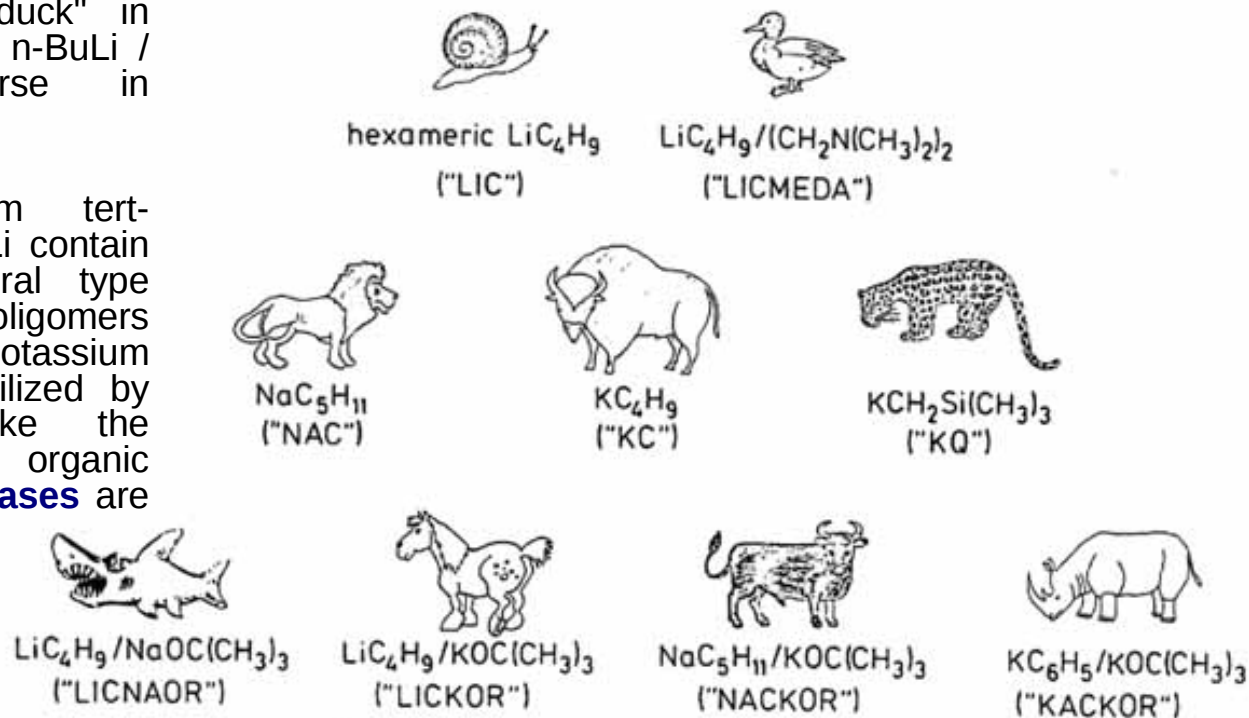
Mithilfe der Schlosser-Base gelingt sogar Doppeldeprotonierung



... a whole zoo of superbases

- Although a whole zoo of superbases is available, the most popular superbases are still **n-BuLi / TMEDA** (the "lame duck" in Schlosser's cartoon) and **n-BuLi / KOtBu** (the workhorse in Schlosser's cartoon).

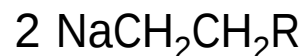
- Mixtures of potassium tert-Butoxide, tBu-OK and RLi contain oligomers of the general type $[(R)(ROLi)]_n$. These oligomers can be considered as potassium organic compounds stabilized by oxygen bridges. Unlike the unstable ionic potassium organic compounds, **Schlosser bases** are soluble in hydrocarbons.



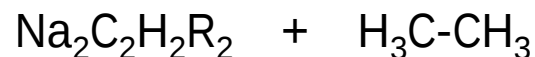
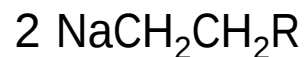
P. Caubere, Chem. Rev. 1993, 93, 2317 - 2334.

M. Schlosser in: "Modern Synthetic Methods" (R. Scheffold, ed.) VCH publishers, 1992, 227 - 271 source of the cartoon and perhaps the best article on the subject.

beta-Hydrideliminierung



Selbstmetallierung

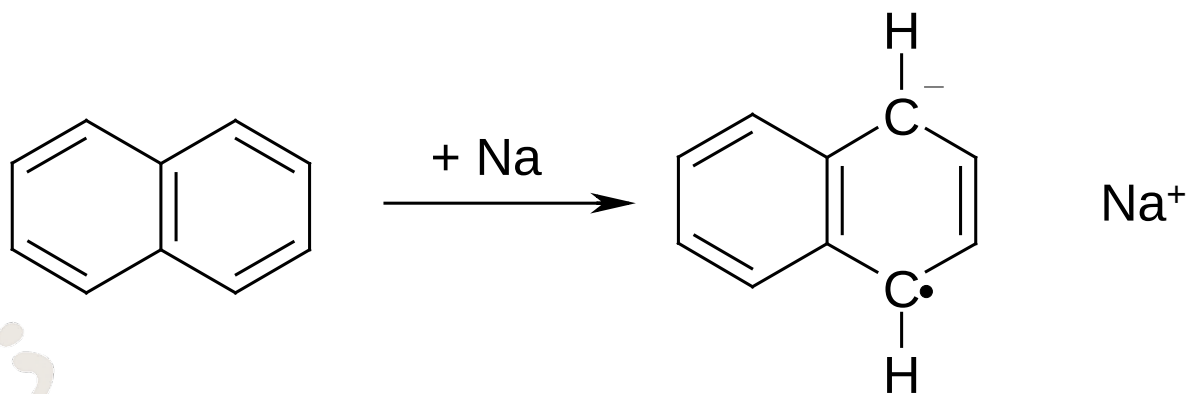
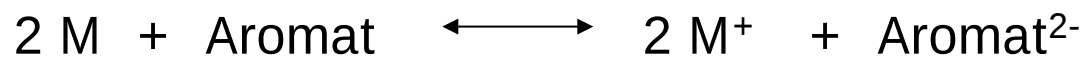
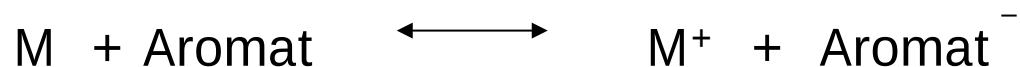


Organyle der Homologen des Lithiums

Aromatische Radikalanionen

Bildung von Radikalanionen und Dianionen oder auch

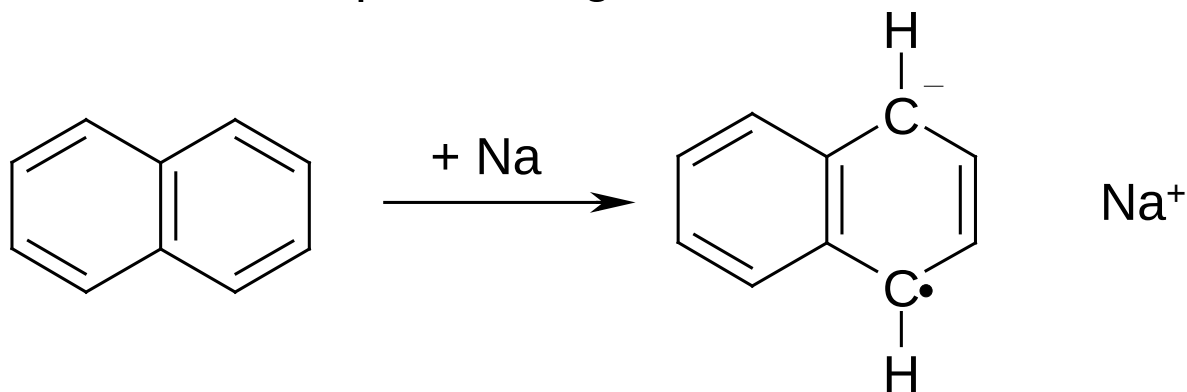
Alkalimetall/Erdalkalimetall-Aromat-Komplexen



Organyle der Homologen des Lithiums

Aromatische Radikalanionen

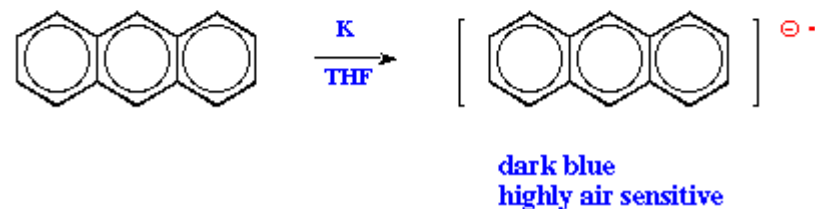
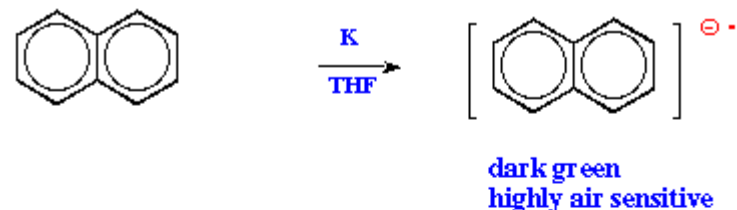
- Solche Verbindungen sind nicht nur von theoretischer Bedeutung, sondern werden auch praktisch genutzt!



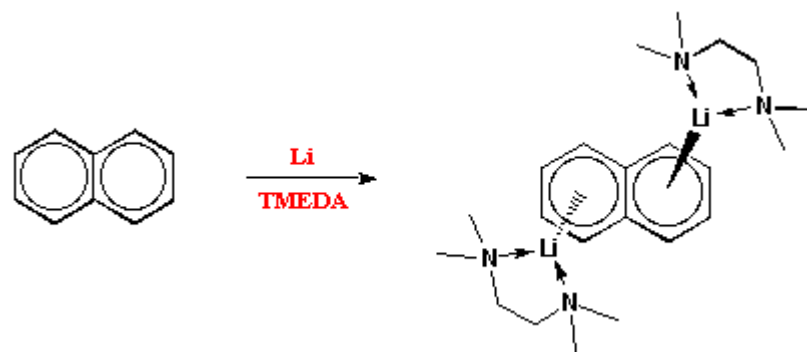
- Monoanion: „**Moos-grün**“ gefärbt; Dianion: **gelbbraun**
- $(\text{BuO})_4\text{Ti} + 2 \text{Na}\{\text{Naphthalin}\} \longrightarrow (\text{BuO})_2\text{Ti} + 2 \text{C}_{10}\text{H}_8 + 2 \text{BuONa}$
- **Ketyltrocknung** mit Benzophenonindikator

Reduktion von KW führt zu Bildung von Radikalanion

KWs mit konjugierten Doppel-Bindungen besitzen tiefliegende LUMOs und können reduziert werden mit Alkalimetallen

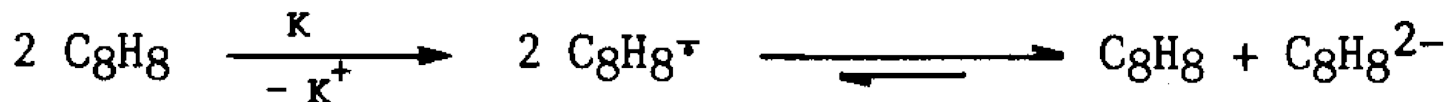


In Gegenwart von TMEDA können sogar Dianionen gebildet werden



Organyle der Homologen des Lithiums

Additionsverbindungen vom Kalium



gewellt
4n π-El.
Antiaromat

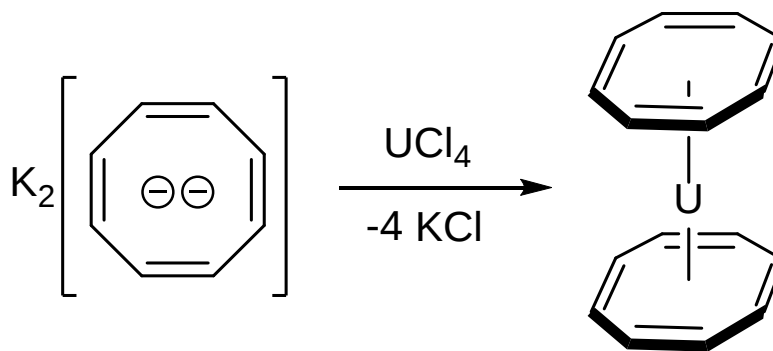


planar
(4n+1) π-El.



planar
(4n+2) π-El.
Aromat

- ET führt zu strukturellen Konsequenzen



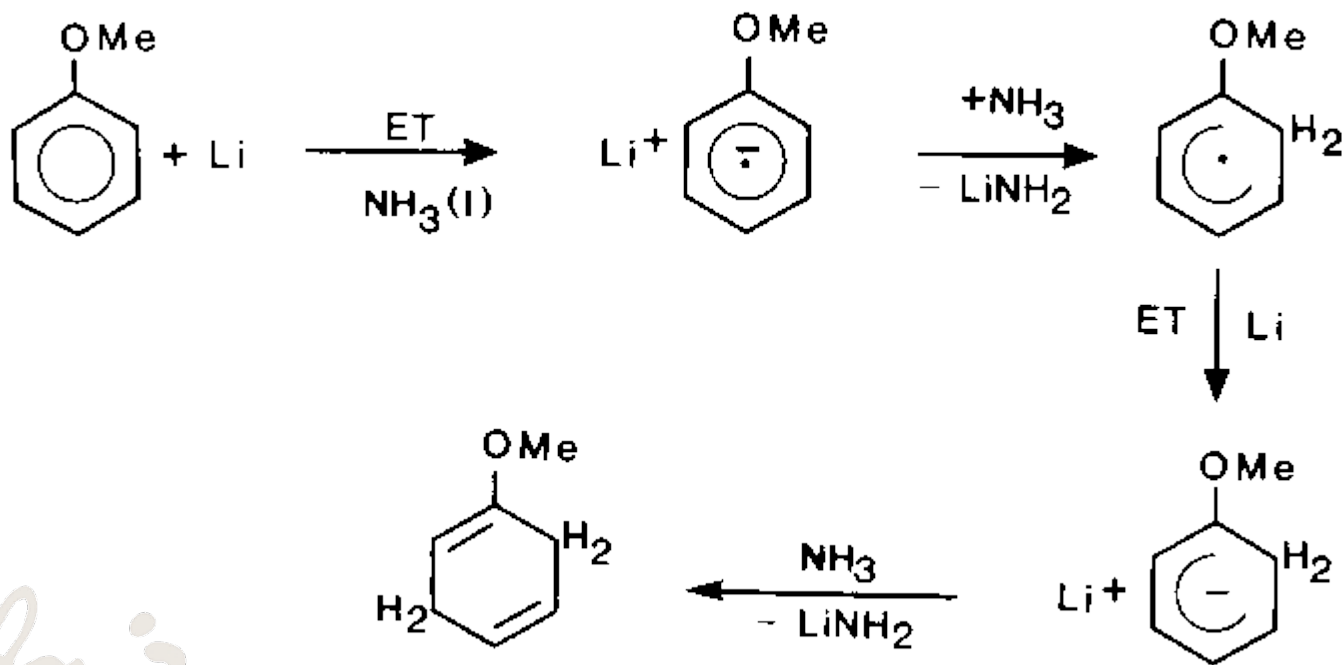
D. Seyferth, *Organometallics* **2004**, 23, 3562.

Organyle der Homologen des Lithiums

Additionsverbindungen

BIRCH – Reaktion (in Gegenwart von Protonenspendern)

Lösen von Natrium oder Lithium und seltener Kalium in flüssigem Ammoniak



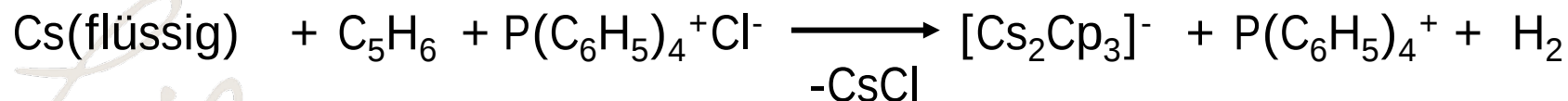
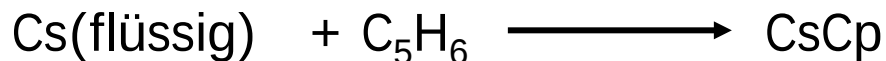
Rb und Cs Alkyle

Cs^+ und Rb^+ sind sehr große Kationen

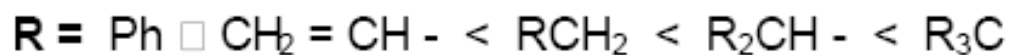
M-C Bindung > **320 pm** vgl. Li-C < **231 pm**

Nur sehr wenig bekannt bisher

Darstellung:



Abstufung der Reaktivität nach dem Rest R



Oder: Aryl $\square$ Vinyl $<$ Alkyl (prim $<$ sek $<$ tert)

Einfluß der Konjugation:

