



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 022 490 A1** 2008.11.20

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 022 490.9**

(22) Anmeldetag: **14.05.2007**

(43) Offenlegungstag: **20.11.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 211/65** (2006.01)

**C07F 3/06** (2006.01)

**C07D 211/92** (2006.01)

**C07F 7/02** (2006.01)

**C07F 19/00** (2006.01)

**C07D 521/00** (2006.01)

**C07B 61/00** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Ludwig-Maximilians-Universität, 80539 München,  
DE**

(72) Erfinder:

**Knochel, Paul, Prof., Dr., 81479 München, DE;  
Wunderlich, Stefan, 83109 Großkarolinenfeld, DE**

(74) Vertreter:

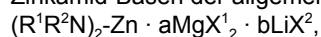
**PAe Reinhard, Skuhra, Weise & Partner GbR,  
80801 München**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Bisamid-Zinkbasen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zinkamid-Basen der allgemeinen Formel (I)



wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituiertem oder unsubstituiertem, geradkettigen oder verzweigten Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder deren Silylderivaten, und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl oder Heteroaryl, und wobei  $R^1$  und  $R^2$  zusammen eine Ringstruktur ausbilden können, oder  $R^1$  und/oder  $R^2$  Teil einer Polymerstruktur sein können;  $X^1_2$  ein divalentes Anion ist oder zwei voneinander unabhängige monovalente Anionen sind;  $X^2$  ein monovalentes Anion ist;  $a > 0$  ist; und  $b > 0$  ist. Die Zinkamid-Basen können u. a. zur Deprotonierung und Metallisierung von Aromaten verwendet werden.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Bisamid-Zinkbasen, deren Herstellung sowie die Verwendung der Zinkbasen.

**[0002]** Die Darstellung von Aryl- und Heteroaryl-Metallverbindungen kann entweder durch eine Halogen-Metallaustauschreaktion (z. B. Brom-Lithiumaustausch<sup>1</sup>), Insertion von elementarem Metall in eine Kohlenstoff-Halogenbindung (z. B. Zinkinsertion in eine Kohlenstoff-Iodbindung<sup>2</sup>) oder durch Metallierung (Deprotonierung mit Hilfe starker Basen<sup>3</sup>) erfolgen. Die Reaktivität der Halogene für Austauschreaktionen und Insertionen nimmt in der Reihe Iod, Brom, Chlor ab.

**[0003]** Aryl- oder Heteroaryl-Iodverbindungen sind jedoch im Allgemeinen teuer und meist auch nicht lange haltbar. Ein weiterer Nachteil von Austauschreaktionen und Insertionen, besonders in größerem Reaktionsmaßstab, ist die Bildung von Metallsalzen, die zum Teil gesondert entsorgt werden müssen. Daher ist es wünschenswert, eine alternative Methode zur Funktionalisierung von Aromaten und Heteroaromaten zur Verfügung zu haben, die auf einer C-H Aktivierung beruht.

**[0004]** Die Metallierung von Arenen ist eine der nützlichsten Umwandlungen in der organischen Synthese, da sie die regioselektive Funktionalisierung verschiedenster Arene und Heteroarene ermöglicht.<sup>4</sup> Dabei stellen lithiumorganische Verbindungen die reaktivsten Reagenzien dar.<sup>5</sup> Allerdings muss hierbei im Allgemeinen bei sehr tiefen Temperaturen gearbeitet werden, um Nebenreaktionen zu unterdrücken. Außerdem müssen teilweise die lithiumorganischen Verbindungen, wie LiTMP (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) auf Grund der geringen Stabilität in situ dargestellt werden.<sup>6</sup>

**[0005]** Magnesiumorganische Verbindungen wie TMPMgCl·LiCl weisen eine höhere Stabilität auf, aber auch hier ist die Toleranz gegenüber sensiblen funktionellen Gruppen, wie z. B. Aldehyden und Nitrogruppen, eingeschränkt.<sup>7</sup>

**[0006]** Ein weiteres Reagenz zur Metallierung von Aromaten stellt TMPZn<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Li dar, dessen hohe Aktivität auf einer Zinkatspezies beruht.<sup>8</sup> Jedoch können auch hier z. B. keine Aldehydfunktionen toleriert werden. Eine weitere Zinkbase stellt das neutrale Zn(TMP)<sub>2</sub> dar. Jedoch ist nur eine Enolatbildung von Amiden in der Literatur bekannt.<sup>9</sup>

**[0007]** Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Verbindung bereitzustellen, die die Deprotonierung und Metallierung organischer Aryl- und Heteroarylverbindungen erlaubt und die gleichzeitig eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert oder durch diese nicht beeinflusst wird. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen einer solchen Verbindung bereitzustellen.

**[0008]** Diese Aufgaben werden durch die Verbindungen und Verfahren, wie sie durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche definiert werden, gelöst.

**[0009]** Gemäß eines ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung wird eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



bereitgestellt, wobei

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituiertem oder unsubstituiertem, geradkettigem oder verzweigtem Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder deren Silylderivaten, und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl oder Heteroaryl,

und wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen eine Ringstruktur ausbilden können, oder R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> Teil einer Polymerstruktur sein können;

X<sup>1</sup><sub>2</sub> ein divalenten Anion ist oder zwei voneinander unabhängige monovalente Anionen sind;

X<sup>2</sup> ein monovalentes Anion ist;

a > 0 ist; und

b > 0 ist.

**[0010]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt aus geradkettigem oder verzweigtem, substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>1-20</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1-10</sub>-Alkyl, noch bevorzugter C<sub>1-6</sub>-Alkyl und am bevorzugtesten C<sub>2-5</sub>-Alkyl.

**[0011]** Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind  $R^1$  und/oder  $R^2$  unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl.

**[0012]** Gemäß noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind  $R^1$  und/oder  $R^2$  unabhängig voneinander ausgewählt aus Silylresten, bevorzugt Alkyl-substituierten Silylresten, und insbesondere bevorzugt Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triisopropylsilyl und t-Butyldimethylsilyl.

**[0013]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bilden  $R^1$  und  $R^2$  zusammen eine Ringstruktur aus, bevorzugt eine Alkandiyl-Ringstruktur, und insbesondere bevorzugt 1,1,5,5-Tetramethylpentan-1,5-diyl. Durch das Ausbilden der Ringstruktur ist das Stickstoff-Atom, das an das zentrale Zink koordiniert ist, Teil einer Ringstruktur. Diese Ringstruktur kann bevorzugt 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin sein. Es sind jedoch beliebige sekundäre Amine möglich, wobei das Stickstoff-Atom Teil einer Ringstruktur sind. Es ist daneben möglich, dass das Stickstoffatom Teil einer polymeren Struktur ist. Dadurch wird die Zinkbase an einem Polymer immobilisiert. Bei einer insbesondere bevorzugten Ausgestaltung ist lediglich eines der beiden Stickstoff-Atome Teil einer Polymerstruktur und das andere Stickstoffatom Teil eines sekundärenamins.

**[0014]** In noch einer anderen, bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind  $X^1$  und/oder  $X^2$ , unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus F; Cl; Br; I; CN; SCN; NCO;  $HalO_n$ , wobei  $n = 3$  oder  $4$  und Hal ausgewählt ist aus Cl, Br und I;  $NO_3$ ;  $BF_4$ ;  $PF_6$ ;  $\frac{1}{2} SO_4$ ; H; ein Carboxylat der allgemeinen Formel  $R^xCO_2$ ; ein Thiolat der allgemeinen Formel  $SR^x$ ; ein Alkoholat der allgemeinen Formel  $OR^x$ ;  $R^xP(O)O_2$ ;  $SCOR^x$ ;  $SCSR^x$ ;  $O_jSR^x$ , wobei  $j = 2$  oder  $3$  ist; oder  $NO_r$ , wobei  $r = 2$  oder  $3$  ist; und deren Derivate; wobei  $R^x$  ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_4$ - $C_{24}$  Aryl oder ein  $C_3$ - $C_{24}$  Heteroaryl, das ein oder mehrere Heteroatome, wie B, O, N, S, Se, P, oder Si, enthält; ein lineares oder verzweigtes, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$  Alkyl;  $C_2$ - $C_{20}$  Alkenyl oder  $C_2$ - $C_{20}$  Alkynyl; oder ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_3$ - $C_{20}$  Cycloalkyl; oder deren Derivate; oder H ist. Es ist dabei auch möglich, dass  $X^1_2$  ein divalentes Anion, wie beispielsweise  $SO_4$  ist. In einer anderen Ausgestaltung kann  $X^1_2$  aus zwei unterschiedlichen, monovalenten Anionen aufgebaut sein, d. h.  $X^{1'}$  und  $X^{1''}$  liegen nebeneinander in der Formel  $(R^1R^2N)_2 \cdot Zn \cdot aMgX^{1'} \cdot X^{1''} \cdot bLiX^2$  vor, wobei  $X^{1'}$  und  $X^{1''}$  unterschiedlich, monovalente Anionen sind. Dabei können  $X^{1'}$  und  $X^{1''}$  unabhängig voneinander die gleiche Definition wie  $X^1$  besitzen.

**[0015]** In einer besonders bevorzugten Weiterführung der Erfindung sind  $X^1$  und/oder  $X^2$  unabhängig voneinander ausgewählt aus Cl, Br und I, und bevorzugt sind  $X^1$  und/oder  $X^2$  Cl.

**[0016]** In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind a und/oder b, unabhängig voneinander, im Bereich von 0,01–5, bevorzugt von 0,5–3, noch bevorzugter von 0,9 to 2,5, und am bevorzugtesten ungefähr 2 ist.

**[0017]** Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung, wie sie oben definiert ist, mit den Schritten:

- Bereitstellen eines Zink enthaltenden Salzes;
- Zugabe einer Magnesium-Amidbase der Formel  $(R^1R^2N) \cdot MgX^1 \cdot bLiX^2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$ ,  $X^1$  und  $X^2$ , sowie a und b wie oben definiert sind.

**[0018]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt. Dabei kann die Magnesium-Amidbase in einem Lösungsmittel gelöst sein, bevorzugt in einem Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus cyclischen, linearen oder verzweigten Mono- oder Polyethern, Thioethern, Aminen, Phosphinen, und deren Derivaten, die ein oder mehrere zusätzliche Heteroatome, ausgewählt aus O, N, S und P enthalten, bevorzugt Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyltetrahydrofuran, Dibutylether, Diethylether, tert-Butylmethylether, Dimethoxyethan, Dioxan, bevorzugt 1,4-Dioxan, Triethylamin, Ethyldiisopropylamin, Dimethylsulfid, Dibutylsulfid; cyclischen und linearen Amidinen, bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), N-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP), N-Butyl-2-pyrrolidon (NBP), N,N-Dimethylacetamid (DMAC); cyclischen, linearen oder verzweigten Alkanen und/oder Alkenen, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt sind, bevorzugt Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan,  $CCl_4$ ; Harnstoffderivaten, bevorzugt N,N'-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU), N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff; aromatischen, heteroaromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Benzen, Toluol, Xylen, Pyridin, Pentan, Cyclohexan, Hexan, Heptan; Hexamethylphosphortriamid (HMPA),  $CS_2$ ; oder Kombinationen davon.

**[0019]** Es ist jedoch auch möglich, dass das Zink enthaltende Salz, das auch als Zink-Salz bezeichnet wird, in einem Lösungsmittel gelöst ist. Mögliche Lösungsmittel sind die gleichen wie die oben für das Magnesi-

um-Amid genannten Lösungsmittel. Es ist jedoch bevorzugt, dass das Zink-Salz getrocknet und ohne Lösungsmittel vorgelegt wird und anschließend das Magnesium-Amid in einem Lösungsmittel zugegeben wird.

**[0020]** Sollten während der Zugabe Ausfällungen auftreten, können diese durch Zugabe weiteren Lösungsmittels wieder gelöst werden.

**[0021]** Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung erfolgt die Zugabe des Magnesium-Amids, das wahlweise in einem Lösungsmittel gelöst sein kann, in einem Temperaturbereich von  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt von  $-25^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ , und am bevorzugtesten von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $30^{\circ}\text{C}$ . Die Zugabe erfolgt nach für einen Fachmann bekannten Verfahren. Dabei kann die Zugabe derart erfolgen, dass die Reaktionslösung sich nicht zu stark erwärmt. Die Transmetallierung von dem Magnesiumamid zum Zinkamid ist eine exotherme Reaktion. Wird daher das Magnesiumamid zu schnell oder in zu hoher Konzentration zugegeben, kann eine unerwünschte Erwärmung erfolgen. Ein Fachmann auf diesem Gebiet ist jedoch ohne übertriebene Last in der Lage, durch Routineexperimente eine optimale Zugabemenge und -zeitraum aufzufinden. Die Zugabe kann bevorzugt kontrolliert über den Zugabezeitraum erfolgen.

**[0022]** In einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird das Zink-Salz vor Zugabe der Magnesium-Amidbase getrocknet, bevorzugt im Vakuum und/oder bei einer Temperatur von über  $50^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter über  $100^{\circ}\text{C}$  und noch bevorzugter über  $150^{\circ}\text{C}$ . Besonders bevorzugt ist eine Kombination von Vakuum und erhöhter Temperatur.

**[0023]** In noch einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist die Konzentration der Magnesium-Amidbase bei Zugabe zu dem Zink-Salz im Bereich von 0,01–3 M, bevorzugt im Bereich von 0,1–1,5 M, und am bevorzugtesten im Bereich von 0,5–1,2 M ist. Dadurch wird eine Konzentration des Zinkamids in der resultierenden Lösung von bevorzugt 0,01–2 M, bevorzugter von 0,05–1 M, und am bevorzugtesten im Bereich von 0,1–0,6 M erreicht. Bei zu geringer Konzentration kann die Verdünnung in der Reaktionsmischung so groß sein, dass z. B. erheblich längere Reaktionszeiten bis hin zu einer ausbleibenden Reaktion auftreten kann. Bei zu hoher Konzentration ist es möglich, dass die Zinkamidbase ausfällt und mit zusätzlichem Lösungsmittel wieder in Lösung gebracht werden muss. Das Ausfällen der Zinkamidbase ist für die Base selbst nicht schädlich, eine kontrollierte Abmessung von Aliquoten ist jedoch aufgrund der unbekanntem Menge an ausgefallenem Amid nur schwer möglich.

**[0024]** Ein dritter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der Zinkamidbasen. Diese können bevorzugt für die Umsetzung mit einem Elektrophil verwendet werden. Dabei wird ein Reagenz, das ein saures Proton trägt, mit der Zinkamidbase deprotoniert und anschließend mit einem Elektrophil umgesetzt. Besonders bevorzugt kann das Reagenz, das auch als Substrat bezeichnet wird, ein stabilisiertes oder unstabiliertes Carbanion ausbilden.

**[0025]** Ein Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen Zinkamidbasen ist, dass diese in einer geringen Konzentration zugegeben werden können. Unerwarteterweise können mit einer Zinkamidbase zwei Protonen abstrahiert werden. Diese können innerhalb eines Substrates vorliegen, oder bevorzugt können zwei Protonen aus zwei Substraten abstrahiert werden. Daher ist es möglich, die Zinkamidbase der vorliegenden Erfindung in einer Menge von etwa 0,5–0,6 Äquivalenten, bezogen auf das Substrat, zuzugeben, sofern lediglich ein Proton in einem Substrat abstrahiert werden soll. Bezogen auf die Anzahl an zu abstrahierenden Protonen kann die Zinkamidbase in einer Menge von etwa 0,5–0,6 Äquivalenten zugegeben werden.

**[0026]** Bei geringerer Acidität der zu abstrahierenden Protonen kann eine erhöhte Zugabemenge an Zinkamidbase notwendig werden. Sollte sich die Menge an zugegebener Zinkamidbase als zu gering erweisen, um das Substrat vollständig zu deprotonieren, kann ein Fachmann leicht eine größere Menge an Zinkamidbase wählen, um so die Deprotonierung zu vervollständigen. Sollte sich also die Zinkamidbase als lediglich einbasige Base in Bezug auf das Substrat erweisen, kann die Zinkamidbase bevorzugt in einer Menge von 1,0–1,1 Äquivalenten, bezogen auf das Substrat, zugegeben werden.

**[0027]** Alle in dieser Beschreibung verwendeten Begriffe sollen derart verstanden werden, wie sie von einem Fachmann auf diesem Gebiet verwendet werden. Im Folgenden sollen einige Begriffe näher definiert werden.

**[0028]** Unter Alkyl soll hier ein gesättigter Kohlenwasserstoffrest verstanden werden, der verzweigt oder unverzweigt, d. h. geradkettig, sein kann. Bevorzugt umfasst das Alkyl 1–20 Kohlenstoffatome und bildet einen  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylrest aus. Weiter bevorzugt sind Reste mit 1–10 Kohlenstoffatomen, d. h.  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylreste, noch bevorzugter Reste mit 1–6 Kohlenstoffatomen, d. h.  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylreste. Beispiele möglicher Reste sind Methyl,

Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl, ohne jedoch auf diese Beispiele beschränkt zu sein.

**[0029]** In gleicher Weise soll unter Alkenyl ein ungesättigter Kohlenwasserstoff-Rest mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung verstanden werden. Bevorzugte Reste schließen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylreste ein. Weiter bevorzugt sind  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylreste und am bevorzugtesten  $C_3$ - $C_6$ -Alkenylreste. Ein besonders bevorzugter Rest ist der Allylrest.

**[0030]** Entsprechend soll unter Alkynyl ein ungesättigter Kohlenwasserstoff-Rest mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung verstanden werden. Bevorzugte Alkynyl-Reste schließen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkynylreste ein. Weiter bevorzugt sind  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkynylreste und am bevorzugtesten  $C_3$ - $C_6$ -Alkenylreste.

**[0031]** Unter Silyl soll in dieser Anmeldung ein durch Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl substituiertes Silicium-Atom verstanden werden. Ein Silylrest kann folglich durch die allgemeine Formel  $-Si(R^{S1}R^{S2}R^{S3})$  dargestellt werden, wobei  $R^{S1}$ ,  $R^{S2}$  und  $R^{S3}$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder Heteroaryl, wobei alle Reste wie oben definiert sind. Bevorzugte Silylreste schließen Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triisopropylsilyl, t-Butyldimethylsilyl und Triphenylsilyl ein.

**[0032]** Unter Aryl soll ein aromatisches Kohlenwasserstoff-Ringsystem verstanden werden. Bei einem Heteroaryl bzw. Hetaryl ist mindestens ein Kohlenstoffatom eines Kohlenwasserstoffsystems durch ein Heteroatom, wie beispielsweise B, N, O, S oder P, ersetzt. Beispiele für Aryl-Reste schließen Phenyl und Naphthyl ein, ohne darauf beschränkt zu sein. Beispiele für Heteroaryl schließen Pyrrol, Pyridyl, Furanyl und Thiofuryl.

**[0033]** Alle genannten Reste, d. h. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl und Heteroaryl, sind als monovalente Substituenten zu verstehen. Diese Substituenten können jedoch ihrerseits wiederum substituiert sein. Ein Fachmann wird einen möglichen Substituenten gemäß seines Fachwissens auswählen und ist in der Lage, einen Substituenten zu wählen, der nicht mit anderen Substituenten wechselwirken wird, die in dem Molekül vorliegen, und der mögliche Reaktionen nicht stören oder während dieser wechselwirken wird, insbesondere nicht bei Reaktionen, die in dieser Anmeldung beschrieben sind. Mögliche Substituenten schließen folgende ein, ohne darauf beschränkt zu sein:

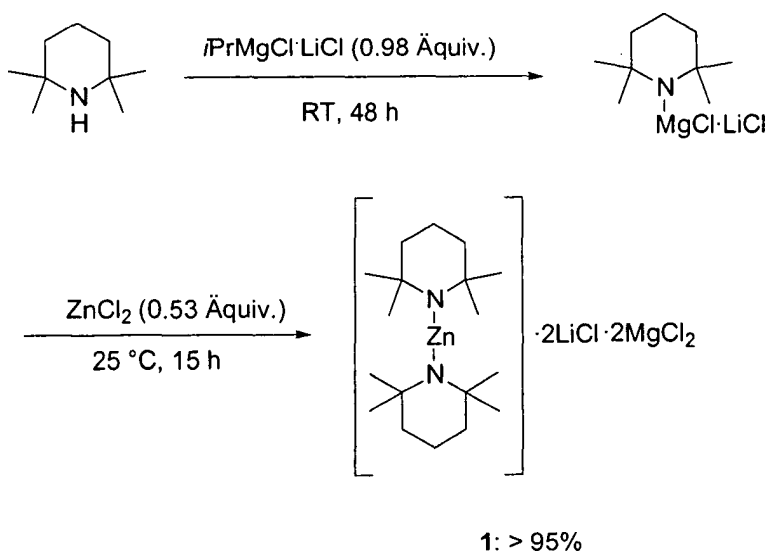
- Halogene, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom und Iod;
- Aliphatische, alicyclische, aromatische und heteroaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Alkane, Alkene, Alkine, Aryle, Arylidene, Heteroaryle und Heteroarylidene;
- Aliphatische, alicyclische, aromatische oder heteroaromatische Carbonsäureester;
- Alkohole und Alkoholate, einschließlich Hydroxylgruppen;
- Phenole und Phenolate;
- Aliphatische, alicyclische, aromatische oder heteroaromatische Ether;
- Aliphatische, alicyclische, aromatische oder heteroaromatische Amide or Amidine;
- Nitrile;
- Aliphatische, alicyclische, aromatische oder heteroaromatische Amine;
- Aliphatische, alicyclische, aromatische oder heteroaromatische Sulfides einschließlich einer Thiolgruppe;
- Thiole and Thiolate.

**[0034]** Die Substituenten können über ein Kohlenstoffatom, ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Phosphoratom an die Reste gebunden sein. Als Heteroatome, z. B. in Heteroaromaten, werden bevorzugt B, N, O, S und P verwendet.

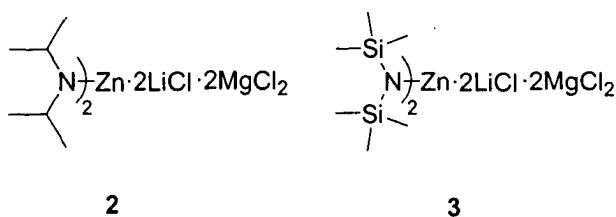
**[0035]** Im folgenden soll die Erfindung ausführlicher beschrieben werden, ohne jedoch auf die speziellen Beispiele der Erfindung beschränkt zu sein.

**[0036]** Der Gehalt der Magesiumamidbasen und der Zinkbisamidbasen wurde unter Verwendung von Benzoesäure als Protonenquelle und 4(Phenylazo)diphenylamin als Indikator bestimmt.

**[0037]** Ein Beispiel für eine Zinkamidbase gemäß der Erfindung ist die neutrale Base  $Zn(TMP)_2 \cdot 2LiCl \cdot 2MgCl_2$  (1). Sie erlaubt die Metallierung von Arenen und Heteroarenen unter milden Bedingungen. Hierbei kann eine Vielzahl von funktionellen Gruppen, wie z. B. Ester-, Cyano-, Nitro- und Aldehydfunktion ebenso wie Chlor- oder Bromatome, toleriert werden.  $Zn(TMP)_2 \cdot 2LiCl \cdot 2MgCl_2$  lässt sich leicht in einer zweistufigen Synthese nach Schema 1 darstellen.

Schema 1: Darstellung von  $\text{Zn}(\text{TMP})_2\cdot 2\text{LiCl}\cdot 2\text{MgCl}_2$  (1).

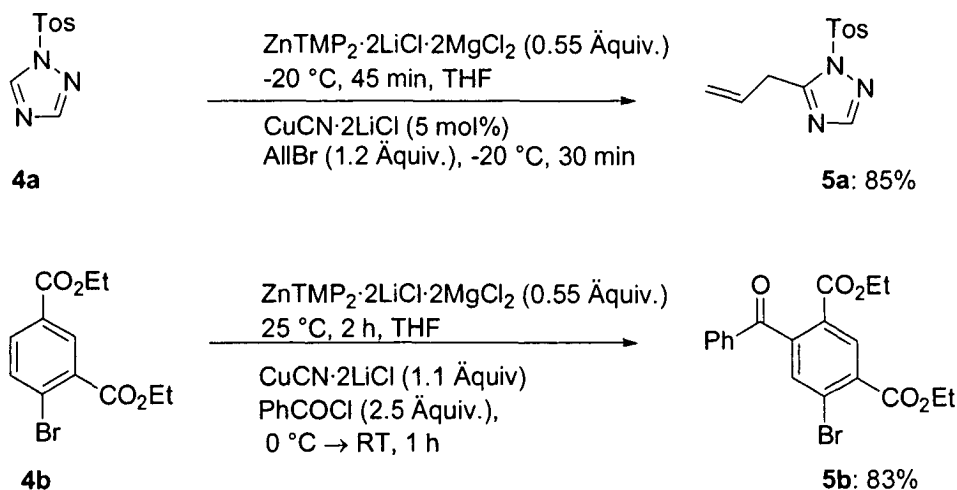
**[0038]** Ausgehend von den analogen Magnesiumamiden  $\text{DAMgCl}\cdot\text{LiCl}$  und  $\text{HMDSMgCl}\cdot\text{LiCl}$  können auch  $\text{Zn}(\text{DA})_2\cdot 2\text{LiCl}\cdot 2\text{MgCl}_2$  (2) und  $\text{Zn}(\text{HMDS})_2\cdot 2\text{LiCl}\cdot 2\text{MgCl}_2$  (3) dargestellt werden (Schema 2). Dabei steht DA für Diisopropylamin und HMDS für Hexamethyldisilazan. Diese Basen weisen jedoch eine geringere Aktivität als 1 auf.

Schema 2: Struktur von  $\text{Zn}(\text{DA})_2\cdot 2\text{LiCl}\cdot 2\text{MgCl}_2$  (2) und  $\text{Zn}(\text{HMDS})_2\cdot 2\text{LiCl}\cdot 2\text{MgCl}_2$  (3).

**[0039]** Bemerkenswert hierbei ist, dass nur 0.55 Äquivalente  $\text{Zn}(\text{TMP})_2\cdot 2\text{LiCl}\cdot 2\text{MgCl}_2$  (bezogen auf das eingesetzte Startmaterial) für eine vollständige Deprotonierung benötigt werden, obwohl keine Zinkatspezies vorliegt.

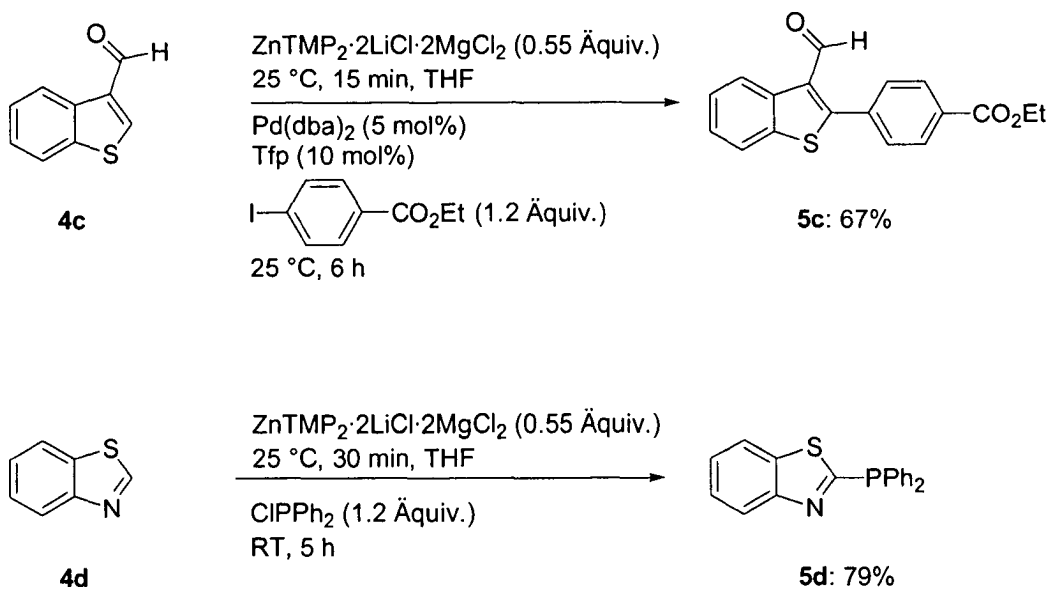
**[0040]** Das Vorliegen eines Lithiumsalzes in der Zinkamidbase steigert die Effektivität der Zinkamidbase. Das bei der Darstellung der neutralen Zinkbase gebildete Mg-Salz führt ebenfalls zu einer Reaktivitätssteigerung und zur verbesserten Löslichkeit der metallierten Spezies.

**[0041]** Die entstehenden Diaryl- und Diheteroarylzinkverbindungen können dabei in vielfältiger Weise mit Elektrophilen umgesetzt werden. Neben gängigen Abfangreaktionen mit  $\text{D}_2\text{O}$  bzw. deuterierter Essigsäure oder Iod kann die Diaryl- und Diheteroarylzinkverbindung z. B. auf Kupfer transmetalliert werden, um Allylierungen oder Acetylierungen durchzuführen (siehe Schema 3).



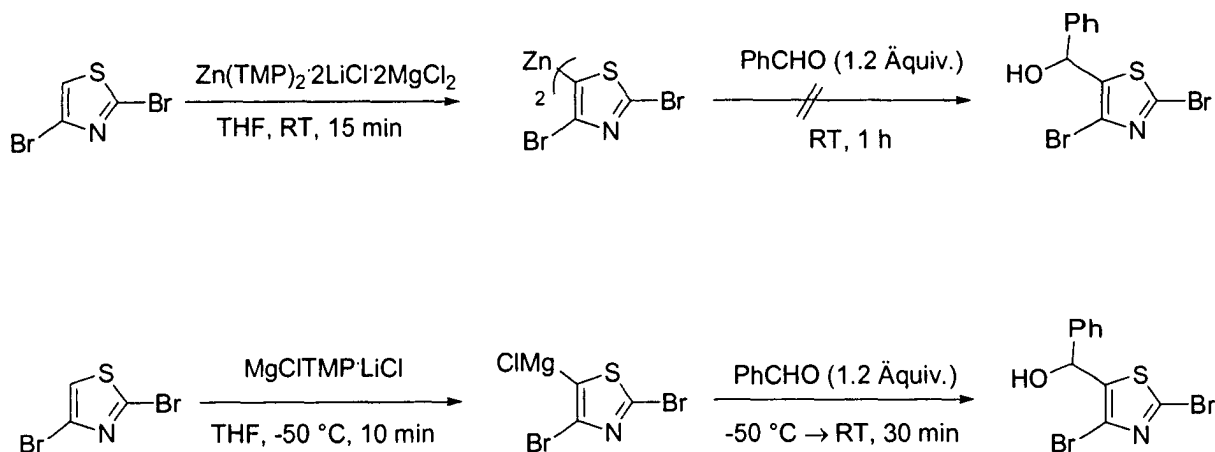
Schema 3: Transmetallierung von Diaryl- und Diheteroarylzinkverbindungen auf Kupfer und anschließende Reaktionen. (RT = Raumtemperatur; Ph = Phenyl; Et = Ethyl; Tos = Tosyl)

**[0042]** Des Weiteren können auch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen oder Reaktionen mit Heteroatomelektrophilen durchgeführt werden (Schema 4). Weitere Beispiele sind auch in **Abb. 2** angegeben.



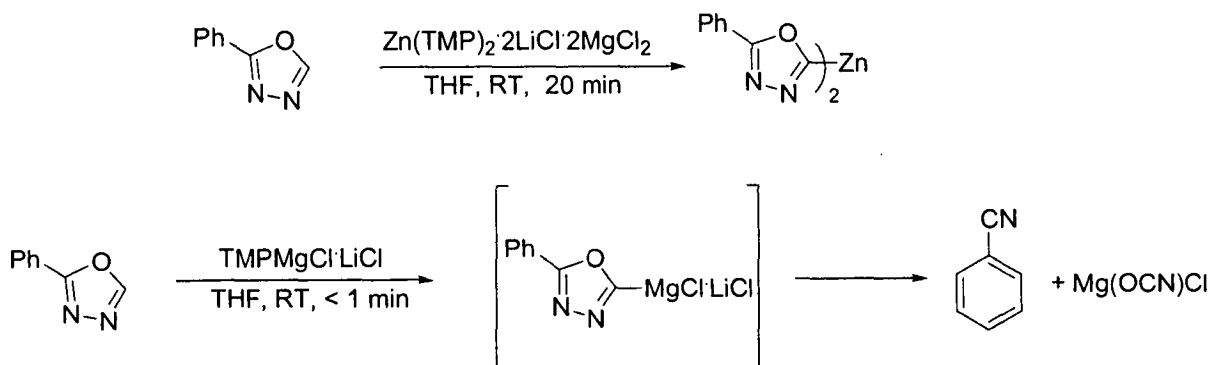
Schema 4: Palladium-katalysierte Kreuzkupplung und Reaktion mit Heteroatomelektrophil.

**[0043]** Das Vorliegen einer Zinkamidbase kann über verschiedene Testsysteme nachgewiesen werden. Bei dem in Schema 5 dargestellten System findet eine Reaktion mit Benzaldehyd nach Metallierung mit Zink nicht statt, wohingegen nach der Metallierung mit Magnesium eine Reaktion zu beobachten ist. Bei fehlender Umsetzung kann daher auf das Fehlen einer Mg-Spezies in der Reaktion geschlossen werden.

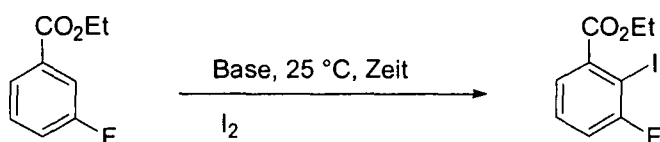


Schema 5: Nachweis des Vorliegens einer Zinkamidbase

**[0044]** Alternativ kann das Vorliegen der Zinkamidbase an einem anderen System gezeigt werden (siehe Schema 6). 2-Phenyl-[1,3,4]Oxadiazol lässt sich in kurzer Zeit deprotonieren. Jedoch zerfällt die magnesiumorganische Verbindung bei Raumtemperatur sehr schnell zu den angegebenen Produkten. Die zinkorganische Verbindung ist jedoch bei Raumtemperatur stabil und lässt sich weiter mit Elektrophilen umsetzen.



Schema 6: Alternativer Nachweis des Vorliegens einer Zinkamidbase



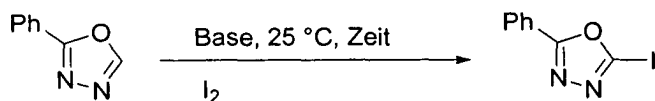
**[0045]** Im Folgenden soll der Einfluss diverser Salze und Amine untersucht. Dabei kann gezeigt werden, dass jede Komponente des Systems wichtig für die Reaktivität dieser Komplexbasen ist. Es konnte nachgewiesen werden, dass TMPH ein besonders aktives Amin ist. Diisopropylamin (DA) und Hexamethyldisilazan (HMDS) stellten sich als weniger reaktiv heraus.

**[0046]** Wie in der unten stehenden Tabelle gezeigt, ist sowohl das Vorliegen von Mg als auch von Li in der Zinkamidbase wichtig. Fehlt eines dieser Metalle, so ist die Reaktivität stark vermindert oder es findet keine Reaktion statt. Es ist jedoch auch wichtig, dass eine Bisamidbase vorliegt. Liegt lediglich eine Monoamidbase, wie in Eintrag 3, vor, so kann keine Umsetzung beobachtet werden.

Nr.	Base	Zeit [h]	Ausbeute
1	Zn(TMP) <sub>2</sub> ·2MgCl <sub>2</sub> ·2LiCl	12	80%
2	Zn(TMP) <sub>2</sub> ·2MgBr <sub>2</sub> ·2LiCl	12	79%
3	Zn(TMP)Cl·MgCl <sub>2</sub> ·2LiCl	12	sehr langsame Reaktion
4	Zn(TMP) <sub>2</sub> ·2LiCl	12	keine Reaktion
5	Zn(TMP) <sub>2</sub>	12	keine Reaktion



**[0047]** Die unterschiedliche Reaktivität verschiedener Amide kann in einem System mit 2-Phenyl[1,3,4]Oxadiazol gezeigt werden. Die allgemeine Reaktion und die erzielten Ausbeuten sind unten angegeben.



Nr.	Base	Zeit [h]	Ausbeute
1	Zn(TMP) <sub>2</sub> ·2MgCl <sub>2</sub> ·2LiCl	0.3	80%
2	Zn(DA) <sub>2</sub> ·2MgCl <sub>2</sub> ·2LiCl	6	75%
3	Zn(HMDS) <sub>2</sub> ·2MgCl <sub>2</sub> ·2LiCl	9	73%

**[0048]** Aus obigen Ergebnissen ist ersichtlich, dass alle drei Base eine Reaktivität zeigen, die TMP-Base jedoch die höchste Reaktivität zeigt.

**[0049]** Abschließend ist zu sagen, dass mit dieser vorgestellten Methode ein großer Schritt gelungen ist, hohe Reaktivität mit Selektivität und Toleranz gegenüber sensiblen funktionellen Gruppen zu verbinden.

### Beispiele

Beispiel 1: Typische Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Zn(TMP)<sub>2</sub>·2LiCl·2MgCl<sub>2</sub> (1):

**[0050]** ZnCl<sub>2</sub> (21.0 mmol, 2.86 g) wird in einem 100 mL Schlenk-Kolben unter Rühren im Ölpumpenvakuum bei 150°C für 5 h getrocknet. Nach dem Abkühlen wird bei Raumtemperatur langsam TMPMgCl·LiCl (40.0 mmol, 1.11 M, 36.0 mL) in Tetrahydrofuran (THF) gelöst zugegeben und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Eventuell auftretende Niederschläge von Zn(TMP)<sub>2</sub>·2LiCl·2MgCl<sub>2</sub> können dabei durch Zugabe von trockenem THF wieder gelöst werden.

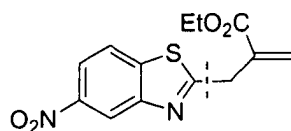
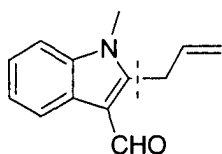
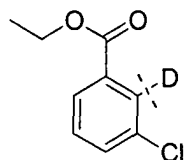
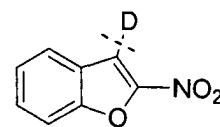
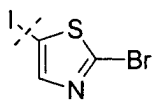
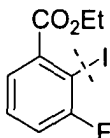
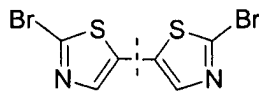
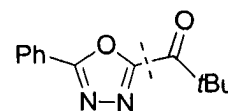
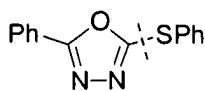
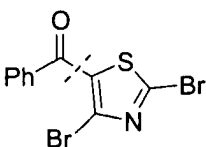
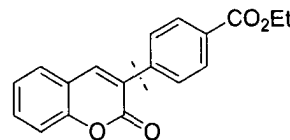
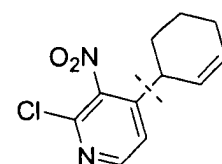
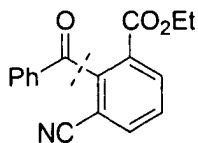
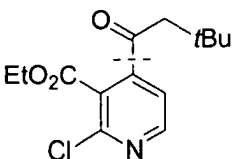
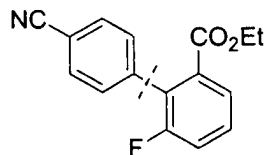
Beispiel 2: Typische Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 5c:

**[0051]** In einen trockenen und mit Argon befüllten 25-mL-Schlenk-Kolben mit magnetischem Rührkern und Septum wurde 1-Benzothiophen-3-carbaldehyd (4c) (164 mg, 1.00 mmol) in 1.0 mL trockenem THF vorgelegt und tropfenweise mit Zn(TMP)<sub>2</sub>·2LiCl·2MgCl<sub>2</sub> in THF gelöst (1.5 mL, 0.37 M, 0.55 Äquivalente) bei Raumtemperatur versetzt. Nach 40 min war die Metallierung vollständig (GC-Analyse von Reaktionsproben, die mit einer Lösung von I<sub>2</sub> in THF versetzt wurden, zeigte einen Umsatz von mehr als 98% an.). Dann wurde langsam eine Lösung von 4-EtO<sub>2</sub>CPh-I (331 mg, 1.2 Äquivalente), Pd(dba)<sub>2</sub> (5 mol%) (dba = Dibenzylidenacetone) und Trisortho-furylphosphin (Tfp) (10 mol%) in trockenem THF (2.5 mL) zugegeben. Nach 5 h wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (10 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (5 × 10 mL) extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch Filter-Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan 1:1); man erhielt 5c (208 mg, 67%) als gelben, kristallinen Feststoff.

Beispiel 3: Typische Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 5 h:

**[0052]** In einen trockenen und mit Argon befüllten 25-mL-Schlenk-Kolben mit magnetischem Rührkern und Septum wurden 2-Nitrobenzofuran (4 h) (163 mg, 1.00 mmol) in 1.0 mL trockenem THF vorgelegt, auf -30°C gekühlt und tropfenweise mit Zn(TMP)<sub>2</sub>·2LiCl·2MgCl<sub>2</sub> in THF gelöst (1.5 mL, 0.37 M, 0.55 Äquivalente) versetzt. Nach 90 min war die Metallierung vollständig (GC-Analyse von Reaktionsproben, die mit einer Lösung von I<sub>2</sub> in THF versetzt wurden, zeigte einen Umsatz von mehr als 98% an.) und es wurde langsam CH<sub>3</sub>COOD (10 Äquiv.) in D<sub>2</sub>O zugegeben und 10 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (10 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (5 × 10 mL) extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch Filter-Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); man erhielt 5 h (133 mg, 81%) als gelben, kristallinen Feststoff.

**[0053]** Gemäß den typischen Arbeitsvorschriften der Beispiele 2 und 3 wurden folgende Produkte synthetisiert.

**5e:** 76<sup>a</sup>**5f:** 71%<sup>a</sup>**5g:** 84%<sup>b</sup>**5h:** 82%<sup>b</sup>**5i:** 84%<sup>c</sup>**5j:** 70%<sup>c</sup>**5k:** 91%<sup>d</sup>**5l:** 71%<sup>e</sup>**5m:** 75%<sup>f</sup>**5n:** 84%<sup>e</sup>**5o:** 85%<sup>g</sup>**5p:** 82%<sup>a</sup>**5q:** 73%<sup>e</sup>**5r:** 75%<sup>e</sup>**5s:** 64%<sup>g</sup>

Anmerkungen: a) Verwendung von CuCN·2LiCl (5 mol%); b) CH<sub>3</sub>COOD (10 Äquiv.) in D<sub>2</sub>O wurde als Abfangreagenz verwendet; c) I<sub>2</sub> (1.0 Äquiv) wurde als Elektrophil verwendet; d) Verwendung von Chloranil (1.2 Äquiv), um die Homokupplung durchzuführen; e) Verwendung von CuCN·2LiCl (1.1 Äquiv.); f) PhSSO<sub>2</sub>Ph wurde als Elektrophil verwendet. g) Verwendung von Pd(dba)<sub>2</sub> (5 mol%) und Tfp (10 mol%) als Katalysator

## Literatur

- <sup>1</sup> a) T. Bach, S. Heuser, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 5789; b) A. Dondoni, G. Fantin, M. Foagnolo, A. Medici, P. Pedrini, *J. Org. Chem.* 1998, 53, 1748.  
<sup>2</sup> M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 974; b) P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 2390.  
<sup>3</sup> V. Snieckus, *Chem. Rev.* 1990, 90, 879.  
<sup>4</sup> a) M. Schlosser, *Angew. Chem.* 2005, 117, 380; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 376; b) C.-C. Chang, M. S. Ameerunisha, *Coord. Chem. Rev.* 1999, 189, 199; c) J. Clayden, *Organolithiums: Selectivity for Synthesis* (Hrsg.: J. E. Baldwin, R. M. Williams), Elsevier, 2002.  
<sup>5</sup> „The Preparation of Organolithium Reagents and Intermediates”: F. Leroux, M. Schlosser, E. Zohar, I. Marek, *Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, New York, 2004, Kap. 1, S. 435.  
<sup>6</sup> I. E. Kopka, Z. A. Fataftah, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 448.  
<sup>7</sup> A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 2958; *Angew. Chem.* 2006, 118, 3024.  
<sup>8</sup> Y. Kondo, M. Shilai, M. Uchiyama, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3539; b) W. Clegg, S. Dale, R. W. Harrington, E. Hevia, G. W. Honeyman, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 2374; *Angew. Chem.* 2006, 118, 2434; c) W. Clegg, S. Dale, A. Drummond, E. Hevia, G. W. Honeyman, R. E. Mulvey, *J. Am.*

Chem. Soc. 2006, 128, 7434; d) D. A. Armstrong, W. Clegg, S. Dale, E. Hevia, L. Hogg, G. W. Honeyman, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3775; *Angew. Chem.* 2006, 118, 3859.  
<sup>9</sup> M. Hlavinka, J. Hagadorn, *Tett. Lett.*, 2006, 47, 5049.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

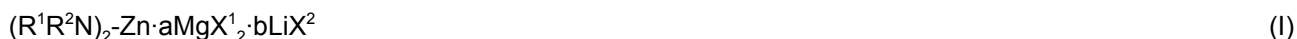
*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- T. Bach, S. Heuser, J. Org. Chem. 2002, 67, 5789 [0053]
- A. Dondoni, G. Fantin, M. Foagnolo, A. Medici, P. Pedrini, J. Org. Chem. 1998, 53, 1748. [0053]
- M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr. 1962, 974 [0053]
- P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, J. Org. Chem. 1988, 53, 2390. [0053]
- V. Snieckus, Chem. Rev. 1990, 90, 879. [0053]
- M. Schlosser, Angew. Chem. 2005, 117, 380; Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 376 [0053]
- C.-C. Chang, M. S. Ameerunisha, Coord. Chem. Rev. 1999, 189, 199 [0053]
- J. Clayden, Organolithiums: Selectivity for Synthesis (Hrsg.: J. E. Baldwin, R. M. Williams), Elsevier, 2002. [0053]
- „The Preparation of Organolithium Reagents and Intermediates“: F. Leroux, M. Schlosser, E. Zohar, I. Marek, Chemistry of Organolithium Compounds (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, New York, 2004, Kap. 1, S. 435. [0053]
- I. E. Kopka, Z. A. Fataftah, M. W. Rathke, J. Org. Chem. 1987, 52, 448. [0053]
- A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 2958; Angew. Chem. 2006, 118, 3024. [0053]
- Y. Kondo, M. Shilai, M. Uchiyama, T. Sakamoto, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3539 [0053]
- W. Clegg, S. Dale, R. W. Harrington, E. Hevia, G. W. Honeyman, R. E. Mulvey, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 2374; Angew. Chem. 2006, 118, 2434 [0053]
- W. Clegg, S. Dale, A. Drummond, E. Hevia, G. W. Honeyman, R. E. Mulvey, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 7434 [0053]
- D. A. Armstrong, W. Clegg, S. Dale, E. Hevia, L. Hogg, G. W. Honeyman, R. E. Mulvey, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3775; Angew. Chem. 2006, 118, 3859. [0053]
- M. Hlavinka, J. Hagadorn, Tett. Lett., 2006, 47, 5049. [0053]

## Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituiertem oder unsubstituiertem, geradkettigem oder verzweigtem Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder deren Silylderivaten, und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl oder Heteroaryl, und wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen eine Ringstruktur ausbilden können, oder R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> Teil einer Polymerstruktur sein können;

X<sup>1</sup><sub>2</sub> ein divalentes Anion ist oder zwei voneinander unabhängige monovalente Anionen sind;

X<sup>2</sup> ein monovalentes Anion ist;

a > 0 ist; und

b > 0 ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus geradkettigem oder verzweigtem, substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>1-20</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1-10</sub>-Alkyl, noch bevorzugter C<sub>1-6</sub>-Alkyl und am bevorzugtesten C<sub>2-5</sub>-Alkyl.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl.

4. Verbindung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Silylresten, bevorzugt Alkyl-substituierten Silylresten, und insbesondere bevorzugt Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triisopropylsilyl und t-Butyldimethylsilyl.

5. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen eine Ringstruktur ausbilden, bevorzugt eine Alkandiyl-Ringstruktur, und insbesondere bevorzugt 1,1,5,5-Tetramethylpentan-1,5-diyl ist.

6. Verbindung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>1</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus F; Cl; Br; I; CN; SCN; NCO; HalO<sub>n</sub>, wobei n = 3 oder 4 und Hal ausgewählt ist aus Cl, Br und I; NO<sub>3</sub>; BF<sub>4</sub>; PF<sub>6</sub>; ½ SO<sub>4</sub>; H; ein Carboxylat der allgemeinen Formel R<sup>X</sup>CO<sub>2</sub>; ein Thiolat der allgemeinen Formel SR<sup>X</sup>; ein Alkoholat der allgemeinen Formel OR<sup>X</sup>; R<sup>X</sup>P(O)O<sub>2</sub>; SCOR<sup>X</sup>; SCS-R<sup>X</sup>; O<sub>j</sub>SR<sup>X</sup>, wobei j = 2 oder 3 ist; oder NO<sub>r</sub>, wobei r = 2 oder 3 ist; und deren Derivate; wobei R<sup>X</sup> ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub> Aryl oder ein C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> Heteroaryl, das ein oder mehrere Heteroatome, wie B, O, N, S, Se, P, oder Si, enthält; ein lineares oder verzweigtes, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkyl; C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> Alkynyl; oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkyl; oder deren Derivate; oder H ist.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus F; Cl; Br; I; CN; SCN; NCO; HalO<sub>n</sub>, wobei n = 3 oder 4 und Hal ausgewählt ist aus Cl, Br und I; NO<sub>3</sub>; BF<sub>4</sub>; PF<sub>6</sub>; ½ SO<sub>4</sub>; H; ein Carboxylat der allgemeinen Formel R<sup>X</sup>CO<sub>2</sub>; ein Disilazid der allgemeinen Formel (R<sup>X</sup><sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N; ein Thiolat der allgemeinen Formel SR; ein Alkoholat der allgemeinen Formel OR<sup>X</sup>; R<sup>X</sup>P(O)O<sub>2</sub>; SCOR<sup>X</sup>; SCSR<sup>X</sup>; ein Amin der allgemeinen Formel R<sup>X</sup>NH; ein Dialkyl- oder Diarylamin der allgemeinen Formel R<sup>X</sup><sub>2</sub>N, wobei R<sup>X</sup> wie unten definiert ist oder R<sup>X</sup><sub>2</sub>N ein cyclisches Alkylamin darstellt; ein Phosphin der allgemeinen Formel PR<sup>X</sup><sub>2</sub>, wobei R<sup>X</sup> wie unten definiert ist oder PR<sup>X</sup><sub>2</sub> ein cyclisches Phosphin darstellt; O<sub>j</sub>SR<sup>X</sup>, wobei j = 2 oder 3 ist; oder NO<sub>r</sub>, wobei r = 2 oder 3 ist; und deren Derivate; wobei R<sup>X</sup> ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub> Aryl oder ein C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> Heteroaryl, das ein oder mehrere Heteroatome, wie B, O, N, S, Se, P, oder Si, enthält; ein lineares oder verzweigtes, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkyl; C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> Alkynyl; oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkyl; oder deren Derivate; oder H ist.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>1</sup> und/oder X<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Cl, Br und I, bevorzugt Cl.

9. Verbindung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass a im Bereich von 0,01–5, bevorzugt von 0,5–3, noch bevorzugter von 0,9 to 2,5, und am bevorzugtesten ungefähr 2 ist.

10. Verbindung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass a im Bereich von 0,01–5, bevorzugt von 0,5–3, noch bevorzugter von 0,9 to 2,5, und am bevorzugtesten ungefähr 2 ist.

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche mit den Schritten:

– Bereitstellen eines Zink enthaltenden Salzes;

– Zugabe einer Magnesium-Amidbase der Formel  $(R^1R^2N)-MgX^1 \cdot bLiX^2$ ,

wobei

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituiertem oder unsubstituiertem, geradkettigem oder verzweigen Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder deren Silylderivaten, substituiertem oder unsubstituiertem Aryl oder Heteroaryl, und wobei  $R^1$  und  $R^2$  zusammen eine Ringstruktur ausbilden können, oder  $R^1$  und/oder  $R^2$  Teil einer Polymerstruktur sein können;

$X^1$  ein divalentes Anion oder zwei voneinander unabhängige monovalente Anionen ist;

$X^2$  ein monovalentes Anion ist;

a > 0; und

b > 0 ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesium-Amidbase in einem Lösungsmittel gelöst ist, bevorzugt in einem Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus cyclischen, linearen oder verzweigten Mono- oder Polyethern, Thioethern, Aminen, Phosphinen, und deren Derivaten, die ein oder mehrere zusätzliche Heteroatome, ausgewählt aus O, N, S und P enthalten, bevorzugt Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyltetrahydrofuran, Dibutylether, Diethylether, tert-Butylmethylether, Dimethoxyethan, Dioxanen, bevorzugt 1,4-Dioxan, Triethylamin, Ethyldiisopropylamin, Dimethylsulfid, Dibutylsulfid; cyclischen und linearen Amiden, bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), N-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP), N-Butyl-2-pyrrolidon (NBP), N,N-Dimethylacetamid (DMAC); cyclischen, linearen oder verzweigten Alkanen und/oder Alkenen, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt sind, bevorzugt Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan,  $CCl_4$ ; Harnstoffderivaten, bevorzugt N,N'-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU), N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff; aromatischen, heteroaromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Benzen, Toluol, Xylen, Pyridin, Pentan, Cyclohexan, Hexan, Heptan; Hexamethylphosphortriamid (HMPA),  $CS_2$ ; oder Kombinationen davon.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11–12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe in einem Temperaturbereich von  $-80^\circ C$  bis  $100^\circ C$ , bevorzugt von  $-25^\circ C$  bis  $50^\circ C$ , und am bevorzugtesten von  $0^\circ C$  bis  $30^\circ C$  erfolgt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11–13, dadurch gekennzeichnet, dass das Zink enthaltende Salz vor Zugabe der Magnesium-Amidbase getrocknet wird, bevorzugt im Vakuum und/oder bei einer Temperatur von über  $50^\circ C$ , bevorzugter über  $100^\circ C$  und noch bevorzugter über  $150^\circ C$ .

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11–14, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Magnesium-Amidbase bei Zugabe zu dem Zink enthaltenden Salz im Bereich von 0,01–3 M, bevorzugt im Bereich von 0,1–1,5 M, und am bevorzugtesten im Bereich von 0,5–1,2 M ist.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11–15, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der resultierenden Zinkamidbase im Bereich von 0,01–2 M, bevorzugt im Bereich von 0,05–1 M, und am bevorzugtesten im Bereich von 0,1–0,6 M ist.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11–16, dadurch gekennzeichnet, dass das Zink enthaltende Salz vor Zugabe der Magnesiumamidbase in einem Lösungsmittel gelöst wird.

18. Verwendung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1–10 in einer Umsetzung mit einem Elektrophil.

19. Verwendung nach Anspruch 18 zur Deprotonierung eines Substrates, das stabilisierte oder unstabilierte Carbanionen bilden kann.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen