

Selektive Substitutionsreaktionen an industriell relevanten Methoxy- und Chlorsilanen:

**Vom grundlegenden Verständnis zu reaktiven
mehrfach funktionalisierten Synthesebausteinen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der
Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

M. Sc. Lukas Tobias Zibula

geb. am 01.01.1991 in Leverkusen

Dortmund 2019

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 05.11.2019

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann (TU Dortmund)
2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Jurkschat (TU Dortmund)

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Jurkschat

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Norbert Krause

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 06. Dezember 2019

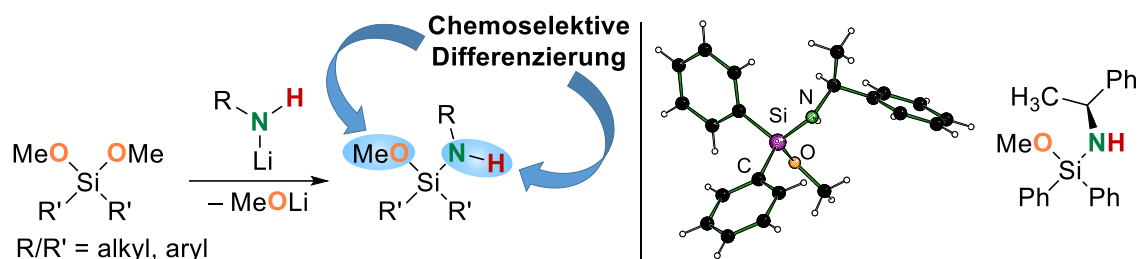
Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits im Zuge von betreuten Abschlussarbeiten veröffentlicht:

M. Achternbosch, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.

J. Wattenberg, *Bachelorarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.

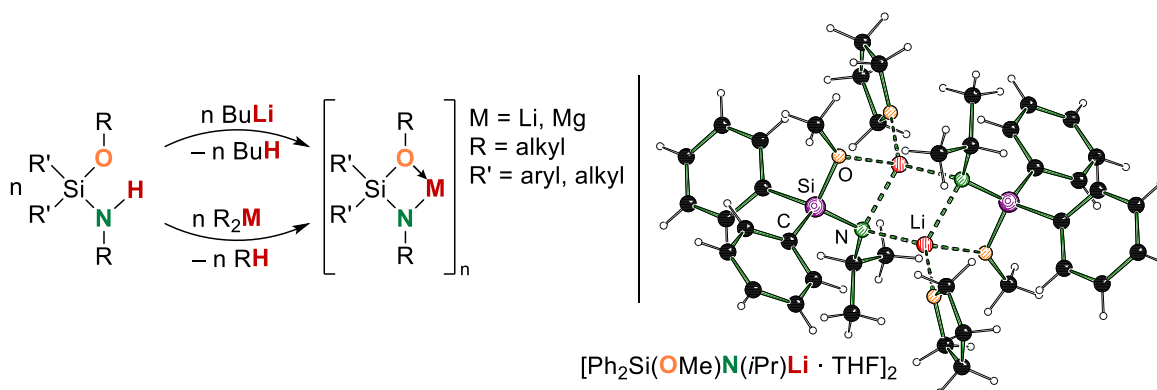
Kurzzusammenfassung

Die Si–O-Bindung ist eine der häufigsten chemischen Bindungen, was mit einer hohen Affinität von Sauerstoff zu Silicium einhergeht. Dies ist auch der Grund für die allgemein bekannte hohe Empfindlichkeit von Si–N-Bindungen gegenüber Alkoholen und Wasser. In der Vergangenheit konnte bereits eine einstufige Umwandlung von Methoxysilanen zu Aminosilanen gezeigt werden, die deutlich selektiver als die analoge Syntheseroute über Chlorsilanvorstufen abläuft. Diese Vorarbeiten beschränkten sich jedoch auf den Einsatz von sekundären Amiden,^[1,2] Untersuchungen zum Einsatz von primären Amiden fehlten bislang.



Schema 1: Sukzessive Substitution eines Alkoxyasilans mit Hilfe eines primären Lithiumamids.

Die Verwendung von primären Lithiumamiden resultiert in Alkoxyaminosilanen mit einer protischen Aminofunktion, welche weitere Funktionalisierungen beispielsweise mit Metallen erlaubt. Auf Grund der bereits erwähnten stärkeren Si–O-Bindung werden außerdem die Stickstoff- und Sauerstofffunktionen von Alkoholen chemoselektiv unterschieden, was den Zugang zu unsymmetrisch substituierten Dialkoxyasilanen ermöglicht. Der allgemein große Vorteil der Synthese von N,O-funktionalisierten Silanen über den Alkoxy-Amino-Austausch ist die hohe Selektivität selbst bei geringem sterischen Anspruch der Substituenten.

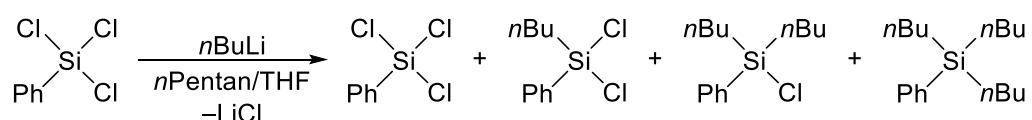


Schema 2: Metallierung eines Alkoxyaminosilans.

Analoge Synthesewege über Chlorsilane wären stets auf sterisch anspruchsvolle Substituenten angewiesen, um so Mehrfachsubstitutionen kinetisch zu hemmen und ähnlich hohe Selektivitäten erreichen zu können.

Dadurch werden Alkoxyaminosilane mit geringem Molekulargewicht zugänglich, welche besonders in metallierter Form interessante Verbindungen für CVD-Prozesse darstellen.^[3,4]

Weiterhin wurden Untersuchungen zur Substitutionsreaktion an Chlorsilanen angestellt. Die Synthese von Siliciumbausteinen über Chlorsilane ist trotz ihrer Nachteile der wohl üblichste Weg, da diese günstige und kommerziell verfügbare Ausgangsverbindungen darstellen. Allerdings stellt die Monosubstitution von mehrfach chlorierten Silanen bis heute eine große Herausforderung dar, die bisher nur durch tiefe Temperaturen und eine kinetische Hemmung durch eine hohe Sterik der Substituenten erreicht werden kann. Die Ursache der ungewollten Mehrfachsubstitution ist jedoch bisher nicht vollständig aufgeklärt. Eigene Untersuchungen in einem mikrofluidischen System zur Modellreaktion von Phenyltrichlorsilan und *n*Butyllithium legen nahe, dass die Ursache in einer Kombination aus einer sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit und einer schlechten Durchmischung im Kolben liegt.

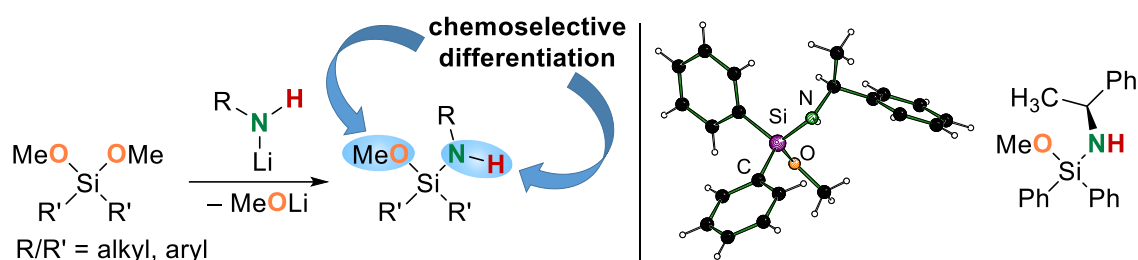


Schema 3: Ausgewählte Modellreaktion zur Untersuchung der selektiven Monochloridsubstitution.

Dies konnte durch eine näherungsweise Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Mono- und Disubstitution gezeigt werden. Unter der Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung ergab sich für die Monosubstitution eine Geschwindigkeitskonstante k_1 von $801 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, während für die Disubstitution eine Geschwindigkeitskonstante k_2 von $540 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ erhalten wurde. Das Verhältnis von drei zu zwei entspricht auch dem Verhältnis an Chlorsubstituenten zwischen einem Tri- und Dichlorsilan. Wird jedem Chlorsubstituenten in etwa der gleiche elektronische Einfluss auf das Siliciumzentrum zugesprochen, so könnte hier ein kausaler Zusammenhang bestehen. Die Durchführung im Durchfluss bietet zudem weitere attraktive Vorteile gegenüber der herkömmlichen Synthese in einem Kolben-System. Das Arbeiten im Durchfluss erlaubt mildere Temperaturen, eine schnellere Reaktionszeit, höhere Sicherheit und führt zu höheren und zuverlässigeren Selektivitäten.

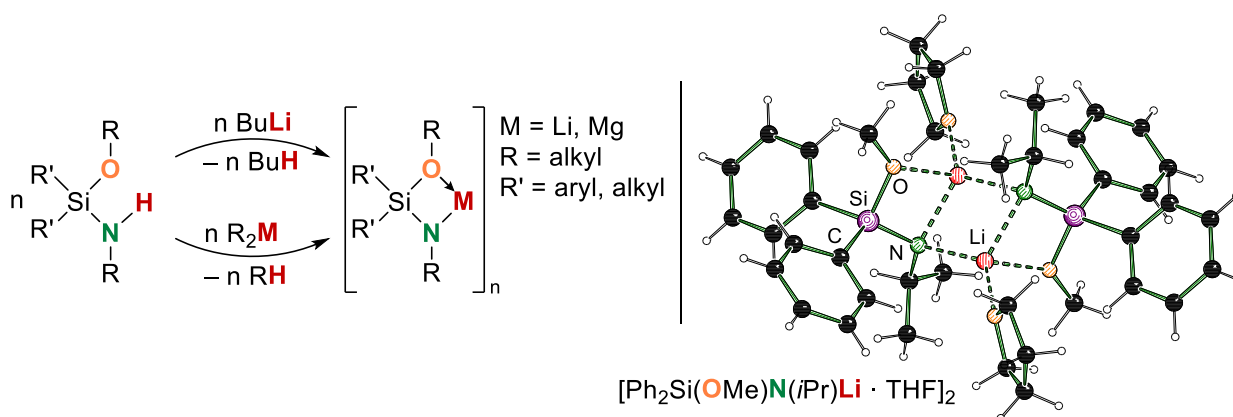
Abstract

The Si–O bond is one of the most common chemical bond, which is associated with the high affinity of oxygen to silicon. This is also the reason for the well-known high sensitivity of Si–N bonds towards alcohols and water. In the past, a one-step conversion of methoxysilanes to aminosilanes has already been demonstrated, which proceeds much more selectively than the analogous synthetic route over chlorosilane precursors. However, this preliminary work was limited to the use of secondary amides,^[1,2] studies on the use of primary amides were missing so far.



Scheme 1: Stepwise substitution of an alkoxy-silane with a primary lithium amide.

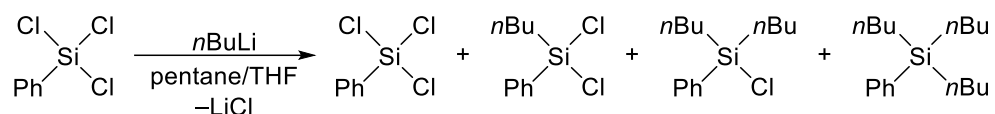
The use of primary lithium amides results in alkoxyamino-silanes having a protic amino function which allows further functionalizations with metals, for example. In addition, the nitrogen and oxygen functions can be distinguished chemoselectively, due to the already mentioned stronger Si–O bond, which allows access to unsymmetrically substituted dialkoxy-silanes. The generally greatest advantage of the synthesis of N,O-functionalized silanes via the alkoxy-amino exchange is the high selectivity, even with low steric demand of the substituents.



Scheme 2: Metalation of an aminoalkoxy-silane.

Analogous synthetic routes via chlorosilanes would always rely on sterically demanding substituents to kinetically inhibit multiple substitutions and to be able to achieve similarly high selectivities. As a result, low molecular weight alkoxyamino-silanes become available, which, especially in metallated form, are interesting compounds for CVD processes.^[3,4]

However, investigations on the substitution reaction on chlorosilanes have also been made. The synthesis of silicon building blocks via chlorosilanes, despite their disadvantages, is probably the most common way, since these are inexpensive and commercially available starting compounds. However, the monosubstitution of polychlorinated silanes is still a major challenge, which has so far been achieved only by low temperatures and kinetic inhibition by a high steric demand of the substituents. The cause of the unwanted multiple substitution, however, has not been fully elucidated. Our own investigations in a microfluidic system for the model reaction of phenyltrichlorosilane and *n*butyllithium suggest that the cause lies in a combination of a very high reaction rate and a poor mixing in the flask.



Scheme 3: Selected model reaction for selective monochloride substitution studies.

This could be shown by an approximate determination of the reaction rate constants of the mono- and disubstitution. Assuming a second-order reaction, monosubstitution gave a reaction rate constant k_1 of $801 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, while the disubstitution gave a reaction rate constant k_2 of $540 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. The ratio of three to two also corresponds to the ratio of chloride substituents between a tri- and dichlorosilane. If each chloride substituent is attributed approximately the same electronic influence on the silicon center, then there could be a causal relationship. The execution in flow offers further attractive advantages over conventional synthesis in a batch system. Working in the flow allows milder temperatures, a faster reaction time, higher safety and leads to higher and more reliable selectivities.

„Das Leben wäre tragisch, wenn es nicht lustig wäre.“

STEPHEN HAWKING

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2016 bis November 2019 im Fachbereich der Anorganischen Chemie an der Technischen Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn PROF. DR. CARSTEN STROHMANN angefertigt.

Ich möchte mich bei den folgenden Personen bedanken, ohne die meine Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre:

Mein erster und ganz besonderer Dank gilt Herrn. PROF. DR. CARSTEN STROHMANN für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe promovieren zu dürfen und dabei mein Promotions-thema so frei gestalten zu können. Außerdem noch für die fachlichen Hilfestellungen bei quantenchemischen Berechnungen, Röntgenstrukturanalysen oder anderweitigen chemischen Problemen. Besonders aber auch für die Gespräche abseits der Wissenschaft die ich immer sehr genossen habe und die wirklich angenehme Arbeitsatmosphäre. Danke auch dafür, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast an internationalen Tagungen teilzunehmen.

Sehr herzlich bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT für die, nach Bachelor- und Masterarbeit, bereits dritte freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt auch den gemeinsamen analytischen Einrichtungen und Werkstätten für die stets professionelle und qualitativ hochwertige Bearbeitung aller Anfragen, von der Messung von Proben, bis hin zu speziellen Anfertigungen von Glasgeräten oder Apparaturen. Im speziellen bedanke ich mich bei Herrn PROF. DR. WOLF HILLER für die Geduld und Durchführung der ^{29}Si *inverse gated* NMR-Messungen. Außerdem danke ich Herrn HÜFFNER für die Behandlung der Elementaranalysen.

PROF. DR. NORBERT KOCKMANN und seinem Doktoranden WALDEMAR KRIEGER danke ich für das stetige Interesse unser gemeinsames Kooperationsprojekt weiter zu verfolgen und zu fördern. Durch diese Zusammenarbeit war es mir möglich einen wertvollen Einblick in einen anderen interessanten Fachbereich zu gewinnen.

Ebenfalls möchte ich allen ehemaligen Doktoranden meinen Dank aussprechen. DR. ULRIKE KROESEN dafür, dass du mich in diesen Arbeitskreis „gelockt“ hast.

DR. CHRISTOPHER GOLZ für die Betreuung meiner Bachelorarbeit und die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen.

DR. STEPHAN KOLLER für die witzige Büroatmosphäre während unserer gemeinsamen Zeit und die „Lehre“ bei der Betreuung des Rechenclusters.

DR. JONATHAN BAUER für die herausragenden Vorarbeiten zum Thema der Alkoxyaminosilane, sowie für die erheiternden Abende auf den Konferenzen bei Bier und Wein.

DR. KATHRIN LOUVEN für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen und unserem geteilten Leid an den Kristallisationsversuchen zum Thema der metallfreien Carbanionen, ganz nach dem Motto „geteiltes Leid ist halbes Leid“.

DR. PEDRO BRAUN STREB für die gemeinsamen Konferenzen, denen du mit deiner direkten Art immer einen ganz besonderen Hauch eingebläst hast und mir damit viele lustige Erinnerungen beschert hast.

DR. ELENA WALL für die gemeinsamen „Forschungsgespräche“ für die sich sonst keiner zu begeistern schien.

Außerdem bedanke ich mich bei der musikalischen Koryphäe des Arbeitskreises DR. EVA BARTH. Ich glaube es hätte keine bessere Abzugsnachbarin geben können. Danke außerdem für die Korrektur meiner Schriftstücke. Denk' immer daran: „Eva ist Leben“.

Unserer Kristallographen-Gang, bestehend aus DR. LENA KNAUER, FELIX OTTE und LUKAS BRIEGER, danke ich für euren geduldigen Umgang mit mir und meinen Kristallstrukturen (aber vor allem mit mir) und dem Korrekturlesen meiner Arbeit.

JESSICA WEGGE sei gedankt, für die Instandhaltung des Arbeitskreises. Ohne dich würde hier wahrscheinlich einiges schief laufen und das magst du ja mal so gar nicht.

JONATHAN WATTENBERG möchte ich dafür danken, so ein toller Bachelorstudent gewesen zu sein. Danke für deine immer sehr umgängliche Art und natürlich für deine Mitarbeit an meinem Forschungsthema im Zuge deiner Bachelorarbeit. Du hast mir beigebracht, wie man einen Studenten richtig betreut, nur leider nicht wie richtige Zeichensetzung funktioniert.

Bei MORITZ ACHTERNBOSCH möchte ich mich für seinen besonderen Beitrag an meiner Forschung bedanken. Danke auch, dass du dich während deiner Masterarbeit so gut um meinen Abzug gekümmert und den Großteil meiner Arbeit Korrektur gelesen hast. Ich hoffe wir werden auch in Zukunft noch weitere Kurzreisen zusammen mit LUKAS BRIEGER und ANDREAS VOß antreten. Hiermit übergebe ich dir das Szepter, denke immer daran: „Mit großer Macht kommt große Verantwortung“.

JOHANNES KLEINHEIDER, ANDREAS VOß, VJOSA SHABANI und EMRE KILIC danke ich für ihre fleißige und interessierte Mitarbeit im Rahmen ihres Praktikums bei mir, jedoch nicht für die unnötig langen Protokolle.

RANA SEYMEN und ANDREAS HERMANN aka „RANDY“ danke ich für die unzähligen, fast schon philosophischen und niemals endenden Diskussionen über Gott und die Welt. Diese Gespräche werde ich wohl vermissen, was jedoch vielleicht auch mein Herz schont.

YASIN KUZU möchte ich für seinen humorvollen Umgang und seine zuckersüßen Mitbringsel für den Arbeitskreis danken. Die waren wirklich *çok güzel*.

FELIX LANGENOHL ist ein *Unikat* mit dem man auch mal in langen, vielleicht auch einseitigen Gesprächen *Zeit verschwenden* kann. *Ohne dich* hätte auf jeden Fall im Büro etwas gefehlt.

Allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises, namentlich REBECCA SCHEEL, ANNA KRUPP, MICHAELA MARKERT und DR. GABRIELE TRÖTSCHER-KAUS möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen für die Unterstützungen und Hilfestellungen, sowie für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Ich danke außerdem MATHIAS WENDT für die Entscheidung nach dem Abitur mit mir nach Dortmund zu ziehen und dort ein gemeinsames Studium zu beginnen. Ohne dich wäre die Studienzeit einfach nicht die Gleiche gewesen. Passend dazu danke ich den Menschen die ich während der Studienzeit kennenlernen durfte und heute meine Freunde nennen darf, namentlich JAN-ERIK OSTWALDT, MICHAEL TERHORST, MADELEINE DORSCH, JAN WOLFFGRAMM, ULF BEDNARZIK, HANNAH TUMBRINK, LENA QUAMBUSCH, KATHARINA TERHORST, FABIAN WESSELER, LENA RICHTER, PHILIP PUNT und ANNA ENGELKE. Durch euch ist die lange Studienzeit fast wie im Flug vergangen und ich denke stets gerne an diese Zeit zurück.

Danke auch an alle Freunde aus der Heimat, die trotz der zeitweise knappen Freizeit und den unzählig zu schreibenden Protokollen, bis heute zu mir gestanden haben und mich auch hoffentlich in Zukunft noch weiter begleiten werden.

Zu allerletzt geht mein größter und wichtigster Dank an meine Familie. Besonders meinen Eltern KATRIN ZIBULA und MARKUS STRENGER möchte ich danken. Danke für eure bedingungslose Unterstützung in jeglicher Form, selbst in schwierigen Zeiten. Danke, dass ihr mich zu dem Menschen gemacht habt, der ich heute bin. Ich bin stolz darauf euer Sohn sein zu dürfen.

Danke auch an meinen Bruder KAI ZIBULA, der mich an unseren gemeinsamen Abenden stets erdet und mit dem ein lustiger Abend immer garantiert ist. Ich hoffe wir erleben noch viele weitere solcher Tage zusammen.

Außerdem danke ich meinen Großeltern GERTRUD und ECKHARD SCHNEIDWIN dafür, dass ihr mir immer wieder neue Wege aufzeigt, mir Weisheiten und Erfahrungen mit auf den Weg gebt und mich in allem ganz und gar unterstützt. Meinem Großvater HEINER STRENGER möchte ich für sein Vertrauen in mich und seinen warmen und herzlichen Umgang mit mir danken.

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Å	Ångström
ADF	<i>Amsterdam Density Functional</i>
arom	aromatisch
atm	atmosphärischer Druck
B3LYP	Becke 3-Parameter (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr Korrelationsfunktional)
ber	berechnet
Bn	Benzyl
br	Breites Signal
bzw	Beziehungsweise
ca	circa
cHx	Cyclohexyl
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> – chemische Gasphasenabscheidung
d	Dublett
d	Tag(e)
δ	Chemische Verschiebung
<i>d.r.</i>	engl. <i>diastereomeric ratio</i> (Diastereomerenverhältnis)
dd	Dublett von Dubletts
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> (Verzerrungsfreie Verbesserung durch Polarisationstransfer)
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
dt	Dublett von Triplets
e	Elementarladung
E	Elektrophil
E _A	Aktivierungsenergie
EI	Elektronenstoßionisation
eq	Äquivalente
E _{rel}	relative Energie
Et	Ethyl
<i>et al</i>	lat. <i>et alia</i> [und andere (Personen)]
exp	experimentell
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
HMDS	Hexamethyldisilazan

HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> (heteronukleares Einzelquantenkorrelationsexperiment)
IM	Intermediat
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Internationale Union für reine und angewandte chemie)
L	Ligand
LB	Lewis-Base
M	Molar [mol/L]
m	Multipllett
<i>m/z</i>	Masse zu Ladungsverhältnis
M062X	Minnesota Hybrid-Funktional
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i> – natürliche Bindungsorbitale
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> Butyllithium
ⁿ <i>J</i> _{XY}	Kopplung des Kerns X mit einem über n Bindungen entfernten Kern Y
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (magnetische Kernresonanz)
Np	Naphthyl
<i>n</i> Pr	<i>n</i> Propyl
Nu	Nucleophil
PCM	<i>Polarizable continuum model</i> (Polarisierbares Kontinuum Modell)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	quartett
quant	quantitativ
<i>R</i>	lat. <i>Rectus</i> [rechts(-drehende absolute Konfiguration)]
R	organischer Rest
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
<i>S</i>	lat. <i>Sinister</i> [links(-drehende absolute Konfiguration)]
s	Singulett
s.o.	siehe oben
sek	Sekunde(n)
sept	Septett

SI	franz. <i>Système international d'unités</i> (Internationales Einheitssystem)
SMP	(2S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin
S _N 2	Bimolekulare nucleophile Substitution
T	Temperatur
t	triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> Butylgruppe
<i>t</i> BuLi	<i>tert</i> Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TIC	<i>total ion current</i> (Totalionenstrom)
TMS	Trimethylsilyl
<i>t_R</i>	Retentionszeit
u.v.m.	und viele mehr
ÜZ	Übergangszustand
vgl.	vergleiche
vs.	lat. <i>Versus</i> (gegenüber)
X	Abgangsgruppe
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
ZPE	<i>Zero Point Energy</i> (Nullpunktsenergie)

Alle Einheiten mit Ausnahme von Ångström (Å) und °C folgen der SI-Konvention. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. Im Falle einer nicht eindeutig nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierung kam eine Fragmentsummenformelschreibweise zum Einsatz. Strukturformeln mit definierten Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Großbuchstaben versehen. Die Bezeichnung von energieoptimierten Strukturen aus den DFT-Rechnungen erfolgte nach Plausibilitätsüberlegungen. An einigen Stellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung verzichtet. Deskriptoren zur Bezeichnung stereochemischer Aspekte wurden den Verbindungen vorangestellt. Absolute Konfigurationen, sofern bekannt, sind nach CIP-Priorisierung mit R und S klassifiziert, und das stereogene Zentrum über den Index spezifiziert. Mit dem Präfix rac wird das Vorhandensein beider Enantiomere einer Verbindung in gleichen Anteilen benannt (auch wenn aus Übersichtsgründen nur eine absolute Konfiguration abgebildet ist).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Chlorsilane	3
2.1.1	Synthese von Organochlorsilanen über Organolithiumverbindungen	3
2.1.2	Synthese von Organochlorsilanen über Grignard-Reagenzien	5
2.1.3	Nucleophile Substitution (S_N2) an Chlorsilanen	7
2.2	Silazane	10
2.2.1	Metallierung von Silazanen	12
2.3	N,O-funktionalisierte Silane	14
2.3.1	Synthese von Aminoalkoxysilanen mit acider NH-Einheit	19
2.4	Organolithiumchemie im Durchfluss	21
2.4.1	Temperaturkontrolle Kolben vs. Mikroreaktor	21
2.4.2	Mischverhalten Kolben vs. Mikroreaktor	23
2.4.3	Halogen-Lithium-Austausch im Mikroreaktor	26
3	Zielsetzung	29
4	Ergebnisse und Diskussion	31
4.1	Synthese der Alkoxyaminosilane	31
4.1.1	Problemstellung	31
4.1.2	Motivation	32
4.1.3	Alkoxyaminosilane mit einer Aminofunktion	32
4.1.4	Metallierung der Alkoxyaminosilane	45
4.1.5	Reaktion der metallierten Alkoxyaminosilane mit Elektrophilen	68
4.1.6	Synthese von Diaminosilanen ausgehend von Alkoxysilanen	74
4.1.7	Stabilität der Aminosilane	84
4.2	Selektive Monosubstitution an Chlorsilanen im Mikroreaktor	85
4.2.1	Motivation	85
4.2.2	Allgemeiner Aufbau für Versuche im mikrofluidischen System	86
4.2.3	Versuche im Kolben	88
4.2.4	Einfluss der Durchmischung	90
4.2.5	Einfluss der Temperatur	93
4.2.6	Kinetik	94
4.2.7	Einfluss des Lösungsmittels	98
4.2.8	Fazit	99
4.3	Organotrimethylsilan-Aktivierung durch Trimethylsilanolat	101

4.3.1	Fazit	119
5	Zusammenfassung	121
5.1	Alkoxyaminosilane	121
5.2	Metallderivate der Alkoxyaminosilane	123
5.3	Diaminosilane	126
5.4	Selektive Monosubstitution an Chlorsilanen im Mikroreaktor	127
5.5	Organotrimethylsilan-Aktivierung durch Trimethylsilanolat	130
5.6	Zukünftige Untersuchungen	131
6	Experimentaltteil	133
6.1	Arbeits- und Messtechnik	133
6.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	133
6.1.2	Analytische Methoden und Messtechnik	134
6.1.3	Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen	136
6.2	Synthesen	137
6.2.1	Synthese der Alkoxyaminosilane	137
6.2.2	Synthesen der Diaminosilane	146
6.2.3	Deprotonierungsreaktionen	150
6.2.4	Silylierung der Alkoxyaminosilane mit Dimethoxydimethylsilan	156
6.2.5	Austauschreaktion zwischen Aminosilanen	158
6.2.6	Alkoholyse ausgewählter Alkoxyaminosilane	159
6.2.7	Metallierung verschiedener Aminomethoxysilane	160
6.2.8	Synthesen zur Organotrimethylsilan-Aktivierung durch metallfreies Silanolat	164
6.2.9	Substitutionreaktionen an Chlorsilanen im Mikroreaktor	169
7	Literaturverzeichnis	187
8	Anhang	191

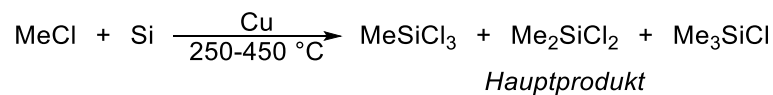
1 Einleitung

Silicium ist nach Sauerstoff das am häufigsten vorkommenden Element der Erde. Es tritt jedoch meist nicht elementarer auf, sondern in Verbindung mit Sauerstoff in Form von Sand (Siliciumdioxid - SiO_2) oder Mineralien (Silikate). Dies liegt an der besonders stabilen Bindung zwischen Silicium und Sauerstoff. Elementares Rohsilicium wird industriell über die Reduktion von Siliciumdioxid mit Kohlenstoff im Schmelz-Reduktionsofen (spezielle Form des Lichtbogenofens) bei Temperaturen von etwa 2000 °C gewonnen.^[5,6]



Schema 1.1: Reaktion im Schmelz-Reduktionsofen zwischen Siliciumdioxid und Kohlenstoff.^[7]

Rohsilicium ist vor allem als Ausgangsstoff für die Organochlorsilanherstellung wichtig, welche heute als MÜLLER-ROCHOW-Synthese bekannt ist. Diese wurde 1940 von den beiden Namensgebern MÜLLER und ROCHOW unabhängig voneinander entdeckt und begründete damit die industrielle und kommerzielle Nutzung von Siliciumverbindungen. Die MÜLLER-ROCHOW-Synthese beschreibt die Reaktion zwischen Methylchlorid und einem Festbett aus Silicium und Kupfer bei hohen Temperaturen zwischen 250 und 450 °C.^[5,8,9]



Schema 1.2: Müller-Rochow-Synthese.

Da die Produkte sehr ähnliche Siedepunkte aufweisen (57-70 °C), muss das resultierende Produktgemisch aus verschiedenen Organochlorsilanen aufwendig über eine Feindestillation aufgetrennt werden.^[10] Die isolierten Organochlorsilane dienen dann als Vorstufen für einige der wichtigsten anorganischen Polymere. Durch Hydrolyse, Alkoholyse, Ammonolyse usw. lassen sich die Organochlorsilane in die entsprechenden siliciumbasierten Polymere oder Oligomere umwandeln, welche bis heute eine umfangreiche Anwendungspalette aufweisen. Siloxane bzw. Silikone können beispielsweise durch zunächstige Hydrolyse der Si-Cl-Bindung und anschließender Kondensation der Silanol-Intermediate dargestellt werden und finden umfangreiche Anwendung als Schmiermittel, Dichtungen, Korrosionsschutz u.v.m. Wird das Wasser aus der Hydrolyse durch Ammoniak ersetzt, so geht das Organochlorsilan eine Ammonolyse-Reaktion ein.

Die daraus resultierenden Aminosilane lassen sich durch Kondensation in die entsprechenden (Poly)silazane überführen, welche vor allem in der Oberflächenfunktionalisierung von Materialien zur besseren Abwaschbarkeit oder als Korrosionsschutz Anwendung finden.^[11,12]

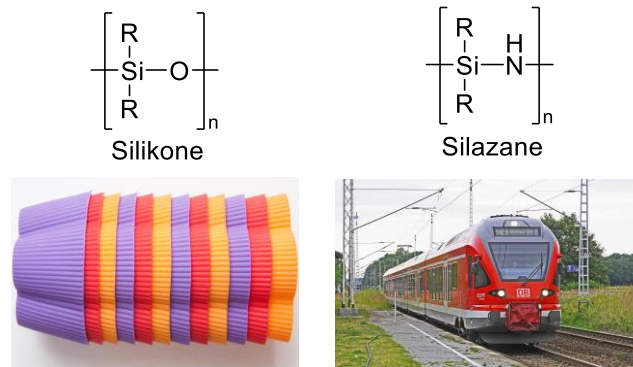
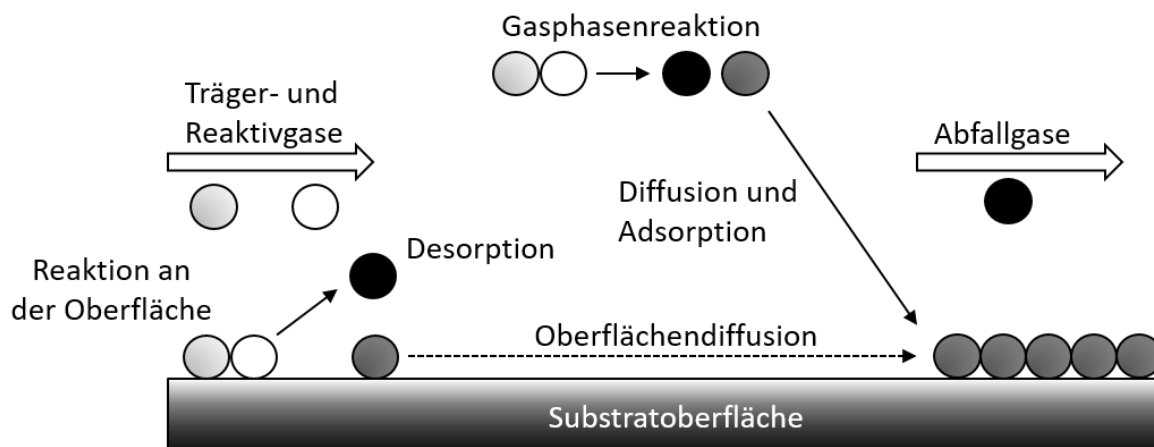


Abbildung 1.1: Allgemeine Strukturformel der Silikone und Silazane.

Die Beschichtung solcher Materialien findet dabei meist über sogenannte MOCVD-Prozesse (*Metal-Organic Chemical Vapour Deposition* – Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung) statt. Bei diesen MOCVD-Prozessen werden die flüchtigen Ausgangsverbindungen über ein Trägergas in die Reaktionskammer eingeleitet und dort in der Gasphase oder direkt auf der Oberfläche thermisch zersetzt.^[11,12]



Schema 1.3: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung.

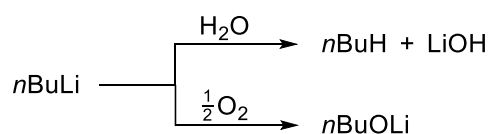
2 Kenntnisstand

2.1 Chlorsilane

Chlorsilane sind die am häufigsten verwendeten Ausgangsmaterialien für den Aufbau von funktionalisierten Silanen, da sie zu den preiswertesten kommerziell erhältlichen Silanen zählen und sich für eine Vielzahl von Anwendungen eignen. Die Verwendung von Chlorsilanen ist allerdings auch mit einer Reihe von synthetischen Herausforderungen gekoppelt, die zum Teil bis heute nicht vollständig untersucht geschweige denn gelöst sind und im Folgenden vorgestellt werden sollen.^[5,6]

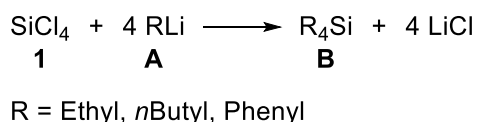
2.1.1 Synthese von Organochlorsilanen über Organolithiumverbindungen

Organolithiumverbindungen sind auf Grund ihrer hohen Reaktivität gegenüber Elektrophilen wichtige und beliebte Vertreter in der Organometallchemie. Die hohe Reaktivität zeigt sich bereits dadurch, dass Organolithiumverbindungen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit aufbewahrt werden müssen, da diese bereits mit Luftfeuchtigkeit abreagieren.



Schema 2.1: Reaktion von Lithiumalkylen mit Luftfeuchtigkeit bzw. Luftsauerstoff.

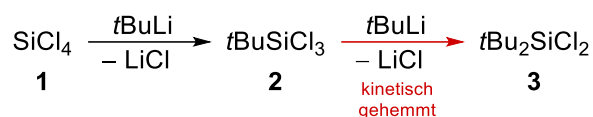
Im Jahr 1946 beschrieb GILMAN *et al.* erstmals die Reaktion von Organolithiumverbindungen mit Tetrachlorsilan,^[13] welche sich durch höhere Ausbeuten, mildere Bedingungen und schnellere Reaktionszeiten gegenüber z.B. der Reaktion von Grignard-Reagenzien auszeichnete.



Schema 2.2: Reaktion von verschiedenen Alkylolithiumverbindungen mit Tetrachlorsilan.

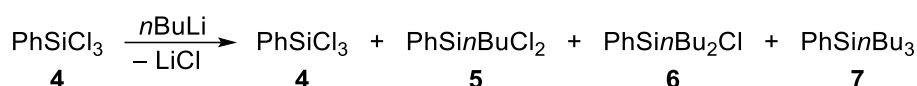
Die Verwendung von Organolithiumverbindungen zur Funktionalisierung von Chlorsilanen gewährte zudem den Zugang zu neuen Organosilanen. So zeigten TYLER *et al.* 1947 erstmals die Synthese des Trichlorsilans **2** mit einem tertiären Alkylrest.^[14]

Der hohe sterische Anspruch und die trotzdem hohe Reaktivität des verwendeten *tert*Butyllithiums führen zu einem guten Kompromiss, um zum einen eine unerwünschte Mehrfachsubstitution kinetisch zu unterdrücken und zum anderen eine hohe Reaktivität zu gewährleisten, um mit dem Chlorsilan zu reagieren.



Schema 2.3: Reaktion von Tetrachlorsilan mit *tert*Butyllithium.

In der Literatur lassen sich nur sehr wenige Beispiele zur selektiven Monosubstitution von mehrfach chlorierten Silanen mit Organolithiumverbindungen finden.^[15] Werden sterisch weniger gehemmte Organolithiumverbindungen wie *n*Butyllithium oder gar Methyllithium verwendet, so kommt es selbst beim Einsatz von stöchiometrischen Mengen zu einem Gemisch aus Edukt **4**, Mono- **5**, Di- **6** und Trisubstitutionsprodukt **7**.

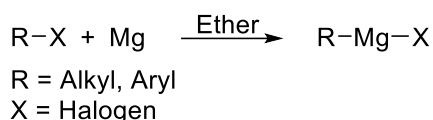


Schema 2.4: Unkontrollierte Mehrfachsubstitution von *n*Butyllithium an Phenyltrichlorsilan.

Dieses Problem ist allgemein bekannt, allerdings ist die Ursache dieses Phänomens bisher nicht aufgeklärt, sodass die bekannten Chlorsilanfunktionalisierungen mit Organolithiumverbindungen meist auf sterisch anspruchsvolle Reste zurückgreifen, um eine Mehrfachsubstitution kinetisch zu hemmen. Die Selektivitätskontrolle an mehrfach chlorierten Silanen ist häufig die zentrale Herausforderung, die es zu lösen gilt, um eine selektive Monosubstitution zu erreichen. Im Allgemeinen gilt, dass sich mit steigendem sterischen Anspruch des Organolithiumreagenzes bzw. des Silans sukzessive Substitutionen an Chlorsilanen besser steuern lassen. Dies bedeutet allerdings auch, dass sich niedermolekulare Silane über Chlorsubstitution mit Organolithiumverbindungen nur schwierig herstellen lassen. In der Regel werden diese nur dann verwendet, wenn eine Darstellung über Grignard-Reagenzien auf Grund der geringeren Reaktivität versagt oder eine vollständige Substitution aller Chlor-Substituenten bzw. eine Substitution bis zur sterischen Überfrachtung des Silans, gewünscht ist.^[13,14,16–19] Eine Alternative zu Organolithiumverbindungen zur gezielten Organofunktionalisierung von Chlorsilanen sind Grignard-Reagenzien. Diese sind im Vergleich zu Organolithiumverbindungen in der Regel weniger reaktiv, wodurch bei der Reaktion mit Chlorsilanen eine gesteigerte Selektivität festzustellen ist.

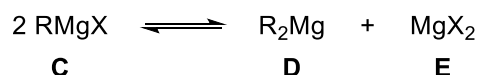
2.1.2 Synthese von Organochlorsilanen über Grignard-Reagenzien

Die im Jahr 1900 von Nobelpreisträger VICTOR GRIGNARD entdeckten Grignard-Reagenzien haben den Fortschritt in der organischen Chemie in hohem Grad gefördert.^[20] Grignard-Reagenzien sind im Allgemeinen Alkyl-Magnesium-Halogen-Verbindungen (RMgX) und lassen sich flexibel aus Halogenalkanen oder Halogenaromaten darstellen.^[21,22]



Schema 2.5: Allgemeine Darstellung von Grignard-Reagenzien.

Es handelt sich hierbei um eine oxidative Addition ($\text{Mg}^0 \rightarrow \text{Mg}^{\text{II}}$) inklusive einer Magnesium-Insertion zwischen die Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Der Kohlenstoff erfährt dabei eine Umpolung und reagiert in Folge dessen im Grignard-Reagenz als Nucleophil und eignet sich dadurch hervorragend zum Aufbau neuer σ -Bindungen. Der vollständige Reaktionsmechanismus ist allerdings bis heute nicht aufgeklärt. In Lösung unterliegen Grignard-Reagenzien einem Gleichgewicht mit der entsprechenden R_2Mg und MgX_2 Verbindung.^[21–23]



Schema 2.6: SCHLENK-Gleichgewicht von Grignard-Reagenzien.^[21–23]

Daher werden Reaktionen mit Grignard-Reagenzien üblicherweise in etherischen Lösungsmitteln wie THF oder Diethylether durchgeführt. Koordinative Lösungsmittel donieren zweifach an das Magnesiumzentrum und verschieben somit das Gleichgewicht zu Gunsten der reaktiven RMgX-Form.

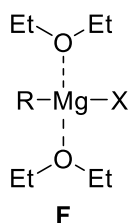
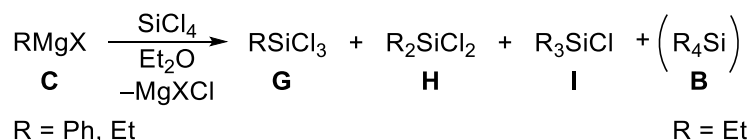


Abbildung 2.1: Koordination eines Grignard-Reagenzes durch zwei Diethylether-Moleküle.

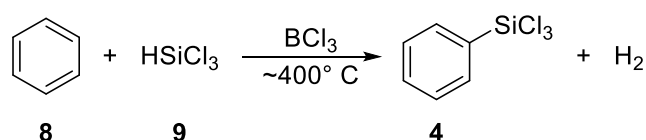
Bereits 1904 wurden die ersten Synthesen von Organochlorsilanen mit Grignard-Reagenzien von KIPPING und DILTHEY beschrieben.^[24–27]

Beide bezeichnen dabei die Reaktion von Ethylmagnesiumiodid bzw. Phenylmagnesiumbromid mit Tetrachlorsilan als eine unsauber verlaufende Reaktion, die zu einem Produktgemisch aus Mono-, Di-, Tri- und im Falle von Ethylmagnesiumiodid sogar zu Tetraorganosilanen führt.



Schema 2.7: Reaktion verschiedener Grignard-Reagenzien mit Tetrachlorsilan.

Diese Beobachtung lässt sich für den Großteil der Alkylreste am Grignard-Reagenz verallgemeinern, wobei die Ausprägung der Mehrfachsubstitution immer von der Reaktivität und dem sterischen Anspruch des Grignard-Reagenzes bzw. des Silans abhängt.^[28,29] Eine Anpassung der Stöchiometrie zu einem Überschuss an Tetrachlorsilan führt zwar zu einer verbesserten Selektivität, jedoch bleibt auch hier zumindest die Abtrennung des überschüssigen Eduktes vom Organochlorsilan bestehen. Die zudem teilweise geringen Ausbeuten und die nicht triviale Trennung der hydrolyseempfindlichen Produkte macht auch diese Methode nicht sonderlich effektiv. Der große Vorteil ist jedoch die Flexibilität der verfügbaren und einsetzbaren Alkylreste im Vergleich zu den alternativen Methoden. Das gezeigte Beispielmolekül Phenyltrichlorsilan (**4**) lässt sich zum Beispiel auch über den Barry Prozess darstellen.^[30,31]



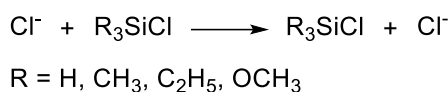
Schema 2.8: Barry Prozess zur Darstellung von Phenyltrichlorsilan.^[31]

Jedoch ist diese Methode durch die thermische Stabilität der Arylprecursor limitiert. Die Notwendigkeit des Grignard-Prozesses oder der Funktionalisierung über Organolithiumverbindungen hängt also stark davon ab, inwieweit Probleme bei der Isolierung des gewünschten Produktes auftreten.

Der genaue Mechanismus der nucleophilen Substitution an Chlorsilanen und das damit einhergehende unselektive Substitutionsverhalten sind jedoch bisher nicht gut verstanden. Im Folgenden werden ausgewählte Arbeiten und die dabei auftretenden Probleme auf diesem Gebiet vorgestellt.

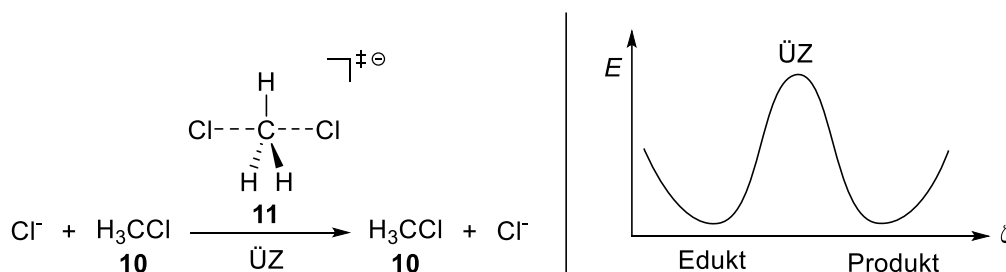
2.1.3 Nucleophile Substitution (S_N2) an Chlorsilanen

Während der S_N2-Mechanismus an Kohlenstoffzentren schon grundlegend verstanden und untersucht worden ist, fehlt hingegen dieses umfangreiche Verständnis für Substitutionen an Siliciumzentren. Denn obwohl SiR₄ Verbindungen isovalenzelektronisch zu CR₄ sind, verlaufen Substitutionen an Silicium grundlegend verschieden. Die Arbeitsgruppe um BICKELHAUPT versuchte 2007 über DFT-Rechnungen einen Einblick in den Mechanismus zu erhalten. Dazu verwendeten sie als Modellsysteme die thermoneutrale Substitution eines Chlorsubstituenten durch ein Chloridanion.^[32–35]



Schema 2.9: Modellsystem für eine Substitution am Silicium nach BICKELHAUPT.^[32–35]

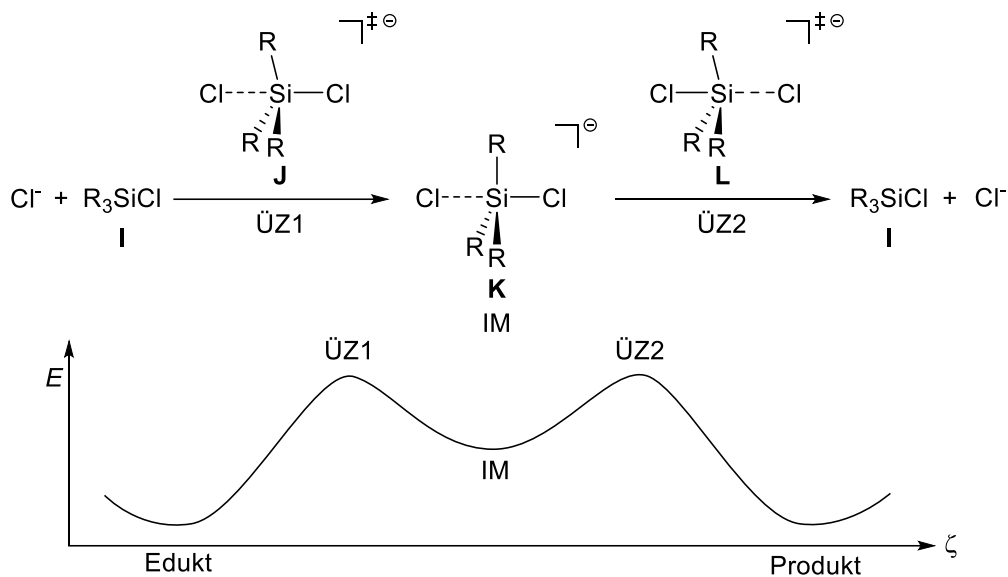
Die potentielle Energieoberfläche der Reaktion des Kohlenstoffanalogons Chlormethan (**10**), welches typischerweise als Modellsystem für Substitutionen an Kohlenstoff herangezogen wird, verläuft bekannterweise über ein zentrales Maximum (Übergangszustand), wobei die Form der potentiellen Energieoberfläche stark von der Enthalpie der Reaktion abhängt.



Schema 2.10: Potentielle Energieoberfläche der Substitution eines Chlorsubstituenten an Chlormethan durch ein Chloridanion (ÜZ: Übergangszustand).^[32,34,35]

Dabei verläuft die Reaktion über einen trigonal-bipyramidalen Übergangszustand, in dem der Angriff des Nucleophils konzertiert mit dem Austritt des Nucleofugs stattfindet. In der Regel verläuft eine Substitution an Siliciumzentren nicht konzertiert, sondern sukzessiv ab. APPELT *et al.* beobachteten zwar bereits einen konzertierten, unter Retention verlaufenden Substitutionsmechanismus von Natriumhydrid mit einem Chlorsilan,^[36] jedoch handelt es sich hierbei vermutlich um eine spezielle Ausnahme, die auf Grund der besonderen sterischen und elektronischen Situation am Siliciumzentrum möglich ist. Bei sukzessiv verlaufenden Substitutionen an Siliciumzentren ändert sich dieses Reaktionsprofil.

Statt einer zentralen Reaktionsbarriere gibt es in der Theorie bei Substitutionen am Silicium zwei Maxima (ÜZ1 und ÜZ2), die durch ein Minimum (IM) getrennt sind.



Schema 2.11: Thermoneutrale potentielle Energieoberfläche der Substitution eines Chlorsubstituenten an einem Silan durch ein Chloridanion (ÜZ: Übergangszustand).

Das heißt Substitutionen am Silicium durchlaufen zwei Übergangszustände (**J** und **L** bzw. ÜZ1 und ÜZ2), da der Eintritt des Nucleophils (ÜZ1) und der Austritt des Nucleofugs (ÜZ2) nicht konzertiert stattfinden. Anders als bei der Substitution am Kohlenstoff gibt es beim Silicium stabile pentavalente, trigonal-bipyramidale Intermediate (**K** bzw. IM), in dem Nucleophil und Nucleofug die beiden axialen Positionen einnehmen. Die Änderung der potentiellen Energieoberfläche beim Übergang von Substitutionen am Kohlenstoff zu Silicium ist zwar allgemein bekannt, jedoch ist die Ursache für dieses Phänomen keineswegs vollständig verstanden. Vor allem stellt sich die Frage, warum sich das Profil von Kohlenstoff zu Silicium derartig ändert, obwohl R_3CCl (**10**) und R_3SiCl (**I**) strukturell vergleichbar und zudem isovalenzelektronisch sind. Gibt es einen elektronischen Faktor, der für die Barriere bei Kohlenstoffsubstitutionen verantwortlich ist, oder liegt es wie bereits 1982 von DEWAR und HEALY vermutet an der sterischen Repulsion zwischen den Substituenten um das kleinere Kohlenstoffatom?^[37] Dieser Fragestellungen hat sich die Arbeitsgruppe um BICKELHAUPT angenommen und einige interessante quantenchemische Berechnungen angestellt, um der Lösung näher zu kommen.^[35]

Dazu wurden die potentiellen Energieoberflächen der in Schema 2.10 und Schema 2.11 bereits gezeigten Beispielreaktionen mit Hilfe des *Amsterdam Density Functional* (ADF – OLYP/TZ2P) mit verschiedenen Resten berechnet.

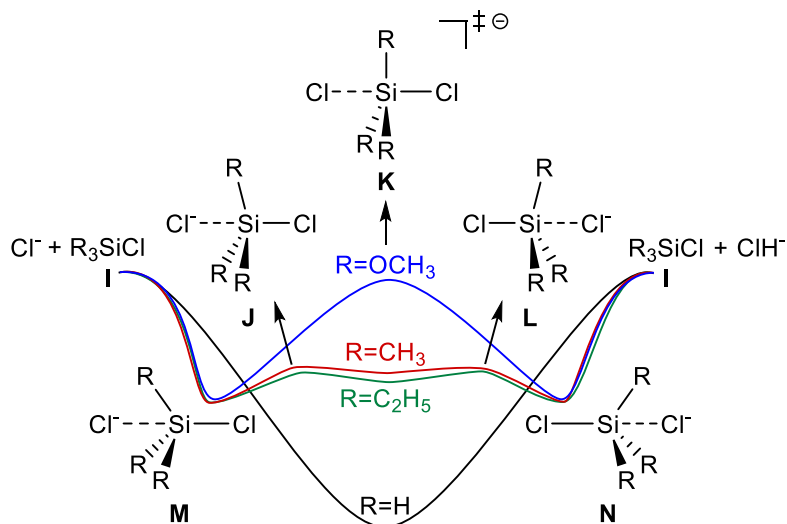


Abbildung 2.2: Potentielle Energieoberflächen der Chlorsubstitution an R_3SiCl durch ein Chloridanion für verschiedene Reste.^[35]

Die dadurch erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die sterische Abstoßung tatsächlich der Grund für das Verschwinden der einfachen Reaktionsbarriere beim Übergang von Kohlenstoff zum Silicium ist. Bei der Reaktion mit $R=H$, also dem Substituent mit dem geringsten sterischen Anspruch, zeigt sich ein Minimum für das pentavalente Intermediat **K**. Mit steigendem sterischen Anspruch ($R=OCH_3 > R=C_2H_5 / CH_3 > R=H$) sinkt die Stabilität der pentavalenten Spezies **K**, bis hin zum Beispiel mit $R=OCH_3$, dessen Energieprofil stark dem des Kohlenstoffanalogons ähnelt (vgl. Schema 2.10). Inwieweit dies nun allerdings auf reale Systeme übertragen werden kann bleibt fraglich und ist vermutlich für jedes System mit anderen Substituenten anders zu bewerten. Für die Berechnungen wurden Vereinfachungen angenommen, die einen erheblichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf bzw. die energetische Lage der stationären Punkte haben können. So wurden zum einen freie Anionen angenommen, allerdings ist bereits aus vielen Beispielen bekannt, dass metallspezifische Effekte einen erheblichen Einfluss auf Stabilitäten haben. Vor allem sind diese wichtig für die Betrachtung der pentavalenten anionischen Spezies, da diese häufig bei Vernachlässigung des Kations energetisch zu niedrig liegen. Allerdings fehlt es hier an real beobachteten Strukturen, die zur Modellierung geeigneter theoretischer Strukturen herangezogen werden könnten, sodass die Lage des Kations nur schwierig vorherzusagen ist. Zum anderen ist die Chlorsubstitution durch ein Chloridanion kein experimentell sinnvolles System, welches jedoch für Berechnungen auf Grund der Symmetrie erheblichen

Rechenaufwand einspart. Die Größe des Zentralatoms scheint also die Ursache für das Verschwinden einer zentralen Reaktionsbarriere bzw. für die Bildung stabiler pentavalenter Spezies beim Übergang von Kohlenstoff zu Silicium zu sein. Die Frage warum Chlorsilane häufig scheinbar unkontrollierbare Mehrfachsubstitutionen durchlaufen, bleibt aber weiterhin ungeklärt.

2.2 Silazane

Silazane sind chemische Verbindungen mit der allgemeinen Formel R_3Si-NR_2 .^[38,39] In der Industrie werden Silazane häufig als Stickstoff-basierte Analoga der Siloxane ($R_3Si-O-SiR_3$) verwendet, die ein großes Anwendungspotential für Keramiken und Oberflächenbeschichtungen besitzen. Das einfachste kommerzielle Silazan ist Hexamethyldisilazan (**12**) (HMDS), welches für Oberflächenmodifikationen und CVD-Prozesse (*Chemical Vapour Deposition* – chemische Gasphasenabscheidung) verwendet wird.^[11,12,40,41]

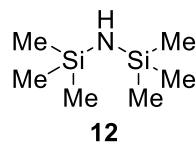
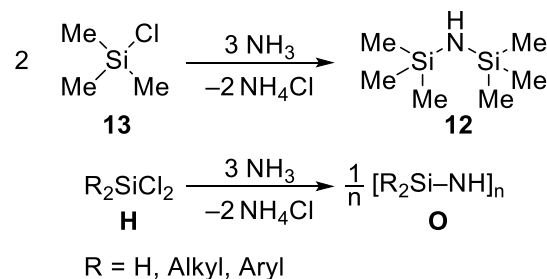


Abbildung 2.3: Hexamethyldisilazan.

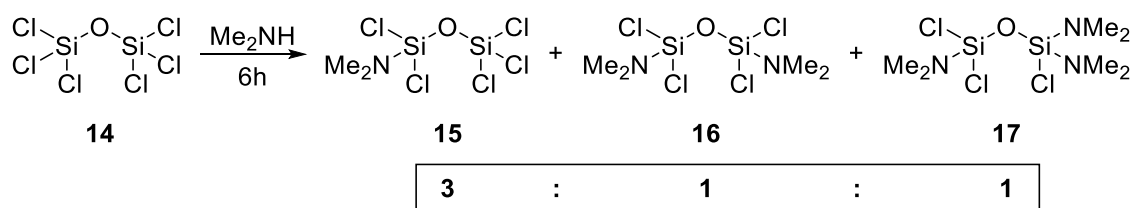
Synthetisiert wird dieses, wie der Großteil der Silazane, über die Ammonolyse der entsprechenden Chlorsilane (analog zur Hydrolyse von Halogensilanen zu Silanolen). Das intermediär gebildete Trimethylaminosilan ist nicht stabil und reagiert vollständig unter Selbstkondensation (Abspaltung von NH_3) zum Hexamethyldisilazan (**12**). Die Eigenschaften der entstehenden Silazane können, wie auch bei Silikonen, durch die organischen Reste eingestellt werden.



Schema 2.12: Ammonolyse von Chlortrimethylsilan (**13**) zu HMDS (**12**) (oben) und Ammonolyse von Dichlorsilanen (**H**) zu Cylco- bzw. Polysilazanen (**O**) (unten).

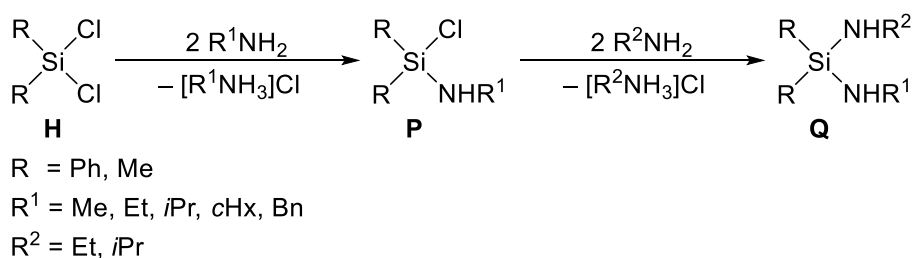
Bei der Ammonolyse von mehrfachchlorierten Silanen entstehen Polysilazane (**O**), die sich meist über mehrere Ringe vernetzen. Dabei kann auch hier die Größe der Ringe über den

sterischen Anspruch der Organylreste eingestellt werden.^[11,12,40] Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, ist zur sukzessiven Substitution der Chlorsubstituenten oder der Unterdrückung der Selbstkondensation (falls erwünscht) eine sterische Kontrolle nötig. Selbst unter Verwendung äquimolarer Mengen der Reaktanden wird ein Gemisch aus einfach- und mehrfachsubstituierten Silanen erhalten. Dies spiegelt sich auch in der Reaktion von Hexachlordisiloxan (**14**) mit Dimethylamin, bei der selbst bei stöchiometrischen Mengen Amin ein Gemisch aus verschiedenen Substitutionsprodukten erhalten wird, wieder.



Schema 2.13: Produktgemisch aus einer Reaktion von Hexachlordisiloxan (**14**) mit stöchiometrischen Mengen Dimethylamin.

Durch die Limitierung der Synthesemöglichkeiten von Silazanen über Chlorsilane gibt es auch in der Stoffklasse der Silazane wenige Vertreter mit unterschiedlichen Funktionen, seien es Organylreste, Aminfunktionen oder gar weitere reaktive Funktionen wie Alkoxygruppen. Um eine partielle Substitution der Chloratome am Silicium zu erreichen, sind neben sterisch anspruchsvollen Substituenten am Silicium selbst, auch primäre oder sekundäre Organylamine von Vorteil. WANNAGAT *et al.* zeigten ausgehend von verschiedenen Chlorsilanen, die sukzessive Substitution der Chloratome mit Organylaminen hin zu Chlor(organylamino)silanen, die sich in Folge über den verbliebenen Chlorsubstituenten weiter funktionalisieren lassen.^[42]

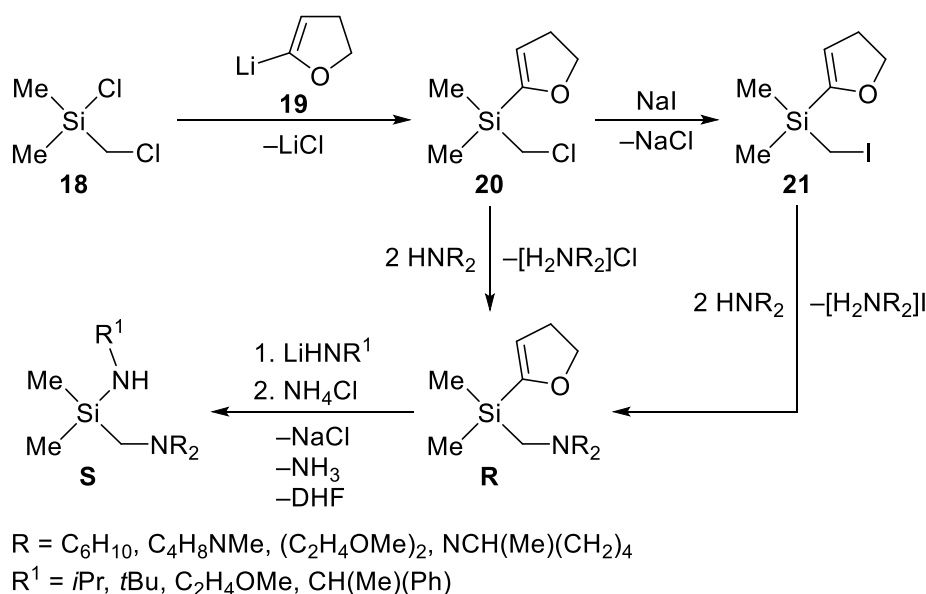


Schema 2.14: Ausgewähltes Beispiel für Chlor(organylamino)silane nach WANNAGAT.^[42]

Im Allgemeinen gilt dabei, je höher der sterische Anspruch des Silans oder Amins ist, desto besser lässt sich eine sukzessive Substitution der Chlorsubstituenten oder die Unterdrückung der Kondensation bewerkstelligen.

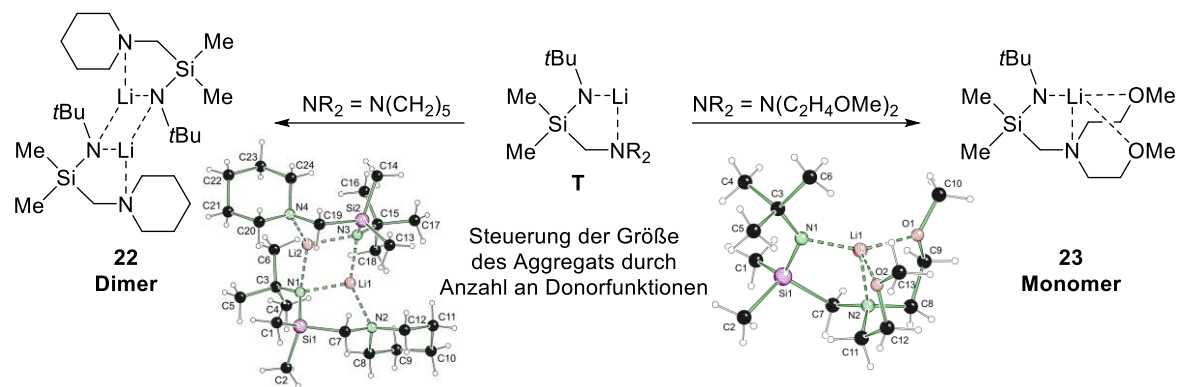
2.2.1 Metallierung von Silazanen

Silazane mit acider NH-Einheit eignen sich zudem als Ligandensystem für übliche Metallierungsreagenzien. Im eigenen Arbeitskreis wurden im Rahmen der Dissertation von V. P. COLQUHOUN Studien zu Reaktivitäten von Silazanen, mit dem Schwerpunkt auf Deprotonierungsreaktionen von (Aminomethyl)silazanen mit üblichen Deprotonierungsreagenzien, angefertigt. In diesem Zuge wurden einige neue Silazan-Verbindungen hergestellt, wobei die Synthese der vielfältig substituierten (Aminomethyl)silazane nach einer Vorschrift von BORS C. ABELE verlief.^[43,44]



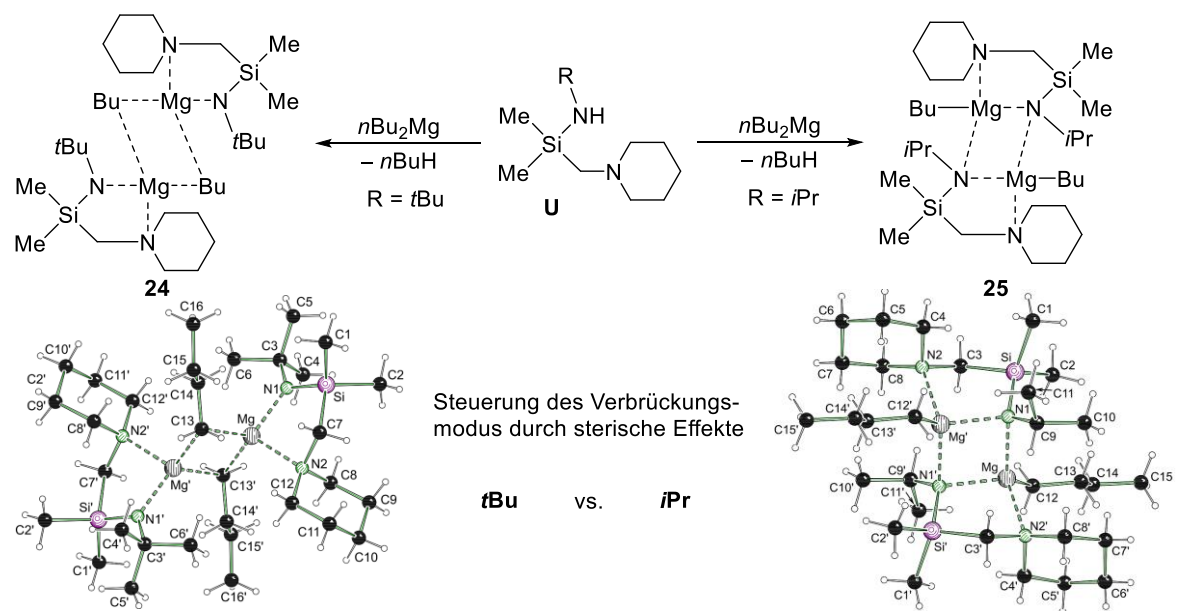
Schema 2.15: Allgemeiner Syntheseweg von (Aminomethyl)silazanen nach ABELE.^[43,44]

Ausgehend von (Chlormethyl)dimethylchlorsilan (**18**) wurde zunächst eine Dihydrofuranyl-schutzgruppe eingeführt, um anschließend entweder direkt oder über einen Finkelsteinreaktion Zwischenschritt (für weniger nucleophile Amine) die Chlormethylgruppe zu Aminieren. Zuletzt wurde die Dihydrofuranylschutzgruppe mit einem primären Lithiumamid entfernt und so NH-acide kondensationsstabile (Aminomethyl)silazane erhalten. Die Silazane wurden daraufhin mit verschiedenen üblichen Metallalkylen wie Dibutylmagnesium, Diethylzink und Alkyllithiumreagenzien versetzt und so die entsprechenden Metallsilylamid-Verbindungen aufgebaut.^[43–46]



Schema 2.16: Steuerung der Aggregatsgröße durch Anzahl an Donorfunktionen.^[46]

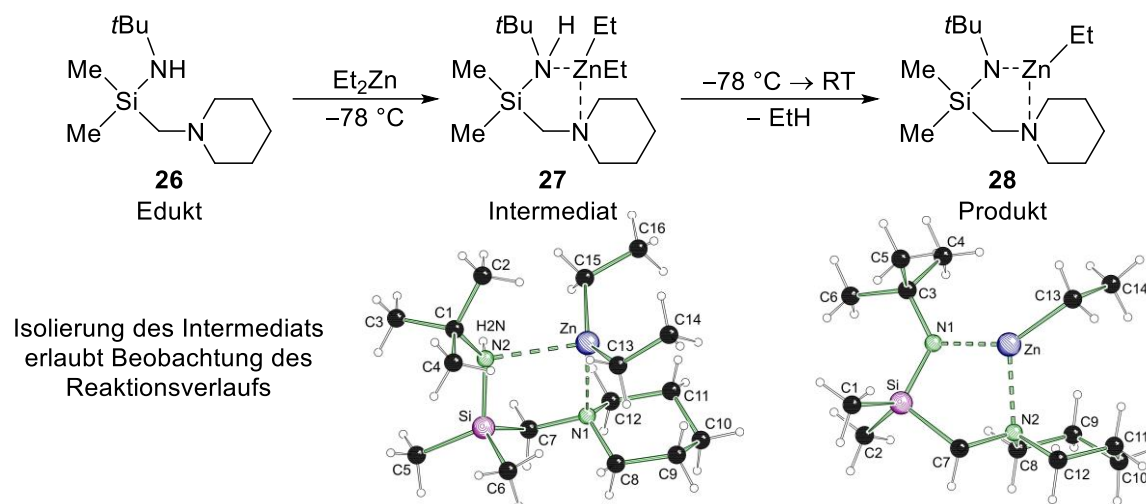
Dabei konnte gezeigt werden, dass die sonst dimeren Lithium-(Aminomethyl)silylamide durch zwei zusätzliche Donorfunktionen am Aminomethyl-Henkel zu Monomeren heruntergebrochen werden können (**23**). Durch Variation der Donorfunktionen in Kombination mit sterischen Effekten kann also die Ausprägung der Aggregation gesteuert werden. Ebenso zeigt sich mit Dibutylmagnesium als Metallierungsreagenz eine Kontrollierbarkeit durch Sterik (s. Schema 2.17), zwar nicht wie im Falle der Lithiumverbindung bezüglich des Aggregationsgrades, sondern der Art der Dimerverbrückung. Bei sterischer Überfrachtung wird das Dimer alkylverbrückt, wohingegen bei kleineren Substituenten ein stickstoffverbrücktes Dimer gebildet wird.^[44,47]



Schema 2.17: Steuerung der Verbrückung durch sterische Einflüsse.^[47]

Zudem konnte Dibutylmagnesium gezielt durch Variation der Stöchiometrie und Reaktionstemperatur als einfache oder zweifache Base eingesetzt werden, was wiederum

auf eine im Vergleich zu Lithiumalkylen erhöhte Reaktionsbarriere zurückzuführen ist. Im Fall von Diethylzink konnte ein Intermediat isoliert werden, in welchem die NH-Einheit zwar das Zink koordiniert, das Proton jedoch noch nicht vom Alkylrest des Metallierungsreagenzes abstrahiert worden ist. Dies gewährt einen sonst nur schwierig zu erhaltenen Einblick in den Reaktionsverlauf der Deprotonierung eines Silazans.^[44,48]



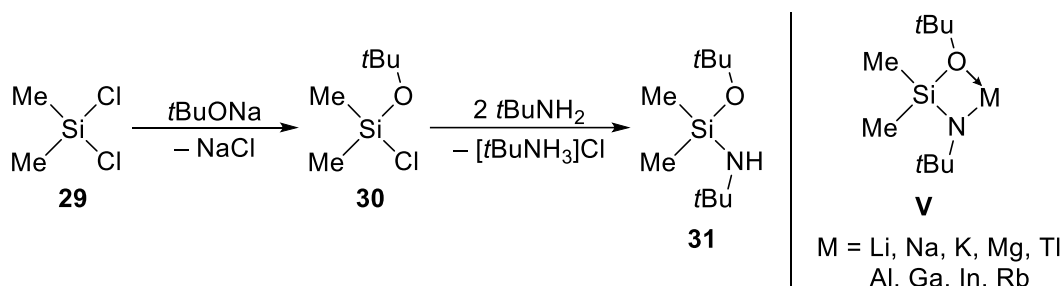
Schema 2.18: Deprotonierungsverlauf des Silazans **26** mit Diethylzink, inklusive Molekülstruktur des Intermediats **27** und des Deprotonierungsprodukts **28**.^[44,48]

Die Möglichkeit mit Diethylzink solche Adduktstrukturen isolieren zu können, geht auch hier auf eine im Vergleich zu Dibutylmagnesium noch höhere Reaktionsbarriere zurück. Es zeigt sich also eine thermische Kontrollierbarkeit der Deprotonierung mit Diethylzink. Während bei -78 °C das Intermediat isoliert werden kann, führt die Erhöhung der Temperatur auf Raumtemperatur zu der erwarteten Deprotonierungsreaktion und der damit verbundenen Abstraktion von Ethan.

2.3 N,O-funktionalisierte Silane

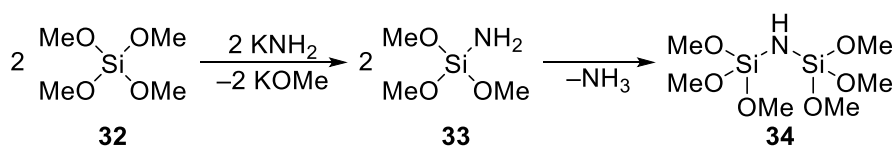
Aminosilane sind eines der beliebtesten Silylierungsreagenzien in der Molekül- und Materialchemie (Silylierung oberflächengebundener Silanolgruppen), wodurch ein großes Interesse an kontrollierbaren und vielfältig einsetzbaren Syntheserouten zum definierten Aufbau solcher Bausteine besteht. Aminofunktionalisierte Silane mit weiteren reaktiven Funktionen wie Alkoxygruppen über Chlorsilane zu synthetisieren ist auf Grund der in Kapitel 2.1 beschriebenen Selektivitätsproblemen von Chlorsilanen höchst ineffizient und so die Zahl zugänglicher Verbindungen stark limitiert. Bekannte Synthesen sind auf sterisch anspruchsvolle Alkoxy- und Aminofunktionen beschränkt, um die genannten Selektivitätsprobleme kinetisch zu kontrollieren. VEITH *et al.* zeigten 1982 die Synthese eines solchen

N,O-funktionalisierten Silans über Dimethyldichlorsilan, welches sich zudem als hervorragender und vielseitig einsetzbarer Chelatligand erwies.^[49]



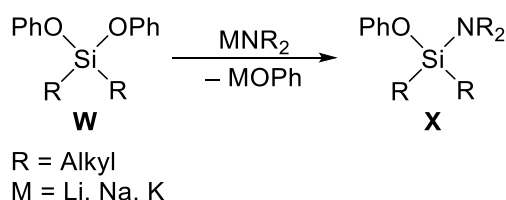
Schema 2.19: Synthese des N,O-funktionalisierten Silans **31** über Dimethyldichlorsilan (**29**) (links). Metallierung der erhaltenen NH-Einheit (**V**) (rechts).^[3,4,49,50]

Historisch gesehen wurden bereits 1963 die ersten N,O-funktionalisierten Alkoxyamino-silane von SCHMITZ-DUMONT *et al.* vorgestellt. Dabei beobachteten sie die Bildung von Hexamethoxydisilazan (**34**) bei der Reaktion von Tetramethoxysilan (**32**) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (Schema 2.20).^[51]



Schema 2.20: Reaktion von Tetramethoxysilan (**32**) mit Kaliumamid.

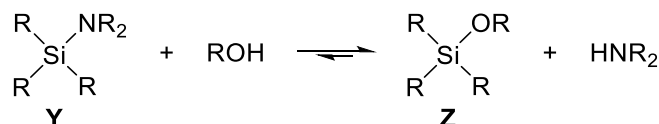
Kaliumamid substituiert dabei unter Bildung von Kaliummethanolat eine der Methoxygruppen. Das dadurch entstehende Trimethoxyaminosilan (**33**) konnte nicht isoliert werden, da es unter Abspaltung von Ammoniak weiter zum erhaltenen Hexamethoxydisilazan (**34**) reagiert. Eine ähnliche Reaktivität von Amiden gegenüber Alkoxysilanen zeigten auch WANNAGAT *et al.* 1968, in dem sie eine Phenoxygruppe eines Silans (**W**) durch eine Aminogruppe ersetzen.^[52,53]



Schema 2.21: Substitution einer Phenoxygruppe durch ein Metallamid.

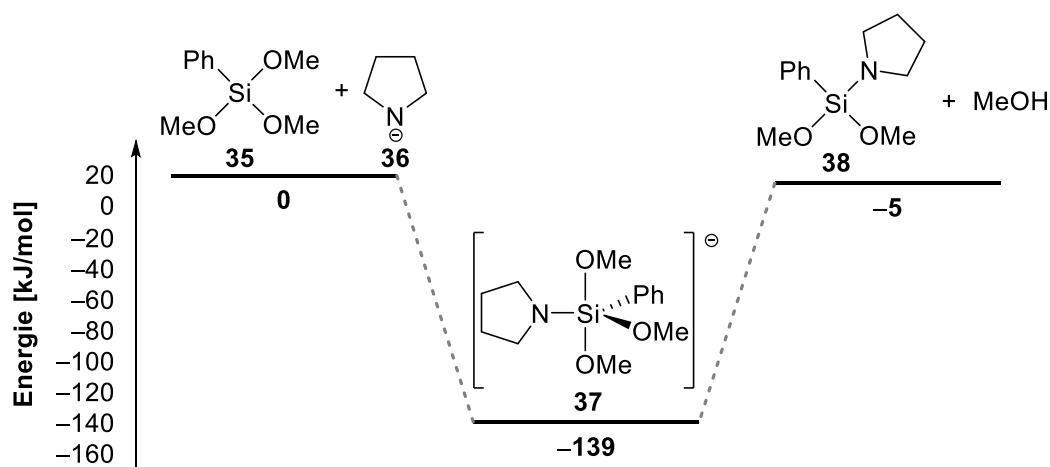
Besonders interessant ist dabei die Beobachtung, dass die verwendeten sekundären Metallamide nur eine der Phenoxygruppen substituieren und somit im hohen Maße

selektiver gegenüber Alkoxysilanen reagieren als gegenüber Chlorsilanen. Zudem erscheint die Reaktivität an sich zunächst ungewöhnlich, da eine Si–O-Bindung wesentlich stabiler als eine Si–N-Bindung ist. Dies spiegelt sich auch in der Labilität von Si–N-Bindungen gegenüber Alkoholen wieder, welche in Anwesenheit eines Alkohols vollständig in das entsprechende Alkoxysilan (**Z**) übergehen (Schema 2.22).



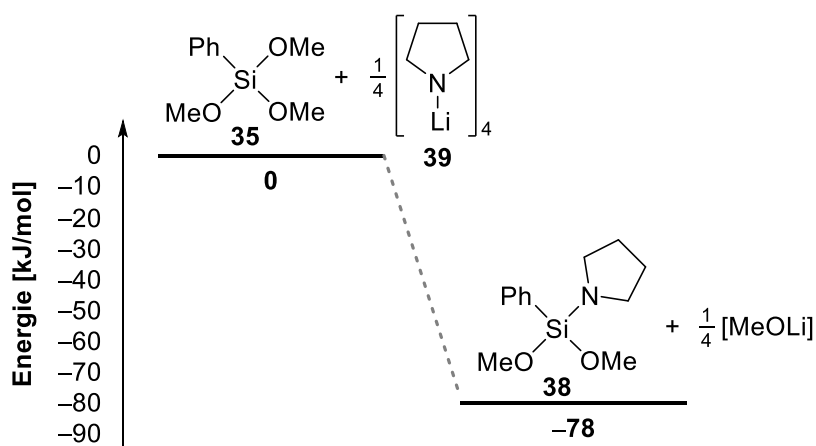
Schema 2.22: Gleichgewicht zwischen Amino- (**Y**) und Alkoxysilan (**Z**).

Der scheinbare Widerspruch zur Gleichgewichtslage wurde in Folge durch die stabilisierte Abgangsgruppe Lithiumphenolat (WANNAGAT) oder den harschen Bedingungen in flüssigem Ammoniak (SCHMITZ-DUMONT) erklärt. Daher wurde diese Reaktivität nicht weiter untersucht. Erst 2003 stellte IKEUCHI *et al.* eine Reihe weiterer Alkoxyaminosilane vor, welche sich durch Substitution einer Methoxygruppe durch sekundäre Amide darstellen ließen.^[54] Dies veranlasste J. O. BAUER aus dem eigenen Arbeitskreis dazu, die thermodynamischen Hintergründe dieser Reaktion und zudem die Synthese neuartiger N,O-funktionalisierter Silane zu erschließen. Dazu wurden quantenchemische Gasphasenberechnungen auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31+G(d) durchgeführt. Werden nur die freien Anionen als Gasphasenreaktion betrachtet, ergibt sich mit einer Bildungsenthalpie von -139 kJ mol^{-1} ein globales Minimum für die pentakoordinierte Spezies **37**. Produkt- und Eduktseite liegen in diesem vereinfachten theoretischen Modell in einem beinahe thermodynamisch indifferenten Gleichgewicht.



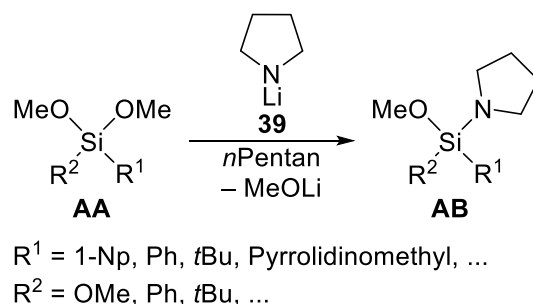
Schema 2.23: Gasphasenrechnung für die Substitutionsreaktion einer Methoxygruppe durch eine Pyrrolidinogruppe in einem anionischen Modellsystem. [B3LYP/6-31+G(d)].^[55]

Die hohe Stabilität des pentakoordinierten Intermediats **37** ist auf die Vernachlässigung des Metalls zurückzuführen, welches jedoch einen erheblichen Einfluss haben dürfte bei der beobachteten Umkehrung des Gleichgewichts zwischen Amino- und Methoxysilan unter Verwendung von Metallamiden. Werden metallspezifische Effekte, unter der Annahme von tetrameren lithiierten Spezies mit in die Rechnung einbezogen, so ändert sich die thermodynamische Lage der Produkte drastisch. Es ergibt sich eine deutliche Energiedifferenz von -78 kJ mol^{-1} zugunsten der Produktseite. Daraus kann geschlossen werden, dass die Triebkraft der Reaktion auf die Bildung des stabileren Lithiumsalzes (MeOLi) zurückgeht. Eine Synthese in unpolaren Lösungsmitteln (wie *n*Pentan) wäre demnach begünstigt. Eine Berechnung der pentakoordinierten Spezies entfällt jedoch ohne reale Vergleichsstruktur, da die Lage des Kations nur schwierig einzuschätzen wäre.



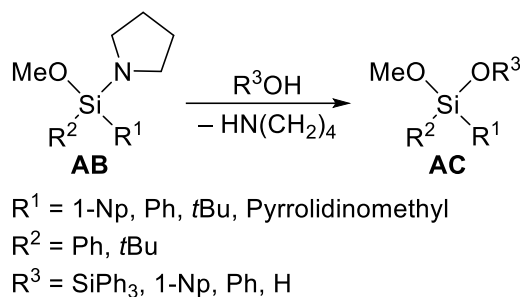
Schema 2.24: Gasphasenrechnung für die Substitutionsreaktion einer Methoxygruppe durch ein Lithiumpyrrolidid (**39**) unter Berücksichtigung metallspezifischer Effekte. [B3LYP/6-31+G(d)].^[55]

Auf dieser Grundlage konnte J. O. BAUER einen Einstufenprozess zur Synthese verschiedener aliphatischer, aromatischer und α -donorfunktionalisierter Aminomethoxysilane entwickeln.^[1,2] Als Ausgangsmaterial dienten dabei verschiedene Methoxysilane, welche sich sukzessiv mit einer Vielzahl an sekundären Lithiumamiden funktionalisieren ließen.



Schema 2.25: Synthese verschiedener Aminomethoxysilane (**AB**).^[55]

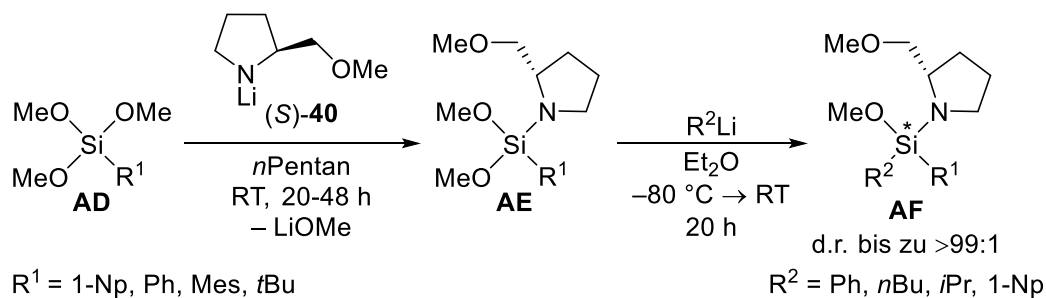
Dadurch wurde ein Zugang zu hoch interessanten Verbindungen, sowohl für die siliciumbasierte Material- und Molekülchemie, als auch für industriell relevante α -Silane, die eine außergewöhnliche Reaktivität in Hydrolyseprozessen zeigen, geschaffen. J. O. BAUER zeigte zudem, dass die hohe Anfälligkeit von Si–N-Bindungen gegenüber Alkoholen eine chemische Differenzierung von Si–N- und Si–O-Bindungen erlaubt, was wiederum den Aufbau von definierten Siloxanbausteinen ermöglicht.



Schema 2.26: Substitution einer Si–N-Bindung durch verschiedene hydroxyhaltige Reagenzien nach J. O. BAUER.^[55]

Durch erneute Substitution der gebildeten Si–N-Bindung mit hydroxyhaltigen Reagenzien (Silanole, Alkohole, Wasser) lassen sich chemoselektiv verschiedene Sauerstofffunktionen einführen. Aminomethoxysilane (**AB**) eignen sich somit hervorragend als Synthesintermediate zum kontrollierten und selektiven Aufbau von Organoalkoxysilanen (**AC**) mit einem vielseitigen Funktionalitätsprofil.

Ein besonderes Highlight der Arbeit von J. O. BAUER war die substratinduzierte Synthese von siliciumstereogenen Aminomethoxysilanen. Ausgangsverbindungen für diese Synthese waren Organotrimethoxysilane (**AD**) mit verschiedenen Organylgruppen. Durch Substitution einer Methoxygruppe mit enantiomerenreinem lithiiertem (2S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) ([*S*]-**40**) und anschließender Organo-funktionalisierung durch verschiedene Lithiumalkyle konnten die Verbindungen des Typs **AF** isoliert werden.

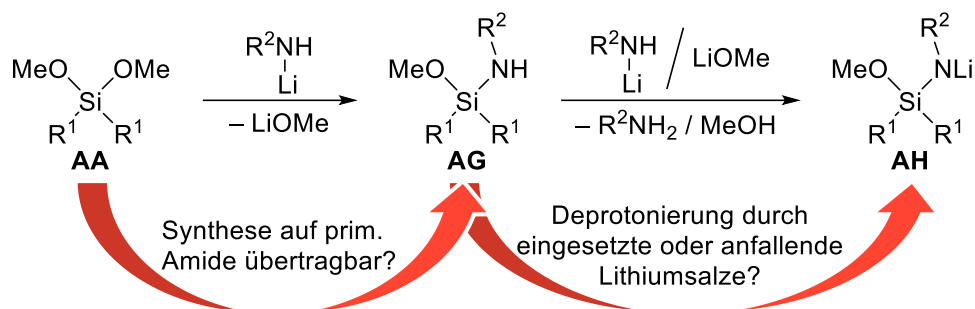


Schema 2.27: Substratinduzierte Synthese hoch diastereomerenangereicherter Aminomethoxysilane.^[55–57]

Dabei konnten hoch diastereomerenangereicherte Aminomethoxysilane mit Diastereomerenverhältnissen von bis zu $\geq 99:1$ erhalten werden. Solche substratinduzierten Synthesen zum Aufbau siliciumstereogener Bausteine stellen in der Chemie bis heute eine große Herausforderungen dar, was noch einmal die Besonderheit dieser Ergebnisse und das Potential dieser Substanzklasse unterstreicht. Großer Vorteil dieser Bausteine ist die einfache, chemoselektive und stereoselektive Transformation der Si–N-Bindung durch hydroxyhaltige Reagenzien unter Inversion der Konfiguration, was sie zu einzigartigen Siliciumintermediaten für beispielsweise Oberflächenfunktionalisierungen macht.

2.3.1 Synthese von Aminoalkoxysilanen mit acider NH-Einheit

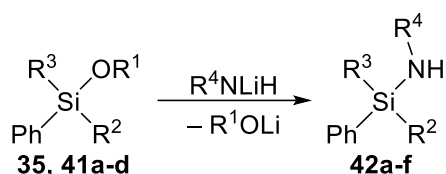
Die bisher vorgestellten Synthesen zu N,O-funktionalisierten Silanen mittels Substitution einer Alkoxygruppe beschränkten sich auf die Verwendung von sekundären Lithiumamiden. Die vorgestellten Beispiele aus den Ergebnissen von VEITH *et al.* zeigen jedoch, dass die Verwendung von primären Amiden zu interessanten metallierbaren Ligandensystemen führt. Nach der Arbeit von J. O. BAUER blieb jedoch unklar, ob sich die Synthese so einfach auf primäre Amide übertragen lässt und ob die Synthesebedingungen überhaupt die Verwendung von primären Amiden erlauben. Denn die verwendeten bzw. gebildeten Lithiumsalze (noch nicht umgesetztes Amid bzw. gebildetes Lithiummethanolat) könnten möglicherweise die gebildeten Alkoxyaminosilane, begünstigt durch den α -Effekt des Siliciums und der damit theoretisch gesteigerten Acidität, deprotonieren.



Schema 2.28: Fragestellungen zu Beginn der vorangegangenen Masterarbeit.

Zu dieser Fragestellung bzw. der weiteren Auslotung des Synthesepotenzials der Einstufensynthese von Aminoalkoxysilanen mit Hilfe von Metallamiden, wurden eigene Vorarbeiten im Zuge einer zu dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit angefertigt.^[58] Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse zeigten, dass sich die von J. O. BAUER vorgestellte Einstufensynthese von Aminoalkoxysilane auch auf die Verwendung primärer Amide übertragen lässt und die gebildeten NH,O-funktionalisierten Silane die notwendigen Reaktionsbedingungen tolerieren.

Tabelle 2.1: Synthese verschiedener Aminosilane über die Substitution einer Alkoxygruppe mittels Lithium-*tert*butylamid.^[58]



Nr.	Edukte	Produkte	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	41a	42a	Me	Ph	OMe	<i>t</i> Bu
2	35	42b	Me	OMe	OMe	<i>t</i> Bu
3	41b	42c	Me	Me	OMe	<i>t</i> Bu
4	41c	42d	Me	Me	Me	<i>t</i> Bu
5	41d	42e	Et	Ph	OEt	<i>t</i> Bu
6	41a	(S)- 42f	Me	Ph	OMe	(S)-CH(Me)Ph

Die Substitution von siliciumgebundenen Alkoxygruppen durch Lithiumamide ermöglicht also einen vielfältigen, selektiven und vor allem kontrollierbaren Aufbau von Aminoalkoxysilanen, der so über Chlorsilane nicht denkbar wäre und erweitert somit das Spektrum an zugänglichen Silanbausteinen. Im Besonderen ist hier der geringere sterische Anspruch der Alkoxygruppen zu erwähnen, während bei der Synthese von Aminoalkoxysilanen über Chlorsilane stets sterisch anspruchsvolle Substituenten an Alkoxy- und Aminogruppe notwendig waren, zeigt sich hier die Möglichkeit den sterischen

Anspruch zu verringern. Den sterischen Anspruch des Amins weiter zu verringern könnte somit einen Zugang zu niedermolekularen siliciumbasierten Ligandensystemen führen, die vor allem auf Grund ihres geringen Gewichts interessant für CVD-Prozesse sind.

2.4 Organolithiumchemie im Durchfluss

Das Gebiet der Strömungschemie (*Flow Chemistry*) erfährt in jüngster Vergangenheit immer stärkere Aufmerksamkeit.^[59–64] Wie der Name bereits andeutet, werden Reaktionen statt im Kolben (Labormaßstab) oder Chargensystem (Industriemaßstab) in kleinen Kanälen oder Schläuchen in einem kontinuierlichen Fluss betrieben. Mikrofluidische Reaktoren (kurz Mikroreaktoren) können dabei helfen, chemische Probleme technisch zu lösen, da sie eine einzigartige Kontrolle über die wichtigsten Reaktionsparameter gewähren.

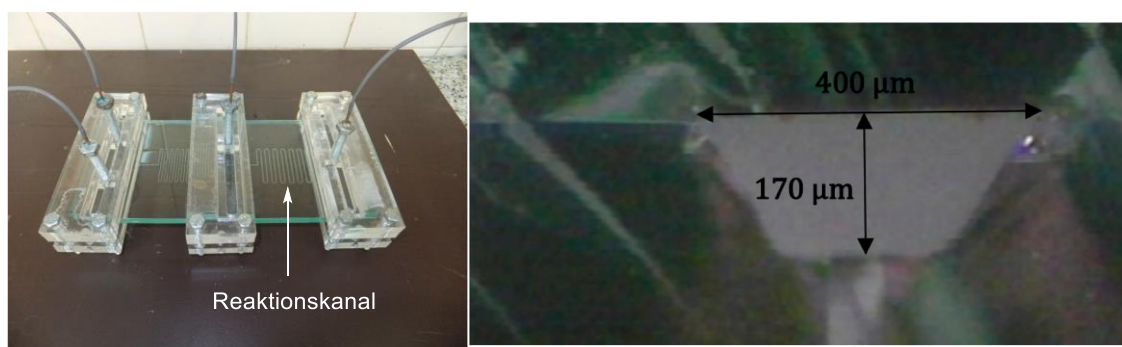


Abbildung 2.4: Foto eines Mikroreaktors aus Glas (links). Querschnitt des Reaktionskanals (rechts).^[60]

Die größten Vorteile sind dabei eine einfache Skalierung, besseres Mischen und eine effizientere Wärmeübertragung. Im Folgenden sollen auf die letzten beiden Punkte detaillierter eingegangen werden. Dazu werden vor allem Teile des Reviews von M. B. PLUTSCHACK *et al.* vorgestellt, welches einen detaillierten und differenzierten Überblick über die Sinnhaftigkeit und den Vorteil vom Einsatz von Mikroreaktoren bietet.^[65]

2.4.1 Temperaturkontrolle Kolben vs. Mikroreaktor

Mikroreaktoren besitzen auf Grund des besseren Volumen-Oberflächen-Verhältnisses eine effizientere Wärmeübertragung. Davon profitieren vor allem stark exo- und endotherme Reaktionen, die eine Kühlung bzw. Erwärmung der Reaktionslösung benötigen. Reaktionen können damit unter milderer Bedingungen durchgeführt werden. Von außen angelegte Temperiermedien erzeugen einen Temperaturgradienten innerhalb des Reaktionsgemisches. Bei stark exothermen Reaktionen ist es auf Grund der entstehenden Reaktionswärme im Inneren wärmer, als das Temperiermedium vorgibt. Bei endothermen

Reaktionen mit einem von außen angelegten Heizbad kehrt sich dieser Effekt um. Besteht jedoch bei einer Reaktion ein empfindlicher Zusammenhang zwischen Temperaturänderungen und Selektivität, führt dies häufig zu Nebenprodukten und einer Schmälerung der Ausbeute. ^[61,65]

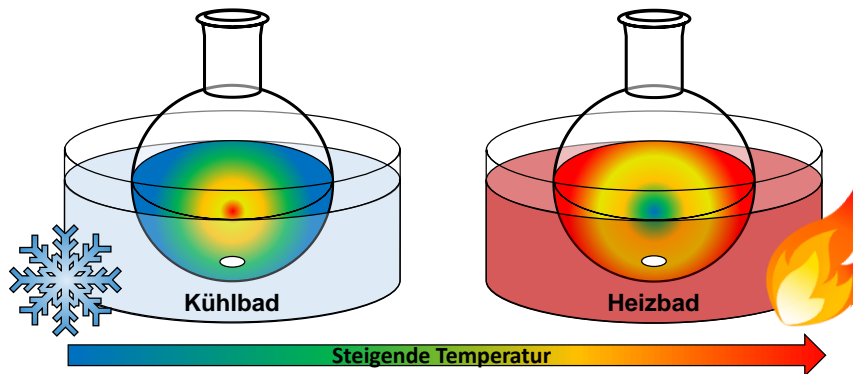


Abbildung 2.5: Skizzierung des Temperaturgradienten innerhalb eines Kolbens: Bei Kühlung einer stark exothermen Reaktion (links). Bei Erwärmung einer endothermen Reaktion im Heizbad (rechts).

Die kleineren Ausmaße eines Mikroreaktors können hierbei helfen, denn die Ausprägung dieser Temperaturgradienten sinkt mit sinkendem Volumen-Oberflächen-Verhältnis. Zur Beschreibung der Wärmeübertragung kann die Wärmeübergangsrate (q) herangezogen werden. Diese steht in proportionaler Abhängigkeit zum Wärmeübergangskoeffizienten (U), zur Wärmeübertragungsoberfläche (A) und der logarithmischen mittleren Temperaturdifferenz (ΔT_{LM}) (Gl. 1).

$$q = UA\Delta T_{LM} \quad (1)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient (U) wird von den verwendeten Materialien festgelegt und ist daher in einem definierten System konstant. Die Wärmeübergangsrate (q) lässt sich also nur durch die Wärmeübertragungsoberfläche (A) und der Temperaturdifferenz (ΔT_{LM}) zwischen dem Kühl- und Reaktionsmedium beeinflussen. Daraus folgt, je größer das Reaktionsvolumen im Verhältnis zur zugänglichen Heiz- bzw. Kühloberfläche ist, desto schlechter die Wärmeübertragung. Durch die kleineren Abmessungen des Mikroreaktors im Vergleich zum Kolben, wird eine größere Wärmeübertragungsoberfläche erhalten. Dies führt bei exo- und endothermen Reaktionen zu einer höheren Selektivität bei milderen Temperaturen (exotherme Reaktionen: höhere Reaktionstemperatur möglich; endotherme Reaktionen: niedrigere Reaktionstemperatur möglich). Zudem gehen höhere Temperaturen für exotherme Reaktionen einher mit kürzeren Reaktionszeiten. Dies zeigt folgende Tabelle für die theoretische Abnahme der Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Temperatur. ^[65]

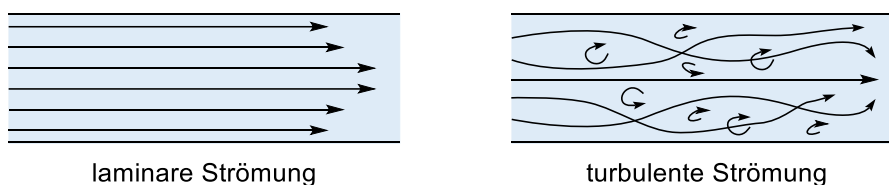
Tabelle 2.2: Theoretische Abnahme der Reaktionszeit in Abhängigkeit der Temperatur.^[65]

T [°C]	Zeit [h/min/s]				
20	1	4	12	48	172
40	15	1	3	12	86
60	4	15	45	3	11
80	56	2	11	45	3
100	14	56	3	11	40
120	4	14	42	3	10
140		4	11	42	3
160			3	11	38

Neben der offensichtlichen Einsparung von Energie, kann so zudem noch die Reaktionszeit, bei besserer Ausbeute und Selektivität, verkürzt werden.

2.4.2 Mischverhalten Kolben vs. Mikroreaktor

Neben der Temperaturkontrolle ist einer der entscheidendsten Einflüsse auf die Selektivität chemischer Umwandlungen von Reaktanden, das Mischen.^[66,67] Bereits 1977 untersuchten BOURNE und KOZICKI die Abhängigkeit der Mischgeschwindigkeit auf die Selektivität der Bromierung von 1,3,5-Trimethoxybenzol.^[68] Dabei zeigten sie, dass mit steigender Mischgeschwindigkeit auch die Selektivität steigt. Dies gilt natürlich vor allem für sehr schnelle Reaktionen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit die der Mischgeschwindigkeit übersteigt. Dabei muss das Mischverhalten im Kolben und Mikroreaktor differenziert werden. Im Durchfluss kann zwischen drei verschiedenen Mischmechanismen bzw. Strömungen im Rohr unterschieden werden: Laminare und turbulente Strömung und einer Kombination aus beidem (Laminar-turbulente Strömung).^[69,70]

**Abbildung 2.6:** Vereinfachte Skizzierung von laminarer und turbulenter Strömung in einem Rohr.

Die laminare Strömung ist durch parallel verlaufende Wege der Moleküle gekennzeichnet (nur minimale seitliche Vermischung), im Gegensatz dazu steht die turbulente Strömung, welche durch eine unregelmäßige Bewegung der Moleküle gekennzeichnet ist. Als Maß und Abschätzung des Flussmusters wird die sogenannte Reynolds-Zahl (Re)

herangezogen.^[67,69] Diese setzt vereinfacht ausgedrückt die Trägheit und die innere Reibung ins Verhältnis (Gl. 2).

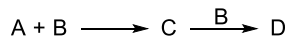
$$Re = \frac{\rho \vartheta d}{\eta} = \frac{\text{Trägheit}}{\text{innere Reibung}} \quad (2)$$

Re: Reynolds-Zahl, ρ : Dichte, ϑ : Strömungsgeschwindigkeit, η : Dynamische Viskosität.

Bei niedrigen Re-Zahlen ($Re < 2300$) herrscht eine laminare Strömung, bei hohen hingegen eine turbulente Strömung ($Re > 10000$), der Bereich dazwischen beschreibt den Übergang von laminar zu turbulent. Das Flussmuster in einem Kolben liegt in der Regel im Übergangsbereich zwischen laminar und turbulent. Dies hat eine gewisse Entmischung innerhalb des Gefäßes zur Folge, wobei in direkter Nähe zum Rührfisch oder Rührstab turbulente Strömungen herrschen, die nach außen hin zu laminaren Strömungen übergehen. Die Diffusion der Moleküle wirkt dieser Entmischung entgegen und ist maßgeblich für die Mischung laminarer Strömungen verantwortlich, jedoch haben große Gefäße auch lange Diffusionszeiten. Auf Grund der kleineren Abmessungen haben Mikroreaktoren daher wesentlich kürzere Diffusionszeiten und mischen damit schneller. Zudem ist es in einem Durchflussreaktor möglich Umlenkungen einzubauen, die ebenfalls der laminaren Strömung entgegenwirken und turbulente Strömungen begünstigen. Besonders schnelle Reaktionen, die schneller als das Mischen verlaufen, profitieren also besonders von der besseren Durchmischung in einem Durchflussreaktor. Um abschätzen zu können, ob eine Reaktion schneller verläuft als die Homogenität des Reaktionsgemisches erreicht ist, wird die Damköhler-Zahl (Da) herangezogen. Diese setzt die Misch- und Reaktionszeit ins Verhältnis. (Gl. 3).

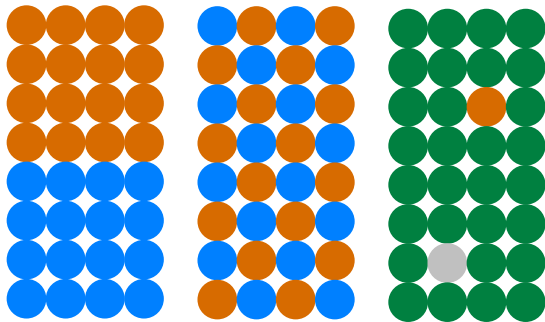
$$Da = \frac{\text{Mischzeit}}{\text{Reaktionszeit}} \quad (3)$$

Für Reaktionen mit größerer Reaktionszeit als Mischzeit ($Da < 1$) wird eine Homogenität des Gemisches erreicht, bevor die Reaktion stattfindet. Für Reaktionen mit niedrigerer Reaktionszeit als Mischzeit ($Da > 1$) kommt es jedoch innerhalb des Systems zu Konzentrationsgradienten. Die Konzentrationsgradienten können zu unerwünschten Nebenreaktionen und somit zu geringeren Produktausbeuten und Verunreinigungen führen. In einer Modellreaktion $A + B \rightarrow C$ mit einer konkurrierenden Reaktion $C + B \rightarrow D$ und einer Damköhler-Zahl über 1, reagieren auf Grund der langsameren Vermischung A und B schneller als eine Homogenität des Gemisches erreicht wird. Dadurch kommt es zu lokal erhöhten Konzentrationen von B neben C (Abbildung 2.7b Mitte) und somit auch zu einem Anstieg der Bildung des unerwünschten Nebenproduktes D (Abbildung 2.7b rechts).



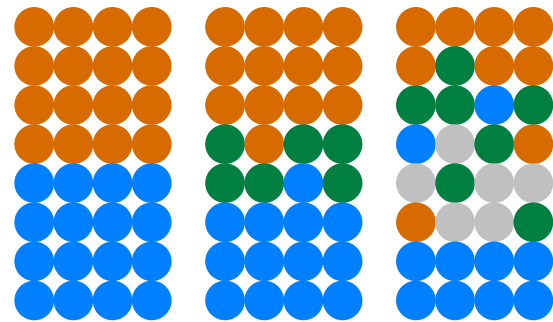
●, ● = Reagenzien A und B ● = Produkt C ● = Nebenprodukt D

$Da < 1$ oder intensives Mischen



a) Produkt C wird hauptsächlich gebildet

$Da > 1$



b) B reagiert mit C zu Nebenprodukt D

Abbildung 2.7: (a) Homogenität wird schnell erreicht, wodurch eine hohe Selektivität erreicht wird. (b) Reaktion verläuft schneller als eine Homogenität erreicht wird, die dadurch entstehenden Konzentrationsgradienten führen zur Bildung von Nebenprodukt C.^[65]

Für Reaktionen mit sehr hoher Damköhler-Zahl können zudem im Durchflussreaktor spezielle Mischer eingesetzt werden, um eine Homogenität des Reaktionsgemisches vor Ablauf der Reaktion zu gewährleisten.

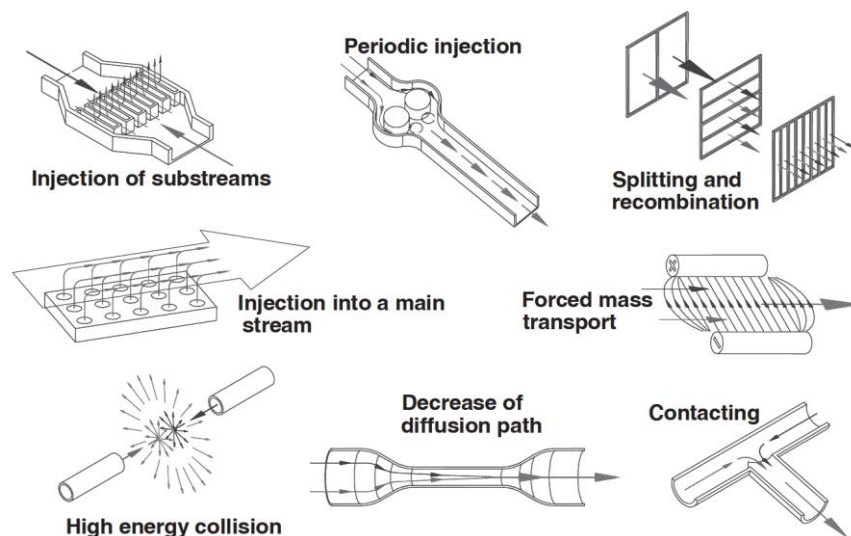
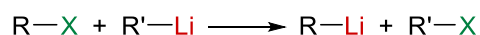


Abbildung 2.8: Überblick verschiedener Mikromischer.^[66,70]

Mikroreaktoren verbessern also die Wärmeübertragung, verringern die Ausbildung von Konzentrationsgradienten durch bessere Durchmischung und können dadurch sowohl Ausbeute und Selektivität einer Reaktion steigern. Wichtig ist jedoch: Mikroreaktoren ändern nicht die Chemie oder Kinetik einer Reaktion.

2.4.3 Halogen-Lithium-Austausch im Mikroreaktor

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben sind Organolithiumverbindungen in der Regel hoch reaktive Reagenzien, deren Einsatz häufig die Kühlung des Reaktionsgefäßes zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen erfordert. So auch bei einem der fundamentalsten synthetischen Transformationen, dem Halogen-Lithium-Austausch, welcher auch für die Synthese von Organolithiumverbindungen verwendet wird.^[13,71–77]

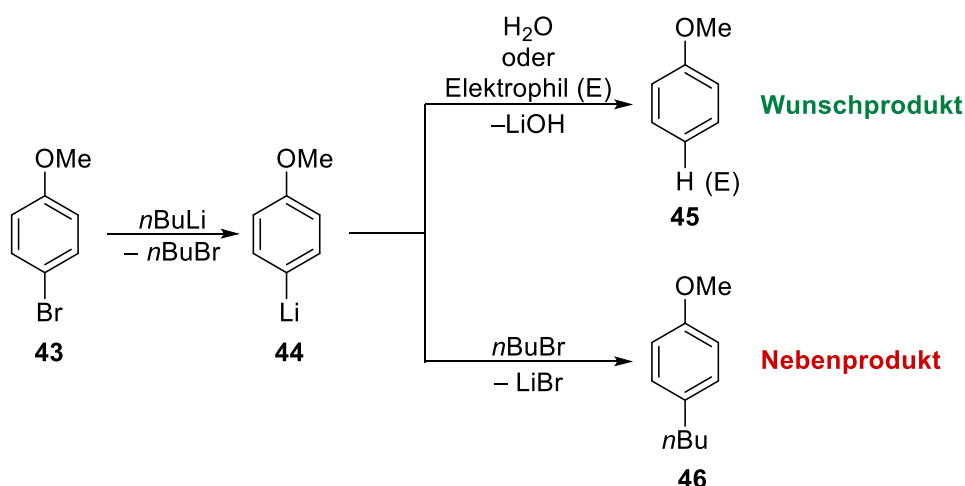


R, R' = Alkyl, aryl

X = Halogen

Schema 2.29: Allgemeine Reaktionsgleichung des Halogen-Lithium-Austauschs.

Im Allgemeinen lässt sich über diese etablierte Syntheseroute ein Halogenalkan in eine organometallische Verbindung überführen. Die hohe Exothermie und die damit verbundene Reaktionswärme der Reaktion von Organolithiumverbindungen mit Elektrophilen führen jedoch zur Bildung unerwünschter Nebenreaktionen. Daher ist sorgfältig auf Temperatur (Kühlung) und Expositionsrate zu achten, um so die Bildung unerwünschter Nebenreaktionen zu vermindern. Diese empfindlich einzuhaltenden Reaktionsbedingungen erschweren die Skalierung auf industrielle Maßstäbe. Daher beschäftigten sich SHIREJINI und MOHAMMADI mit der Umsetzung des Halogen-Lithium-Austausches im Mikroreaktor.^[60] Als Modellreaktion untersuchten sie den Austausch an *p*-Bromanisol (**43**) mit *n*BuLi, gefolgt von einer Abfangreaktion mit Wasser oder einem geeignetem Elektrophil.



Schema 2.30: Modellreaktion für Untersuchungen des Halogen-Lithium-Austausches im Durchfluss.^[60]

Die in Schema 2.30 gezeigte Reaktion, weist neben der gewünschten Reaktion mit dem eingesetzten Elektrophil auch eine Konkurrenzreaktion mit dem Koppelprodukt Butylbromid

auf, welche die Selektivität der Reaktion maßgeblich mindert. SHIREJINI und MOHAMMADI verwendeten einen Mikroreaktor auf Natronkalkglasbasis. Die Reaktionskanäle hatten dabei Maße von $170\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ (Höhe \times Breite). Diese wurden per Laserablation in das Glas gebrannt und anschließend durch thermisches Glühen begradigt.

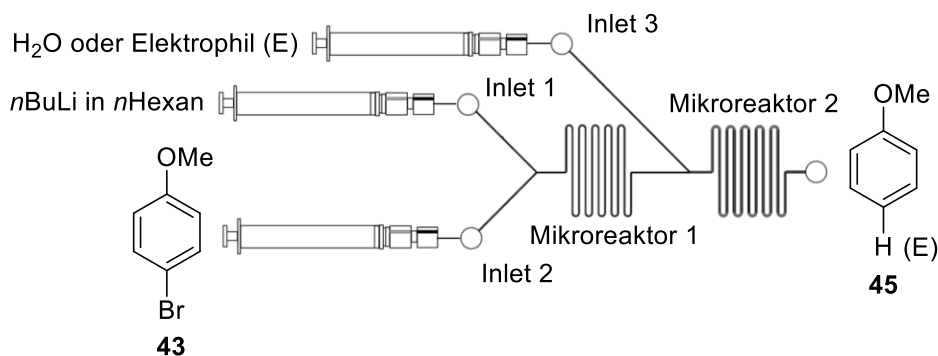
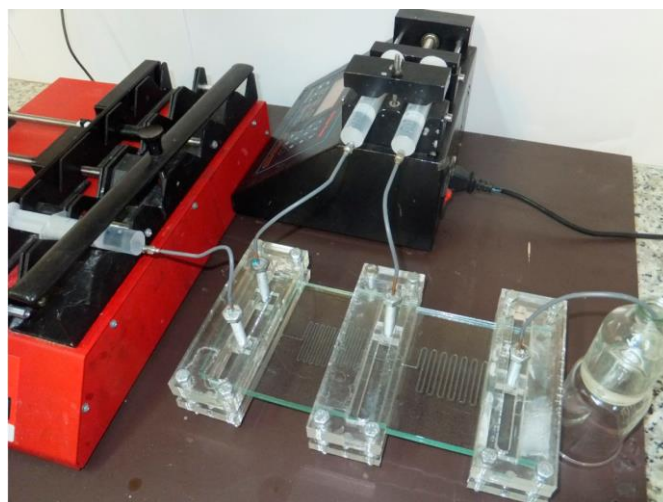


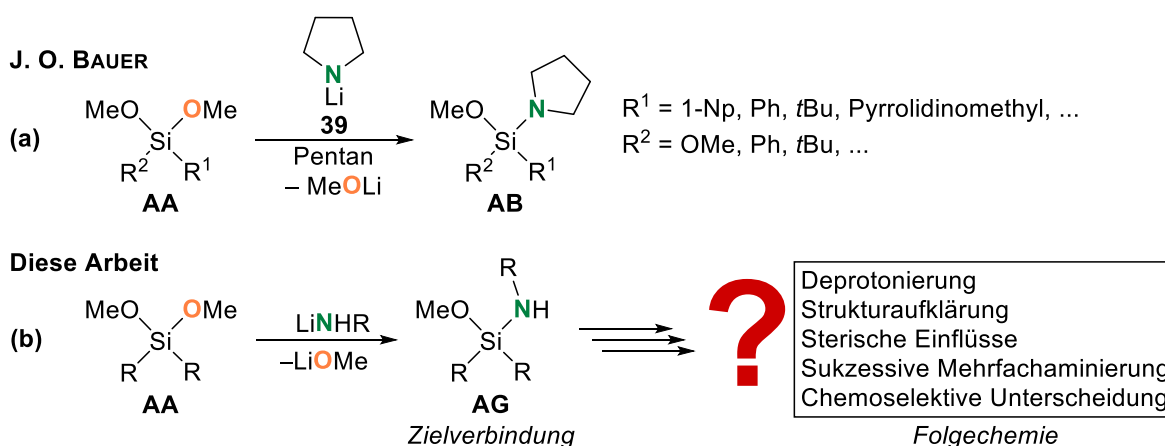
Abbildung 2.9: Foto (oben) und Skizze (unten) des verwendeten Versuchsaufbaus.^[60]

Verwendet wurden außerdem zwei Spritzenpumpen, um die entsprechenden Reagenzien zu fördern. Zunächst wurden $n\text{BuLi}$ und p -Bromanisol (**43**) durch Inlet 1 und 2 in Mikroreaktor 1 zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde durch Inlet 3 ein Elektrophil hinzugegeben und abermals durch einen Mikroreaktor gefördert. Um die Vorteile der Durchführung im Fluss aufzuzeigen, wurde die Reaktion zunächst als Vergleichsbeispiel konventionell im Kolben durchgeführt. Bei einer Reaktionszeit von 1 Minute konnte ein Maximum von 49% Ausbeute des gewünschten Produktes erhalten werden, außerdem ist 17% p -Butylanisol (**46**) als Nebenprodukt entstanden. Im Mikroreaktor hingegen konnte die Reaktionszeit auf 1 Sekunde reduziert werden, bei einer Ausbeute von 95% des gewünschten Produkts **45** neben 3% des unerwünschten Nebenprodukts **46**. Zudem zeigten sich höhere Ausbeuten bei höheren Durchflussraten, was wiederum auf die bessere

Durchmischung zurückzuführen ist. Im Kolben verläuft die Reaktion schneller als die Homogenität des Reaktionsgemisches erreicht ist. Dies führt zur Bildung von Nebenprodukten. Im Mikroreaktor hingegen ist eine Umgebung vorhanden, in der durch die kleineren Ausmaße vor allem die Diffusionswege und Diffusionszeiten wesentlich geringer sind, wodurch eine erhebliche Steigerung der Selektivität festzustellen ist. Dieses Literaturbeispiel zeigt das hohe Potenzial von Mikroreaktoren gerade bei schnellen Reaktionen, wie sie häufig in der Organometallchemie anzutreffen sind, Selektivitäten und Ausbeuten zu steigern und damit auch industriell verfügbar zu machen.

3 Zielsetzung

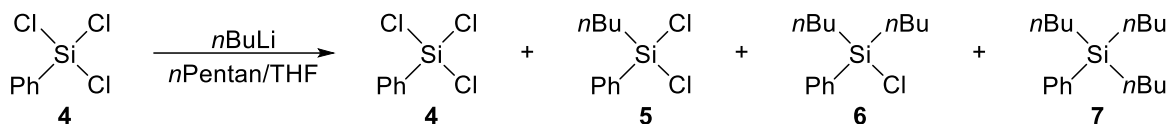
Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von selektiven Synthesewegen für den Aufbau interessanter Siliciumbausteine mit unterschiedlichen Funktionalitäten, wobei ein besonderer Fokus auf neuartige Transformationsmöglichkeiten und das Verständnis der untersuchten Substitutionsreaktionen gelegt wird. Dabei soll das Potential einer im eigenen Arbeitskreis untersuchten Substitutionsreaktion zwischen Alkoxysilanen (**AA**) und sekundären Metallamiden weiter ausgeschöpft und entwickelt werden.^[55,58] Statt den bisher untersuchten sekundären Metallamiden sollen dafür jedoch primäre eingesetzt werden, da sich aus den daraus resultierenden Alkoxyaminosilan-Produkten (**AG**) eine vielversprechende Folgechemie ergeben würde, die ebenfalls untersucht werden soll und sich hauptsächlich auf die Amino-Funktion konzentriert.



Schema 3.1: Angestrebte Syntheseroute der Alkoxyaminosilane und mögliche Folgechemie.^[3,4,8,44,50]

Im Mittelpunkt der Untersuchungen zu den gewünschten Alkoxyaminosilanen der Art **AG** sollen Deprotonierungsreaktionen mit der protischen Aminofunktion mit verschiedenen Metallalkylen stehen. Zudem soll mittels Röntgenstrukturanalyse der Einfluss der Sterik auf die Struktur im Kristall untersucht werden und letztlich, ob eine sukzessive Mehrfachaminierung und die chemoselektive Unterscheidung der Stickstoff- und Sauerstofffunktionalitäten durch beispielsweise Alkohole möglich ist. Außerdem sollen die experimentellen Ergebnisse durch theoretische Berechnungen weiter gestützt werden und somit einen tieferen Einblick in die ablaufenden Prozesse gewähren.

Das zweite größere Themengebiet soll sich mit dem Problem der unselektiven einfachen Chlorsubstitution an mehrfach chlorierten Silanen beschäftigen, dessen Ursache bisher nicht völlig aufgeklärt werden konnte. Als geeignete Modellreaktion soll hierfür die Reaktion zwischen Phenyltrichlorsilan (**4**) und *n*Butyllithium untersucht werden. Diese resultiert in einem üblichen Kolben-System in einem Gemisch bestehend aus nicht reagiertem Edukt (**4**), Einfach- (**5**) und Mehrfachsubstitutionsprodukten (**6**, **7**) und das selbst bei tiefen Temperaturen, unpolaren Lösungsmitteln und äquimolaren Reagenzienverhältnissen.



Schema 3.2: Ausgewählte Modellreaktion zur Untersuchung der selektiven Monochloridsubstitution.

Analysiert werden soll dabei, ob die hohe Reaktionsgeschwindigkeit in Kombination mit einer schlechten Durchmischung im Kolben und die daraus resultierenden lokalen Lithiumalkylüberschüsse Ursache für das Selektivitätsproblem sind oder ob sich möglicherweise diese Reagenzüberschüsse aus der Aggregation der Lithiumalkyle ergeben.^[78]

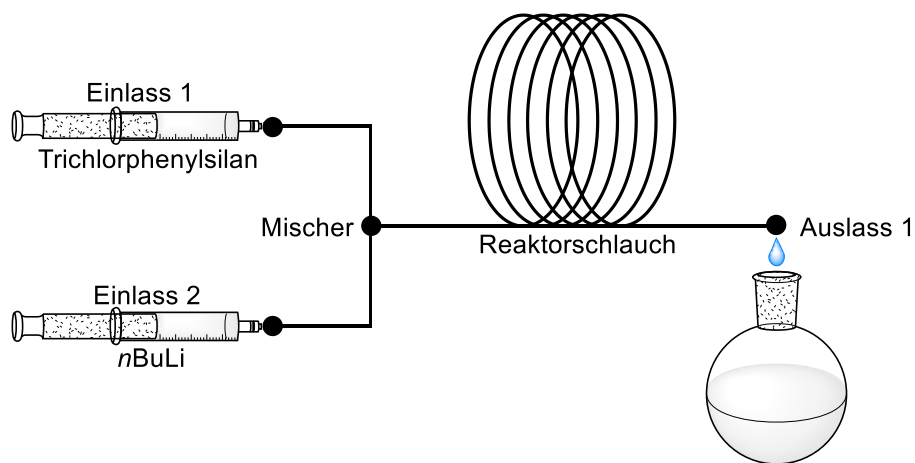


Abbildung 3.1: Angestrebter Versuchsaufbau der mikrofluidischen Versuchsreihen zur Chlorsubstitution an Phenyltrichlorsilan durch *n*Butyllithium.

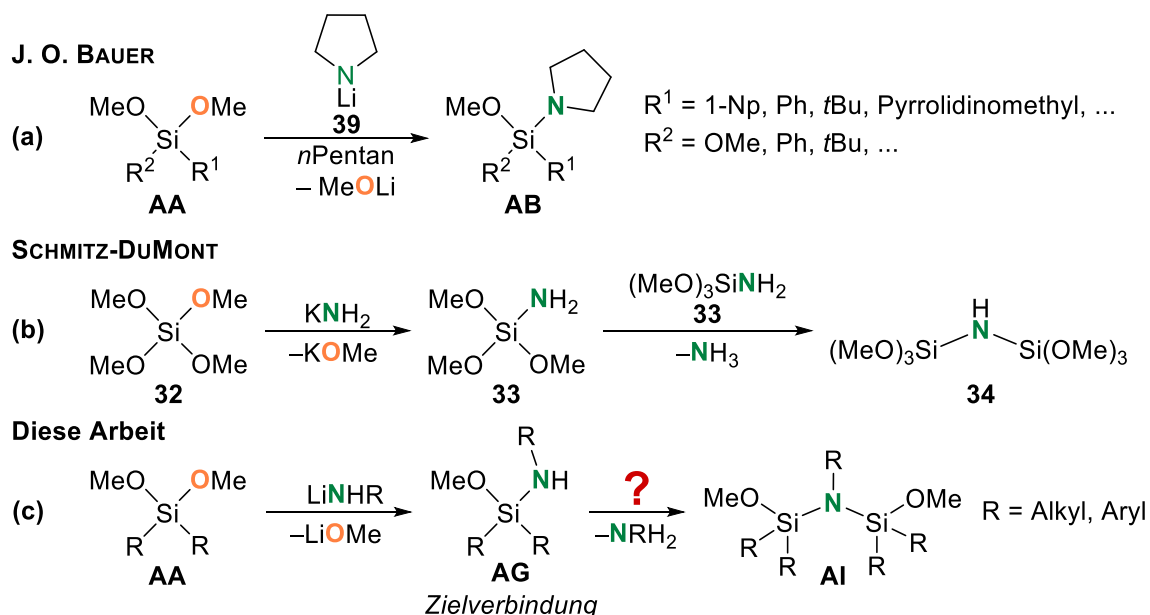
Dazu soll die Durchmischung für die ausgewählte Modellreaktion sukzessiv in einem mikrofluidischen System verbessert werden und dabei beobachtet werden, ob dies zu einer höheren Selektivität bezüglich des Monosubstitutionsproduktes führt. Zudem könnte eine Verbesserung der Durchmischung Rückschlüsse auf die Reaktionskinetik erlauben, welche in einem üblichen Kolben-System auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit nur schwierig zu realisieren wäre.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese der Alkoxyaminosilane

4.1.1 Problemstellung

Bei der selektiven Transformation von Alkoxyasilanen zu Aminosilanen mittels Umsetzung mit Metallamiden gab es im Vorfeld einige mögliche Problemquellen, die dieses Vorhaben zumindest theoretisch hätten gefährden können. So ist es bei Chlorsilanen allgemein bekannt, dass selektive Monosubstitutionen nur schwierig zu kontrollieren sind und in Folge dessen die Bildung von Nebenprodukten und die aufwendige Aufreinigung der Produktgemische in vielen Fällen hingenommen werden muss (s. Kapitel 2.1). Aus Vorarbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis von J. O. BAUER ist jedoch bekannt, dass die Reaktion von Methoxyasilanen mit sekundären Metallamiden selektiv verläuft (Schema 4.1a).^[55] Untersuchungen zur Verwendung von protonenhaltigen Metallamiden beschränken sich bisher jedoch auf wenige ausgewählte Reaktionen, die nicht umfassend untersucht worden sind.^[51,52] Die Verwendung von primären Metallamiden geht mit weiteren möglichen Problemstellungen einher. Bereits SCHMITZ-DUMONT *et al.* beobachtete die Selbstkondensation von Trimethoxysilylamin (**33**) zu Hexamethoxydisilazan (**34**) bei der Umsetzung mit Kaliumamid (Schema 4.1b).^[51]



Schema 4.1 (a): Alkoxy-Amino-Austausch unter Verwendung sekundärer Amide.^[55] (b): Bildung von Hexamethoxydisilazan nach SCHMITZ-DUMONT *et al.*^[51] (c): Mögliche Kondensationsreaktion eines Alkoxyaminosilans mit sich selbst.

Es stellt sich also die Frage, ob die Verwendung von primären Amiden zu analogen Kondensationsprodukten führt und in wie weit der sterische Anspruch des organischen Restes des Amids Einfluss auf die Bildung dieser hat (Schema 4.1c). Neben der möglichen Kondensation können auch die einzusetzenden reaktiven Metallamide zu Nebenreaktionen führen. Die Wunschverbindungen (**AG**) tragen NH-Einheiten, dessen Acidität zusätzlich durch das α -ständige Silicium erhöht wird. Eine Deprotonierung dieser NH-Einheit durch die verwendeten Metallamide oder durch das entstehende Methanolat-Koppelprodukt, würde eine Isolierung der Zielverbindung erschweren.

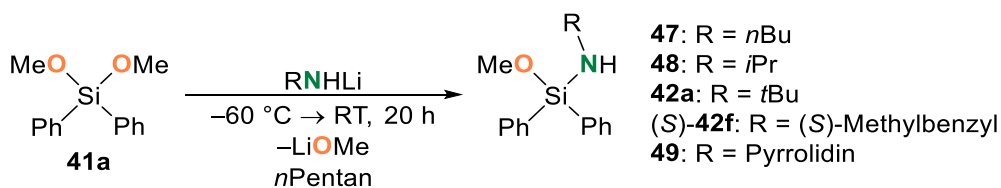
4.1.2 Motivation

Aus eigenen Vorarbeiten im Rahmen der Masterarbeit war bereits im Vorfeld bekannt, dass sich primäre Metallamide zum Austausch von siliciumgebundenen Alkoxygruppen eignen und die entstehenden Alkoxyaminosilane die nötigen Reaktionsbedingungen tolerieren.^[58] Allerdings fehlten weiterführende umfassende Untersuchungen zum Synthesepotential dieser Reaktion. So sollte der sterische Anspruch des Silans oder Amins sukzessiv, hin zu niedermolekularen Alkoxyaminosilanen verringert werden, die sich zur Oberflächenfunktionalisierung und als Liganden für CVD-Prozesse eignen würden. Niedermolekulare Alkoxyaminosilane lassen sich durch eine Synthese über Chlorsilane auf Grund der sterischen Limitierung nicht effektiv darstellen (s. Kapitel 2.1). Außerdem zeigten quantenchemische Rechnungen aus der eigenen Masterarbeit^[58] und von J. O. BAUER, dass eine sukzessive Substitution mehrerer Alkoxyfunktionen möglich sein sollte.^[55] Die dazugehörigen experimentellen Befunde fehlten jedoch bislang. Zudem sollten Untersuchungen zur Deprotonierung der Alkoxyaminosilane, analog zu Ergebnissen von VEITH *et al.*, angefertigt werden,^[3,4,49,50] welche bereits erfolgreich Alkoxyaminosilane als Liganden für verschiedene Metalle einsetzten. Im Folgenden werden die experimentellen Befunde, welche teilweise durch DFT-Berechnungen gestützt werden, zu diesen Themengebieten vorgestellt.

4.1.3 Alkoxyaminosilane mit einer Aminofunktion

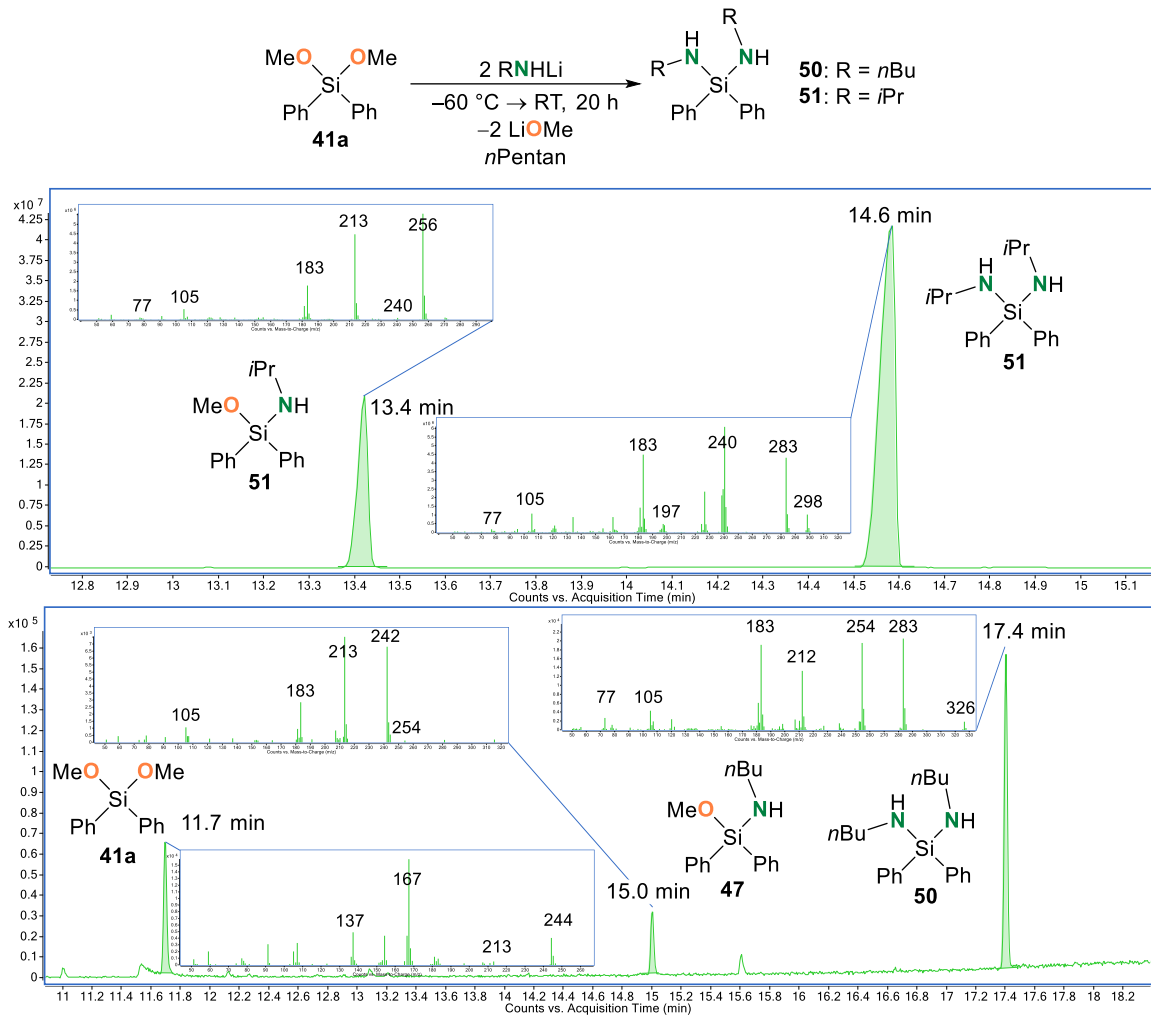
Wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben, war aus Vorarbeiten zum Alkoxy-Amino-Austausch an Silanen bekannt, dass der Einsatz von primären Metallamiden zu den gewünschten gemischt funktionalisierten Alkoxyaminosilanen führt. Weitere Untersuchungen sollten den Einfluss der Sterik auf die Ausbeute, Selektivität und Reaktivität aufzeigen. Daher wurden Alkoxyaminosilane ausgehend von Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) mit verschiedenen Amiden dargestellt.

Tabelle 4.1: Synthese ausgewählter Alkoxyaminosilane mit unterschiedlichem sterischen Anspruch der Aminofunktion.



Eintrag	R	Verbindung	Ausbeute%
1	<i>n</i> Bu	47	80
2	<i>i</i> Pr	48	87
3	<i>t</i> Bu	42a	52
4	(S)-Methylbenzyl	(S)- 42f	86
5	Pyrrolidin	49	93

Bei keinem der dargestellten Alkoxyaminosilane wird eine Selbstkondensation zum entsprechenden Disilazan, wie es SCHMITZ-DUMONT *et al.* unter Verwendung von Lithiumamid in flüssigem Ammoniak festgestellt haben, beobachtet.^[51] Der organische Rest des Amins scheint diese Reaktionen zu hemmen, wodurch die Isolierung der gewünschten Alkoxyaminosilane (**47-49**) möglich wird. Lediglich bei der Synthese von **47** und **48** ist zu beobachten, dass bei einem Überschuss des Lithiumamids eine Mehrfachsubstitution der vorhandenen Methoxygruppen zum entsprechenden Diaminodiphenylsilan (**50** und **51**) stattfindet (Schema 4.2).



Schema 4.2: Gaschromatogramme der Reaktionslösungen aus der Synthese von Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) mit zwei Äquivalenten *iso*Propyl- bzw. *n*Butylamid und die dazugehörigen Zerfallsspektren.

Durch den Einsatz von äquimolaren Mengen des Lithiumamids, lassen sich jedoch selektiv die Alkoxyaminosilane **47** und **48** darstellen, ohne dass das entsprechende Diaminosilan **50** oder **51** gebildet wird (Abbildung 4.1). Anders als bei der Substitution an Chlorsilanen, zeigt sich hier ein über die Stöchiometrie steuerbarer Substitutionsgrad. Die Ergebnisse zur zweifachen Alkoxy-Amin-Substitution werden in Kapitel 4.1.6 näher behandelt.

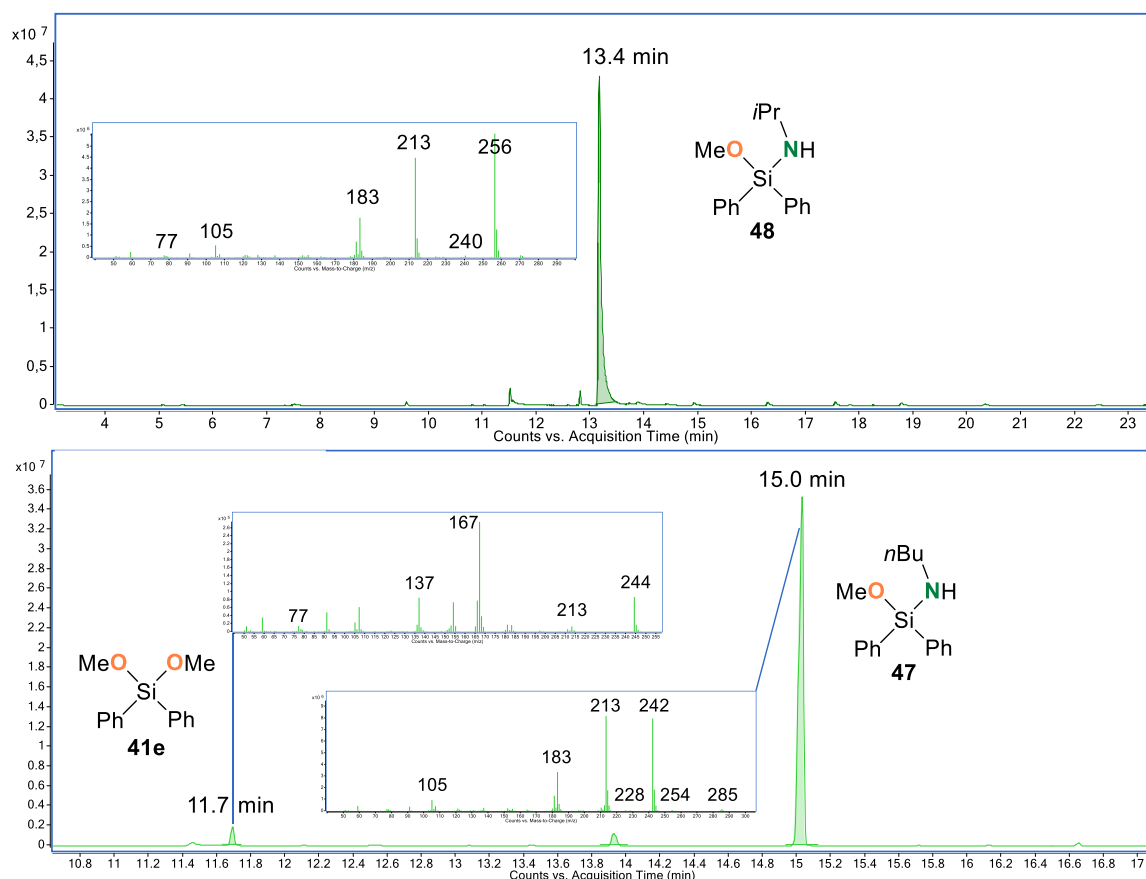


Abbildung 4.1: Gaschromatogramme aus der Reaktionslösung von Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) mit einem Äquivalent *iso*Propylamid und das dazugehörige Zerfallsspektrum des Produkts.

Bei der Synthese von **42a** (*t*Bu) führt auch ein Überschuss an Lithiumamid nicht zur Bildung des Diaminosilans. Hier scheint eine sterische Überfrachtung des Silans erreicht, wodurch eine zweite Substitution bei Raumtemperatur kinetisch soweit gehemmt ist, dass diese nicht stattfindet. Verbindung **47** (*n*Bu) stellt ein neuer Vertreter dieser Stoffklasse dar. Verbindung **48** (*i*Pr) wurde bereits von SAKABA *et al.* über die Umsetzung von Chlormethoxydiphenylsilan (**52**) mit *iso*Propylamin dargestellt,^[79] jedoch mit einer recht geringen Ausbeute von 37%, und das obwohl **52** nur einen Chlorsubstituenten trägt und somit eine Verunreinigung durch Mehrfachsubstitution ausgeschlossen werden kann. Die hier vorgestellte Syntheseroute stellt demnach eine wesentlich effektivere Alternative dar. Verbindung (*S*)-**42f** (MeBn), **42a** (*t*Bu) und **49** (Py) sind bereits durch Vorarbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis bekannt, haben jedoch im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch eine größere Bedeutung.^[55,58] Für die Verbindungen **42a** (*t*Bu) und **48** (*i*Pr) gelang es zudem erstmalig Kristalle zu erhalten, die sich zur Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Molekülstrukturen im Festkörper werden im Folgenden vorgestellt.

(*iso*Propylamino)methoxydiphenylsilan (**48**) kristallisierte bei -80 °C aus *n*Hexan in Form farbloser Plättchen aus. Verbindung **48** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$.

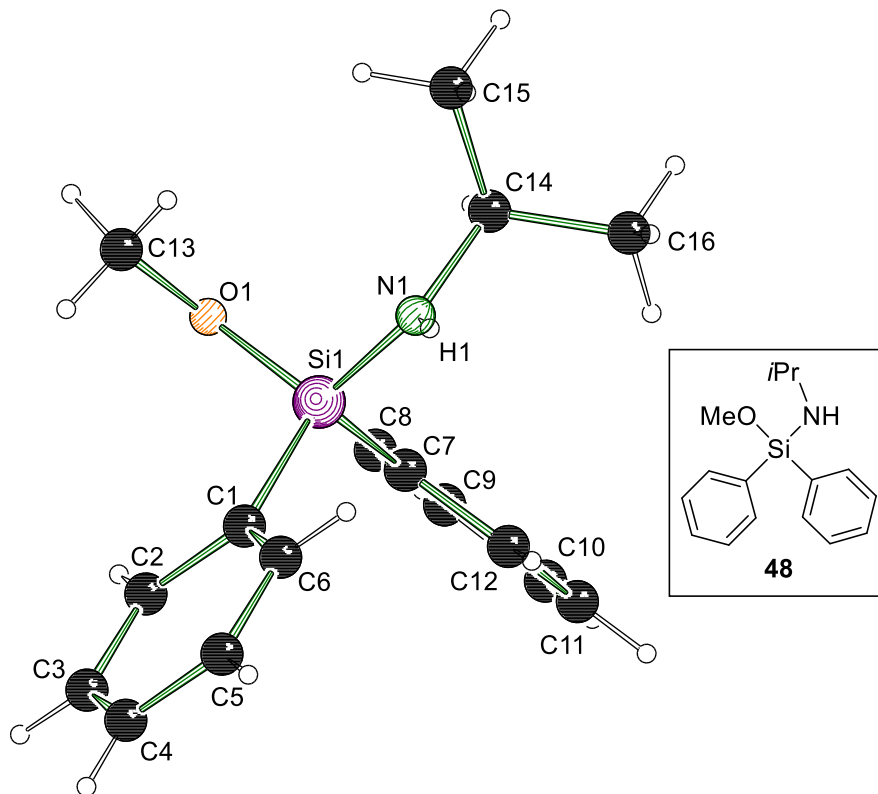


Abbildung 4.2: Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall der Verbindung **48**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6550(10), Si1–N1 1.6866(11), Si1–C1 1.8657(13), Si1–C7 1.8687(13), N1–H1 0.880(19), N1–C14 1.4681(15), O1–C13 1.4297(16), Si1–O1–C13 119.76(9), N1–Si1–C1 109.40(6), O1–Si1–N1 112.52(5), Si1–N1–H1 125.1(11), C14–N1–H1 112.4(11), Si1–N1–C14 122.46(9).

In Abbildung 4.2 ist die asymmetrische Einheit der Struktur im Festkörper der Verbindung **48** gezeigt. Sowohl der Si–O- [1.6550(10) Å], als auch der Si–N-Abstand [1.6866(11) Å] entsprechen typischen Bindungslängen für die Verbindungsklasse der Alkoxyamino-silane.^[2,58,80–82] Der kurze Si–N-Abstand zeigt zudem den hohen ionischen Bindungscharakter einer Si–N-Bindung. Der Stickstoff hingegen weist wie erwartet mit einer Winkelsumme von 359.96° eine trigonal planare Geometrie auf, was wiederum mit einer zu erwartenden sp^2 -Hybridisierung im Einklang steht. Auch stimmt die Winkelsumme mit vergleichbaren literaturbekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse überein.^[2,58,80–82]

(*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**42a**) kristallisierte bei -80 °C aus *n*Pentan in Form farbloser Plättchen aus. Verbindung **42a** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pca2_1$.

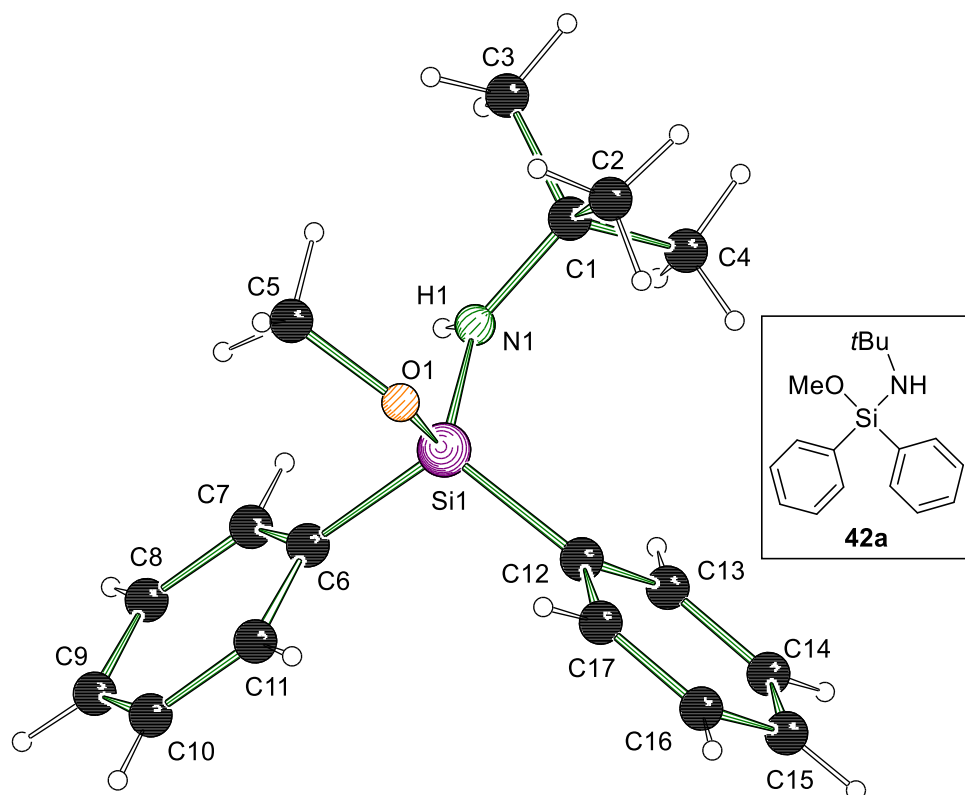


Abbildung 4.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema im Kristall der Verbindung **42a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.651(4), Si1–N1 1.703(4), Si1–C6 1.871(5), Si1–C12 1.861(6), N1–Si1–O1 113.5(2), O1–Si1–C6 107.5(2), O1–Si1–C12 102.6(2), N1–Si1–C6 108.0(2), N1–Si1–C12 115.1(2), C6–Si1–C12 109.9(2).

Aufgrund einer Fehlstellung der Methoxygruppe, beinhaltet die asymmetrische Einheit zwei der in Abbildung 4.3 gezeigten Struktur. Sowohl der Si–O- [1.651(4) Å], als auch der Si–N-Abstand [1.703(4) Å] entsprechen typischen Bindungslängen für die Verbindungs-klasse der Alkoxyaminosilane.^[2,58,80,81] Auffällig ist jedoch die im Vergleich zu Verbindung **48** etwas längere Si–N-Bindung. Dies lässt darauf schließen, dass die *tert*Butylgruppe des Amins einen leichten Einfluss auf die Bindungslänge nimmt. Der im Allgemeinen trotzdem kurze Si–N-Abstand zeigt auch hier den hohen ionischen Bindungscharakter einer Si–N-Bindung. Die Geometrie um das Stickstoffzentrum kann nicht diskutiert werden, da das Proton der NH-Einheit nicht frei verfeinert werden konnte. Es ist jedoch auch hier von einer trigonal planaren Geometrie des Stickstoffzentrums auszugehen. Zudem ist in der Nähe des Sauerstoffs eine Restelektronendichte verblieben, welche auf eine Fehlstellung der Methoxygruppe hindeutet. Die Struktur aus Abbildung 4.3 ist im Allgemeinen analog zu der von Verbindung **48**.

In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerungen für die Verbindungen **48** und **42a** zusammengefasst.

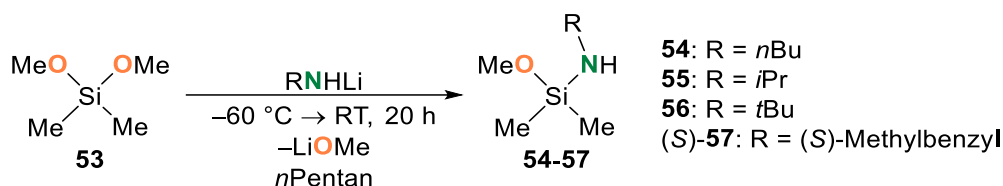
Tabelle 4.2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen **42a** und **48***.

Verbindung	42a (iPr)	48 (tBu)
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₁ NOSi	C ₁₇ H ₂₃ NOSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	271.43	285.45
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pca2₁</i>
<i>a</i> [Å]	9.6211(12)	28.5610(16)
<i>b</i> [Å]	10.8544(16)	6.0976(4)
<i>c</i> [Å]	15.0757(19)	18.2555(10)
α [°]	90	90
β [°]	103.352(5)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1531.8(4)	3179.3(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.177	1.193
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.146	0.144
F(000)	584.0	1232.0
Kristallgröße [mm ³]	0.417 × 0.386 × 0.102	0.172 × 0.168 × 0.06
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073 Å)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.668 – 64.996	4.462 – 52.996
Indexbereiche	-13 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22	-35 ≤ h ≤ 32, -7 ≤ k ≤ 7, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	28239	26035
Unabhängige Reflexe	5373 [<i>R</i> _{int} = 0.0539]	6512 [<i>R</i> _{int} = 0.0415, <i>R</i> _{sigma} = 0.0413]
Daten / Restraints / Parameter	5373/0/179	6512/1/370
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.086	1.043
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0469, <i>wR</i> ₂ = 0.1237	<i>R</i> ₁ = 0.0757, <i>wR</i> ₂ = 0.1813
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0586, <i>wR</i> ₂ = 0.1305	<i>R</i> ₁ = 0.0873, <i>wR</i> ₂ = 0.1938
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.44/-0.34	2.79/-0.47
Flackparameter	-	0.4(2)

* Zwillingsverfeinerung mit HKLF4-Daten [Matrix (-1, 0, 0; 0, -1, 0; 0, 0, -1)].

In einem nächsten Schritt wurde der sterische Anspruch der organischen Gruppen am Silan weiter verringert. Durch den Einsatz von Dimethoxydimethylsilan (**53**) sollte der Einfluss von Sterik auf die Alkoxy-Amin-Substitution weiter untersucht werden. Als Modellsysteme wurden hierfür abermals *n*Butyl-, *iso*Propyl-, (*S*)-Methylbenzyl-, und *tert*Butylamid verwendet.

Tabelle 4.3: Synthese ausgewählter Alkoxyaminosilane mit unterschiedlichem sterischen Anspruch der Aminofunktion.



Eintrag	R	Verbindungen	Ausbeute%
1	<i>n</i> Bu	54	65
2	<i>i</i> Pr	55	55
3	<i>i</i> Pr	55	81*
4	<i>t</i> Bu	56	40
5	(<i>S</i>)-Methylbenzyl	(<i>S</i>)- 57	61

*Reaktion wurde in Diethylether statt *n*Pentan durchgeführt.

Im Vergleich zu den diphenylsubstituierten Silanen (**42a**, [*S*]-**42f**, **47-49**) werden bei der Synthese der in Tabelle 4.3 gezeigten Methoxyaminosilane **54-57** wesentlich geringere isolierten Ausbeuten erzielt. Dies ist zum einen auf die erhöhte Flüchtigkeit und zum anderen auf die merkbar höhere Hydrolyseempfindlichkeit und dem damit verbundenen anspruchsvolleren Umgang zurückzuführen. In den Synthesen von **54** (*n*Bu) und **55** (*i*Pr), kann stets Dimethoxytetramethyldisiloxan (**58**), das Produkt der Hydrolyse und anschließender Kondensation, massenspektrometrisch detektiert werden.

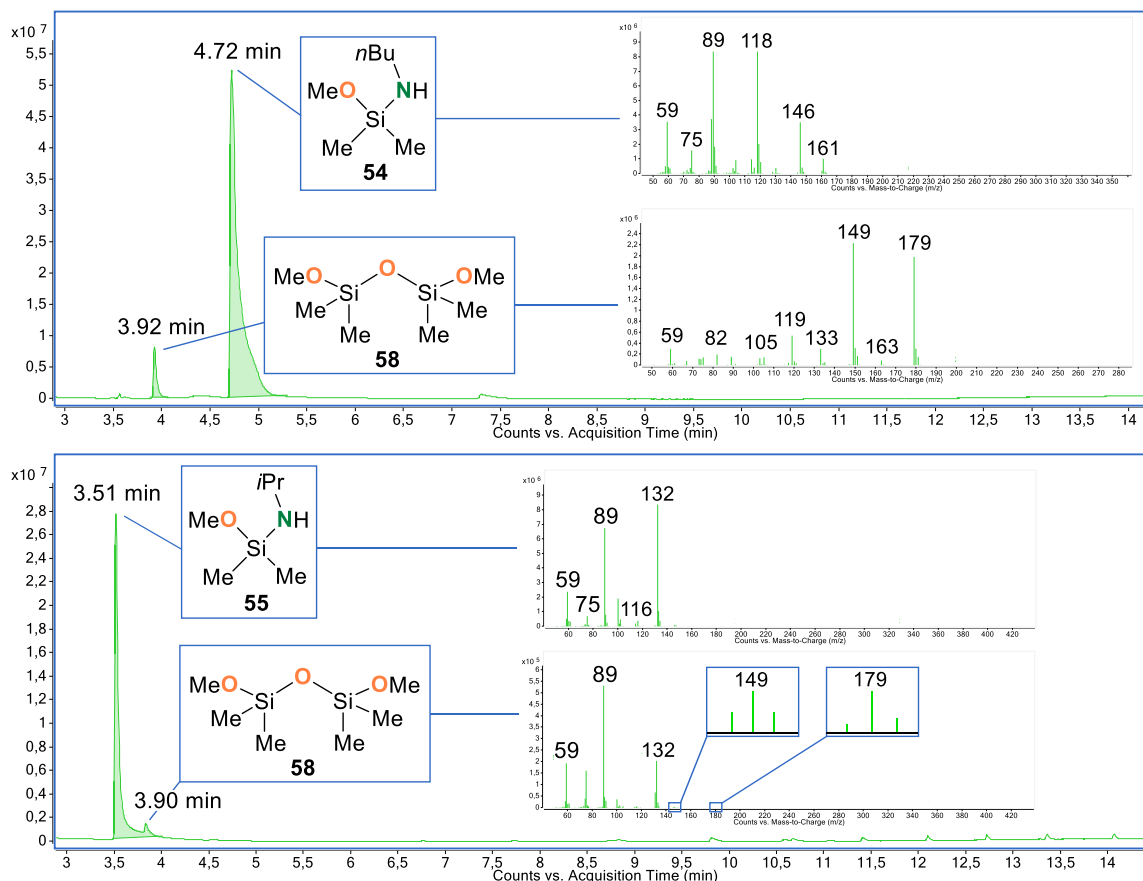


Abbildung 4.4: Gaschromatogramme aus der Reaktionslösung von **54** (oben) und **55** (unten) mit den dazugehörigen Zerfallsspektren.

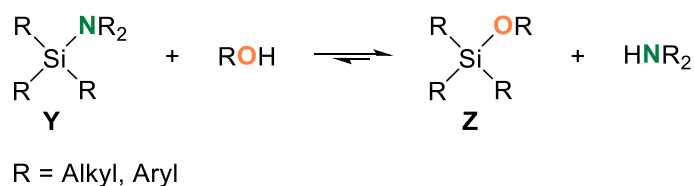
Auf Grund der sehr ähnlichen Retentionszeiten von **55** und dem Nebenprodukt **58** verblieb auch nach Destillation immer eine geringe Verunreinigung durch das Kondensationsprodukt **58**. Die erhaltenen Zerfallsspektren des Nebenproduktes **58** (Abbildung 4.4) weichen voneinander ab, da **55** eine ähnliche Retentionszeit aufweist wie das Nebenprodukt **58** und somit mit dem *tailing* des Hauptsignals überlappt. Die typischen Fragmentmassen sind jedoch erkennbar, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass es sich in beiden Fällen um das gleiche Nebenprodukt handelt. Bei der Synthese von **54** (*n*Bu) hingegen, ließ sich das Produkt destillativ sauber isolieren. Bei den Synthesen von **56** (*t*Bu) und (*S*)-**57** (MeBn) wurde kein Kondensationsprodukt detektiert, was durch den höheren sterischen Anspruch der Aminofunktion erklärt werden kann. Wie auch bei den diphenylsubstituierten Silanen, scheint der Schritt von einer *iso*Propylamino- zu einer *tert*Butylamino-Funktion zu einer sterischen Überfrachtung zu führen, wodurch die Hydrolyse gehemmt wird. Für alle Synthesen ist eine hohe Selektivität des Substitutionsgrades festzustellen, da keine Diaminosilane beobachtet werden konnten.

Die Verbindungen **54-57** konnten somit erstmalig über einen Alkoxy-Amin-Austausch dargestellt werden. Während **55-57** neue bisher literaturunbekannte Verbindungen sind, wurde **54** von PIKIES *et al.* bereits über die entsprechenden Chlorsilanvorstufen dargestellt, wobei das Produkt (**54**) nicht rein isoliert werden konnte.^[83]

Die bis hier vorgestellten Ergebnisse bestätigen die im Vorfeld angefertigten quantenchemischen Berechnungen darin, dass der Substitutionsgrad beim Alkoxy-Amin-Austausch, anders als bei der Substitution an Chlorsilanen, nicht maßgeblich von der Sterik beeinflusst wird. Der Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen der einfachen und zweifachen Substitution scheint hoch genug zu sein, um eine selektive einfache Substitution zu erzielen. Ein geringerer sterischer Anspruch scheint jedoch zu einer erhöhten Hydrolyseempfindlichkeit zu führen. Die bereits literaturbekannten Alkoxyaminosilane **54** und **48** wurden über die entsprechenden Chlorsilanvorstufen dargestellt. Es zeigt sich jedoch, dass dieser Syntheseweg zu geringen Ausbeuten und zum Teil zu Verunreinigungen führt. Der hier vorgestellte Syntheseweg stellt eine einfache und hoch selektive Alternative dar, wodurch ein Zugang zu neuartigen N,O-Funktionalisierten Silanen geschaffen werden konnte und somit das Portfolio an Transformationsmöglichkeiten von Silan-Bausteinen entscheidend erweitert werden konnte.

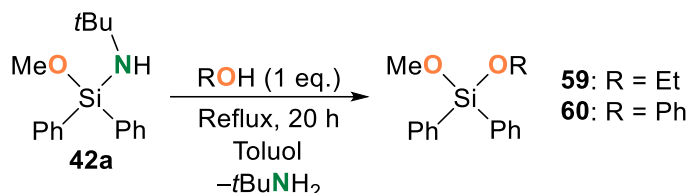
4.1.3.1 Alkoholyse der Alkoxyaminosilane

Alkoxysilane werden in der Regel über die Alkoholyse von Chlorsilanvorstufen synthetisiert, wodurch auch in dieser Verbindungsklasse die Problematik der Selektivität einzelner Substitutionen auftritt. Dadurch sind Dialkoxysilane mit zwei unterschiedlichen Alkoxyfunktionen nur durch sterische Kontrolle und mit hohen Ausbeuteverlusten über Chlorsilane zugänglich. Das Kondensations-Nebenprodukt **58** aus den Synthesen von **54** und **55** und Vorarbeiten von J. O. BAUER ließen bereits im Vorfeld erwarten, dass sich die Si–N-Bindung eines Alkoxyaminosilans chemoselektiv durch einen Alkohol ersetzen lässt.^[55,58] Dies steht zudem im Einklang mit dem bereits in Kapitel 2.3 erwähnten Gleichgewicht aus Alkoxy- (**Z**) und Aminosilan (**Y**), welches auf Grund der stärkeren Si–O-Bindung stark auf Seiten des Alkoxysilans (**Z**) liegt.



Schema 4.3: Gleichgewicht zwischen einem Alkoxy- (**Z**) und Aminosilan (**Y**).

Die in dieser Arbeit vorgestellten Alkoxyaminosilane tragen jedoch noch eine Alkoxygruppe. Daher ist als Konkurrenzreaktion ein Austausch der bestehenden Alkoxygruppe mit dem eingesetzten Alkohol vorstellbar. Somit sollten die neu synthetisierten Alkoxyaminosilane mit acider NH-Einheit in einer Alkoholysereaktion eingesetzt und die Chemoselektivität dieser Reaktion näher untersucht werden. Dazu wurde (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**42a**) als Modellmolekül gewählt und dieses mit Ethanol bzw. Phenol versetzt.



Schema 4.4: Alkoholyse des Alkoxyaminosilans **42a**.

Dafür wurde das Modellmolekül **42a** mit einem Äquivalent des Alkohols versetzt und zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung refluxiert, da bei Raumtemperatur für 20 h keine Reaktion festgestellt werden konnte. Sowohl Ethanol, als auch Phenol substituierten dabei chemoselektiv die Si–N-Bindung, jedoch in unterschiedlicher Quantität.

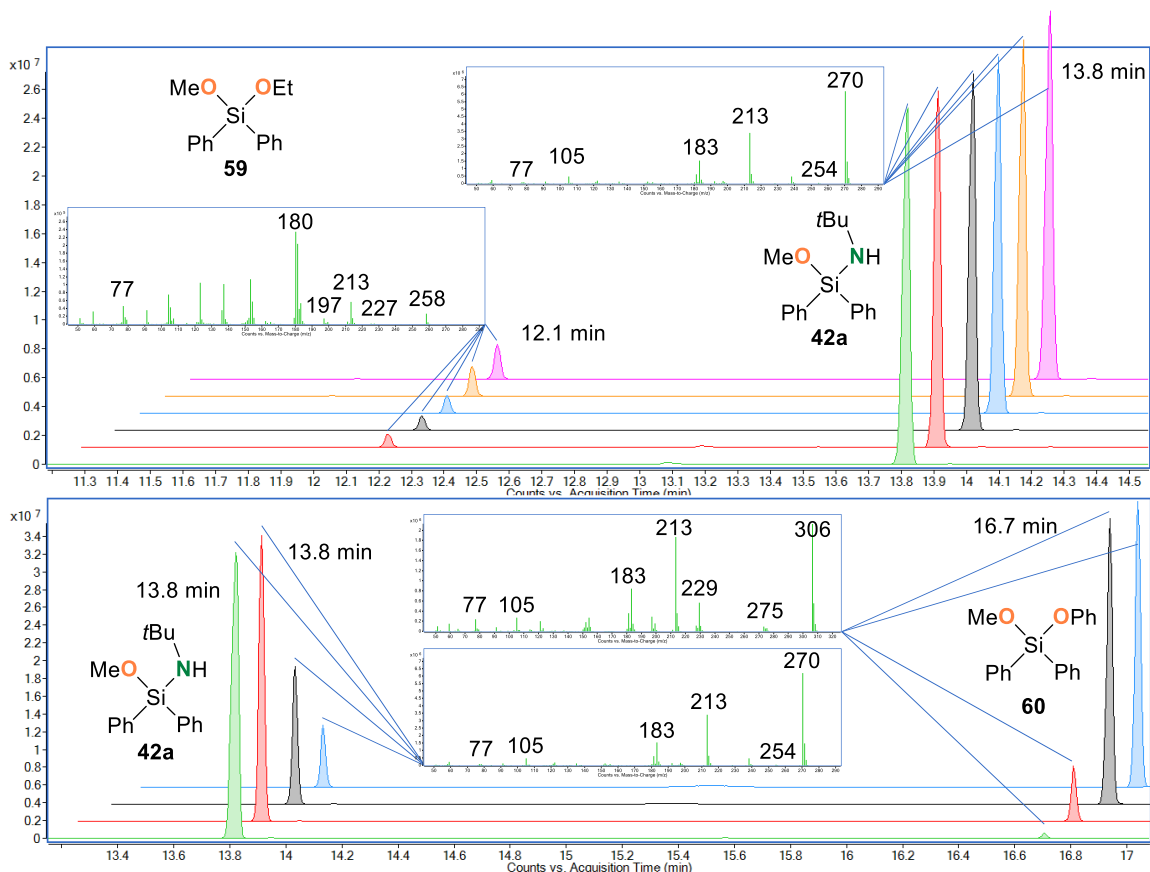
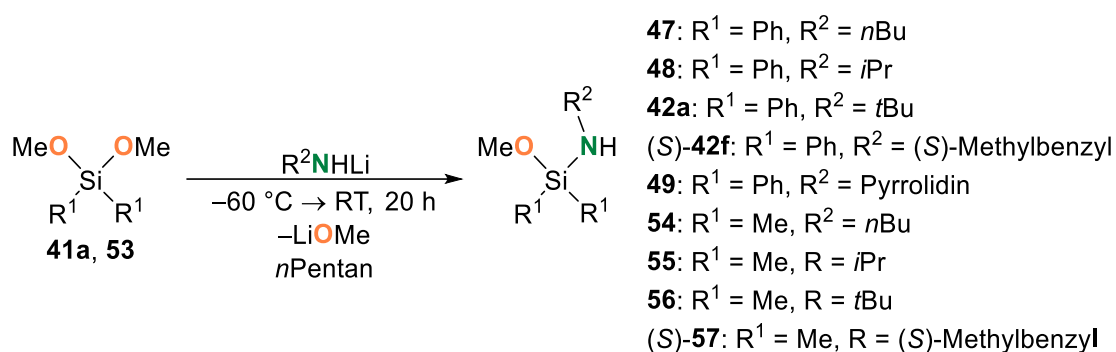


Abbildung 4.5: Chromatogramme der Alkoholyse von **42a** mit Ethanol (oben) und Phenol (unten) mit den dazugehörigen Zerfallsspektren der detektierten Verbindungen.

Während bei der Alkoholyse mit Phenol nach 5.5 h ein fast vollständiger Umsatz festzustellen ist, verläuft die Alkoholyse mit Ethanol wesentlich langsamer, sodass selbst nach 20 h unter Reflux, kein quantitativer Umsatz zu erkennen ist. Dies kann mit der höheren Acidität von Phenol gegenüber Ethanol begründet werden. In beiden Experimenten konnte jedoch kein Austausch der bestehenden Methoxyfunktion beobachtet werden. Es konnte also gezeigt werden, dass die Aminofunktion der Alkoxyaminosilane chemoselektiv durch eine Alkoxyfunktion ausgetauscht werden kann und somit ein Zugang zu unsymmetrisch substituierten Dialkoxysilanen geschaffen werden konnte.

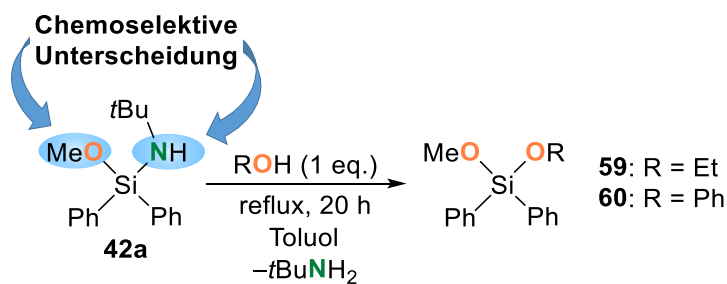
4.1.3.2 Fazit

Der Alkoxy-Amin-Austausch erlaubt es hoch selektiv und unabhängig vom sterischen Anspruch Alkoxyaminosilane aufzubauen, welche zum Teil bisher unbekannte Verbindungen waren. Es besteht zwar prinzipiell die Möglichkeit die vorgestellten Verbindungen über Chlorsilanvorstufen darzustellen, jedoch handelt es sich bei der Substitution von siliciumgebundenen Alkoxygruppen durch Metallamide um eine wesentlich effektivere Syntheseroute.



Schema 4.5: Allgemeine Reaktionsgleichung für den Alkoxy-Amin-Austausch.

Für zwei der synthetisierten Alkoxyaminosilane gelang zudem eine strukturelle Aufklärung per Einkristallröntgenstrukturanalyse (**42a**, **48**). Es konnte außerdem eine chemoselektive Unterscheidung der funktionellen Gruppen gegenüber der Substitution mit Alkoholen festgestellt werden, wodurch ein effektiver Zugang zu Dialkoxysilanen mit unterschiedlich substituierten Alkoxygruppen geschaffen werden konnte.



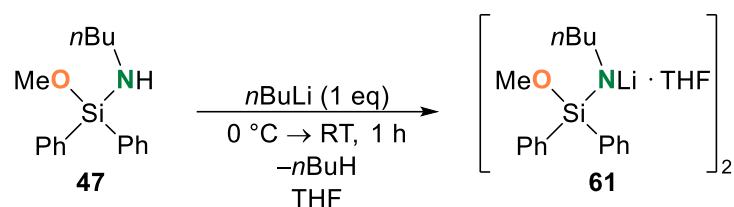
Schema 4.6: Chemoselektive Unterscheidung bei der Alkoholyse des Alkoxyaminosilans **42a**.

4.1.4 Metallierung der Alkoxyaminosilane

4.1.4.1 Metallierung mit *n*Butyllithium

Die in Kapitel 4.1.3 durch den Alkoxy-Amin-Austausch neu gewonnenen Verbindungen mit acider NH-Einheit sollten sich für Deprotonierungsreaktionen eignen (erhöhte Acidität durch α -Position zum Silicium) und durch Variation der Metalle einen Zugang zu neuartigen Ligandensystemen schaffen.^[3,4,49,50] Zudem ermöglicht die Deprotonierung eine anschließende weitere Funktionalisierung des Stickstoffs mit verschiedenen Elektrophilen. Als Deprotonierungsreagenzien wurden verschiedene Metallalkyle verwendet, die daraus resultierenden Metallderivate und deren Molekülstrukturen im Kristall werden im Folgenden vorgestellt.

Die Umsetzung des Alkoxyaminosilans **47** mit *n*Butyllithium in THF ergab dabei das dimere Lithiumderivat **61**.



Schema 4.7: Lithiierung des Alkoxyaminosilans **61** mit *n*Butyllithium in THF.

Das dimere Lithiumderivat **61** kristallisierte bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aus THF in Form farbloser Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.6 dargestellt, wobei die Protonen aus Übersichtsgründen nicht abgebildet wurden.

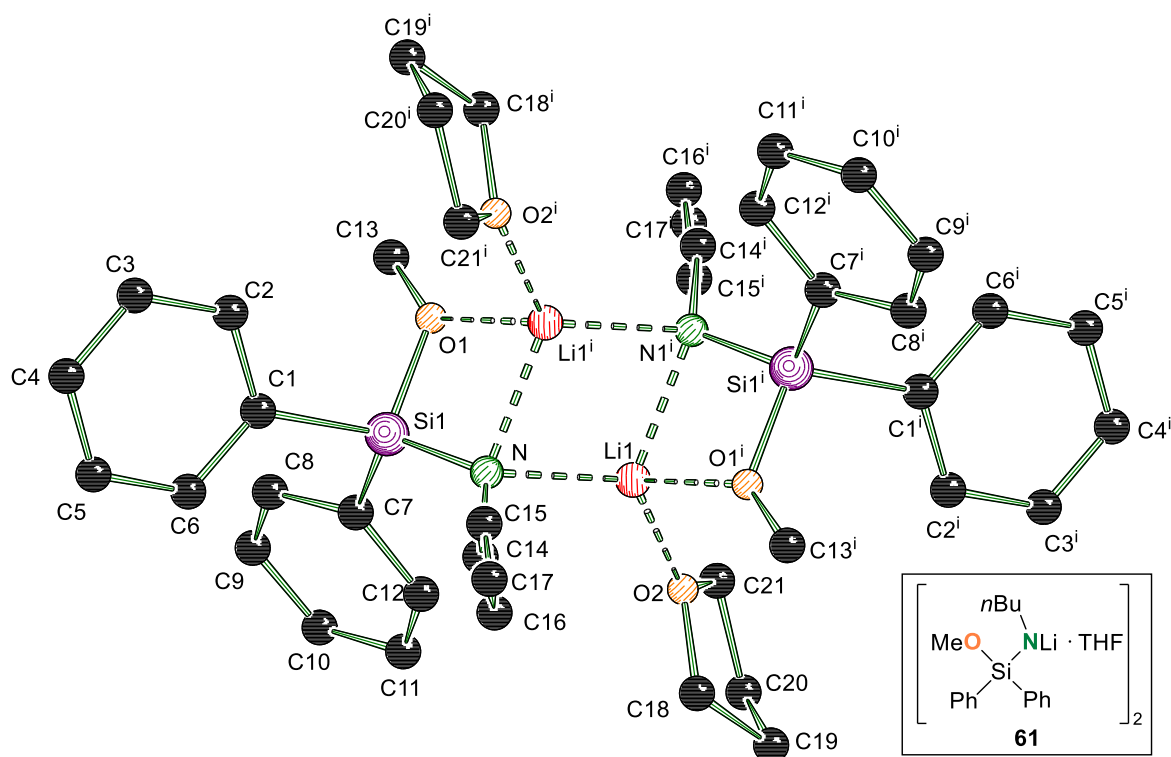


Abbildung 4.6: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Lithiumderivats **61** im Kristall. Die Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. Symmetrieoperationen $i = -x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–N1 1.6576(9), Si1–O1 1.6753(9), Si1–C1 1.8879(12), Si1–C7 1.8854(11), N1–Li1 2.011(2), N1–Li1ⁱ 2.080(2), O1–Li1ⁱ 2.066(2), O2–Li1 1.964(2), O1–Si1–N1 99.72(4), Si1–O1–Li1ⁱ 90.68(7), O1ⁱ–Li1–N1ⁱ 75.83(7), Si1–N1–Li1ⁱ 90.69(7), N1–Li1–N1ⁱ 106.32(9), Li1–N1–Li1ⁱ 73.68(9).

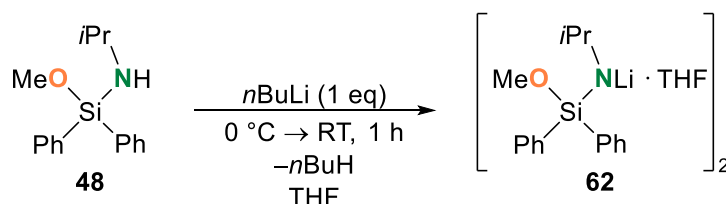
Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte der hier gezeigten dimeren Struktur. Das Lithiumzentrum wird vierfach koordiniert von einem THF Lösungsmittelmolekül, sowie dem Stickstoff und Sauerstoff des Silans, wobei die Stickstofffunktion im Dimer beide Lithiumzentren koordiniert. Daraus ergibt sich eine für diese Verbindungsklasse typische Leiterstruktur mit drei anellierten Vierringen, wie sie auch bereits VEITH *et al.* erhalten haben.^[3] Ebenfalls ist der Si–O-Abstand [1.6753(9) Å] mit denen von VEITH *et al.* erhaltenen Strukturen vergleichbar. Die Verkürzung der Si–N-Bindung [1.6576(9) Å] ist auf Grund der erhöhten Ladungsdichte am Stickstoff durch die Deprotonierung zu erwarten gewesen und steht im Einklang mit bereits bekannten vergleichbaren Strukturen.^[3,4,49,50] Bis heute wird über die bestimmenden Stabilisierungsfaktoren des α -Effekts des Siliciums diskutiert, wobei die zwei populärsten Modelle zum einen die p - π^* -Hyperkonjugation und zum anderen die Stabilisierung über Polarisierungseffekte sind. Die Stabilisierung durch p - π^* -Hyperkonjugation hätte eine Verlängerung einer Si–C-Bindung zur Folge, die hier mit Si–C1 1.8879(12) Å und Si–C7 1.8854(11) Å nicht festgestellt werden kann, was jedoch für

Silane dieser Art typisch ist. In Tabelle 4.4 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerungen für das Lithiumderivat **61** angegeben.

Tabelle 4.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des Lithiumderivats **61**.

Verbindung	61
Empirische Formel	C ₂₁ H ₃₀ LiNO ₂ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	363.49
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	10.4587(11)
<i>b</i> [Å]	10.4955(12)
<i>c</i> [Å]	11.1240(12)
α [°]	117.030(4)
β [°]	99.307(4)
γ [°]	97.052(4)
Zellvolumen [Å ³]	1046.3(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.154
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.126
F(000)	392.0
Kristallgröße [mm ³]	0.333 × 0.253 × 0.226
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.47 – 61.132
Indexbereiche	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	35915
Unabhängige Reflexe	6378 [<i>R</i> _{int} = 0.0282]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	6378/0/294
Goodness-of-fit an F ²	1.045
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0415, <i>wR</i> ₂ = 0.1101
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0491, <i>wR</i> ₂ = 0.1157
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.42/-0.39

Um sterische Einflüsse auf die Molekülstruktur im Kristall zu untersuchen, wurde der sterische Anspruch sukzessiv wie auch bereits in 4.1.3, erhöht. Die Umsetzung des Alkoxyaminosilans **48** mit *n*Butyllithium in THF ergab dabei das analoge dimere Lithiumderivat **62**.



Schema 4.8: Lithiierung des Alkoxyaminosilans **62** mit *n*Butyllithium in THF.

Das dimere Lithiumderivat **62** kristallisierte bei Raumtemperatur aus THF in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.7 dargestellt, wobei die Protonen aus Übersichtsgründen nicht abgebildet wurden.

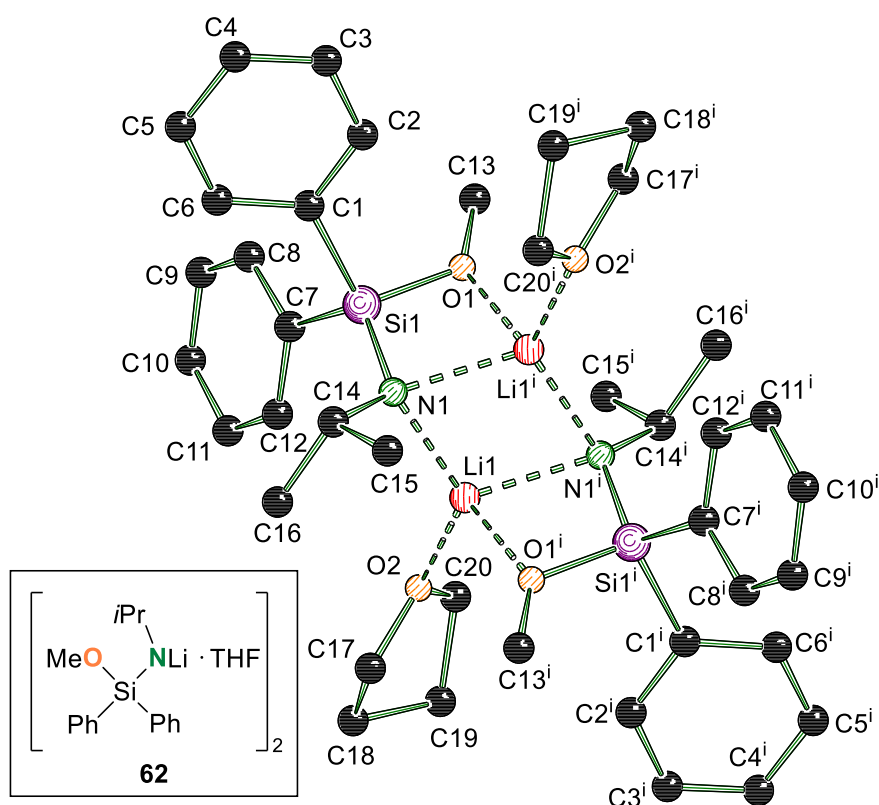


Abbildung 4.7: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Lithiumderivats **62** im Kristall. Die Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht angezeigt. Symmetrieeoperationen: $i = 1-x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–N1 1.663(2), Si1–O1 1.6791(16), Si1–C1 1.891(2), Si1–C7 1.897(2), N1–Li1 2.043(4), N1–Li1ⁱ 2.119(4), O1–Li1 2.082(4), O2–Li1 1.986(4), O1–Si1–N1 100.55(9), Si1–O1–Li1 91.49(13), O1ⁱ–Li1–N1ⁱ 75.46(16), Si1–N1–Li1 90.66(14), N1–Li1–N1ⁱ 106.87(18), Li1–N1–Li1ⁱ 73.13(18).

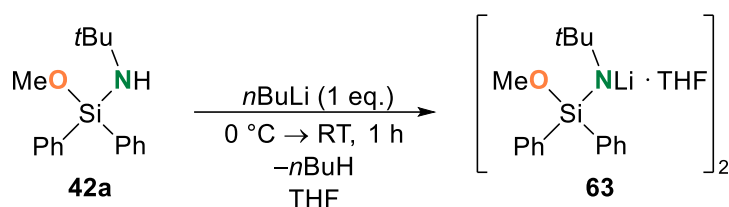
Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des hier gezeigten Dimers. Analog zu der Struktur von **61** ist das Lithiumzentrum durch ein THF-Lösungsmittelmolekül sowie den Stickstoff und Sauerstoff des Silans koordiniert. Das Stickstoffzentrum koordiniert abermals beide Lithiumzentren des Dimers, woraus sich eine Koordinationszahl von vier für das Lithiumkation ergibt. Sowohl die *iso*Propylgruppe als auch die Kohlenwasserstoffe des THF-Moleküls sind fehlgeordnet. Die für diese Verbindungsklasse typische Leiterstruktur mit drei anellierten Vierringen ist auch hier zu erkennen.^[3] Ebenfalls ist der Si–O-Abstand [1.6791(16) Å] mit denen von VEITH *et al.* erhaltenen Strukturen vergleichbar. Die Verkürzung der Si–N-Bindung [1.663(2) Å] ist auf Grund der erhöhten Ladungsdichte am Stickstoff durch die Deprotonierung auch hier zu erwarten gewesen und steht im Einklang mit bereits bekannten Strukturen.^[3,4,49,50] Eine Verlängerung einer Si–C-Bindung kann mit Si–C1 1.891(2) Å und Si–C7 1.897(2) Å nicht festgestellt werden, was jedoch für Silane dieser Art typisch ist. Der Übergang einer *n*Butylgruppe zu einer *iso*Propylgruppe hat also keinen ausschlaggebenden Einfluss auf die Strukturbildung. In Tabelle 4.5 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerungen für das Lithiumderivat **62** angegeben.

Tabelle 4.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des Lithiumderivats **62**.

Verbindung	62
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₇ LiNO ₂ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	349.46
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.6986(19)
<i>b</i> [Å]	14.798(3)
<i>c</i> [Å]	14.047(3)
α [°]	90
β [°]	101.728(8)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1973.9(6)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.176
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.131
F(000)	752.0
Kristallgröße [mm ³]	0.374 × 0.22 × 0.202
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.096 – 63.876

Indexbereiche	$-14 \leq h \leq 14,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	41003
Unabhängige Reflexe	6656 [$R_{\text{int}} = 0.0626,$ $R_{\text{sigma}} = 0453$]
Daten / Restraints / Parameter	6656/6/277
Goodness-of-fit an F^2	1.028
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0781,$ $wR_2 = 0.1771$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1102,$ $wR_2 = 0.2010$
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	1.28/−0.66

Um den räumlichen Anspruch am Stickstoff weiter zu erhöhen, wurde das (*tert*Butylamino)-methoxydiphenylsilan **42a** ebenfalls mit einem Äquivalent *n*Butyllithium umgesetzt. Dabei wurde das dimere Lithiumderivat **63** erhalten.



Schema 4.9: Lithierung des Alkoxyaminosilans **42a** mit *n*Butyllithium in THF.

Das dimere Lithiumderivat **63** kristallisierte bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ aus THF in Form farbloser Prismen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.8 dargestellt, wobei die Protonen aus Übersichtsgründen nicht abgebildet wurden.

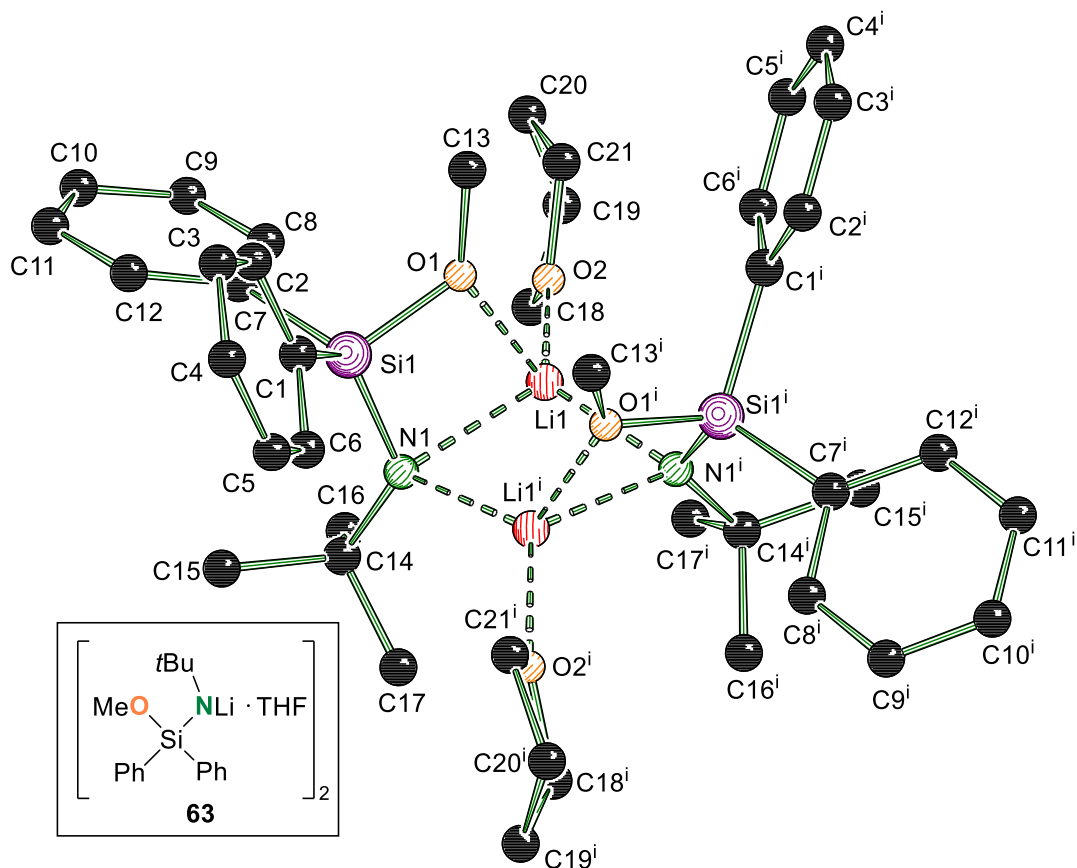


Abbildung 4.8: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Lithiumderivats **63** im Kristall. Die Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht angezeigt. Symmetrieoperationen: $i = 1-x, y, 0.5-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–N1 1.6682(5), Si1–O1 1.6784(5), Si1–C1 1.8902(6), Si1–C7 1.8925(6), N1–Li1 2.1755(13), N1–Li1ⁱ 2.0872(13), O1–Li1 2.0449(13), O2–Li1 2.1249(13), N1–C14 1.4686(7), O1–Si1–N1 99.70(2), Si1–N1–Li1 89.30(4), N1–Li1–O1 74.54(4), Li1–O1–Si1 93.58(4), Li1–N1–Li1ⁱ 74.51(5), N1–Li1–N1ⁱ 103.82(5).

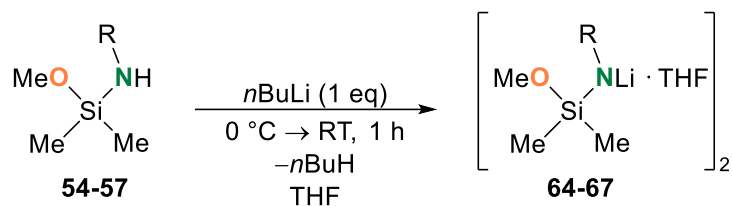
Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des hier gezeigten Dimers. Die Atomkonnektivität ist analog zu den beiden zuvor vorgestellten lithiierten Verbindungen **61** und **62**, auch sind die drei Vierringe wieder zu finden. Allerdings ändert sich das Strukturmotiv von einer Leiterstruktur (vgl. **61** und **62**) zu einer Wannenstruktur. Dabei stehen die beiden äußeren Ringe auf derselben Seite, vermutlich um so die Repulsion zwischen den Phenylringen und der *tert*Butylgruppe zu minimieren. Die Bindungslängen Si1–N1 [1.6682(5) Å], Si1–O1 [1.6784(5) Å], Si1–C1 [1.8902(6) Å], Si1–C7 [1.8925(6) Å] und N1–Li1ⁱ [2.0872(13) Å] sind allesamt vergleichbar mit den vorherigen Strukturen **61** und **62**. Nur der N1–Li1-Abstand ist mit 2.1755(13) Å deutlich länger, was auch der sterischen Überfrachtung zugesprochen werden kann, da sich sonst die beiden *tert*Butylgruppen räumlich zu nah kommen würden. Durch den sterisch anspruchsvollen organischen Rest am Amid kann demnach die Geometrie von einer Leiter- zu einer Wannenstruktur verändert

werden. In Tabelle 4.6 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerung für das Lithiumderivat **63** angegeben.

Tabelle 4.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des Lithiumderivats **63**.

Verbindung	63
Empirische Formel	C ₂₁ H ₃₀ LiNO ₂ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	363.49
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	24.8655(13)
b [Å]	10.9154(5)
c [Å]	19.2365(9)
α [°]	90
β [°]	126.491(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4197.5(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.150
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.125
F(000)	1568.0
Kristallgröße [mm ³]	0.632 × 0.349 × 0.218
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.252 – 82.396
Indexbereiche	-46 ≤ h ≤ 45, -20 ≤ k ≤ 19, -35 ≤ l ≤ 35
Gemessene Reflexe	60408
Unabhängige Reflexe	13924 [<i>R</i> _{int} = 0.0384]
Daten / Restraints / Parameter	13924/0/239
Goodness-of-fit an F ²	1.059
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0403, <i>wR</i> ₂ = 0.1041
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0581, <i>wR</i> ₂ = 0.1147
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.51/-0.29

In einem nächsten Schritt sollte der sterische Anspruch am Siliciumzentrum verringert werden und dessen Einfluss auf die Strukturbildung untersucht werden. Daher wurden die N,O-funktionalisierten Dimethylsilane **54-57** ebenfalls mit *n*Butyllithium versetzt.

Tabelle 4.7: Lithiierung der Alkoxyaminosilane **54-57** mit *n*Butyllithium in THF.

R	Edukt	Produkt
<i>n</i> Bu	54	64
<i>i</i> Pr	55	65
<i>t</i> Bu	56	66
(<i>S</i>)-Methylbenzyl	(<i>S</i>)- 57	(<i>S</i>)- 67

Allerdings konnten nur für Verbindung **65** Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Das dimere Lithiumderivat **65** kristallisierte bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in THF in Form gelblicher Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.9 dargestellt, wobei die Protonen aus Übersichtsgründen nicht abgebildet wurden.

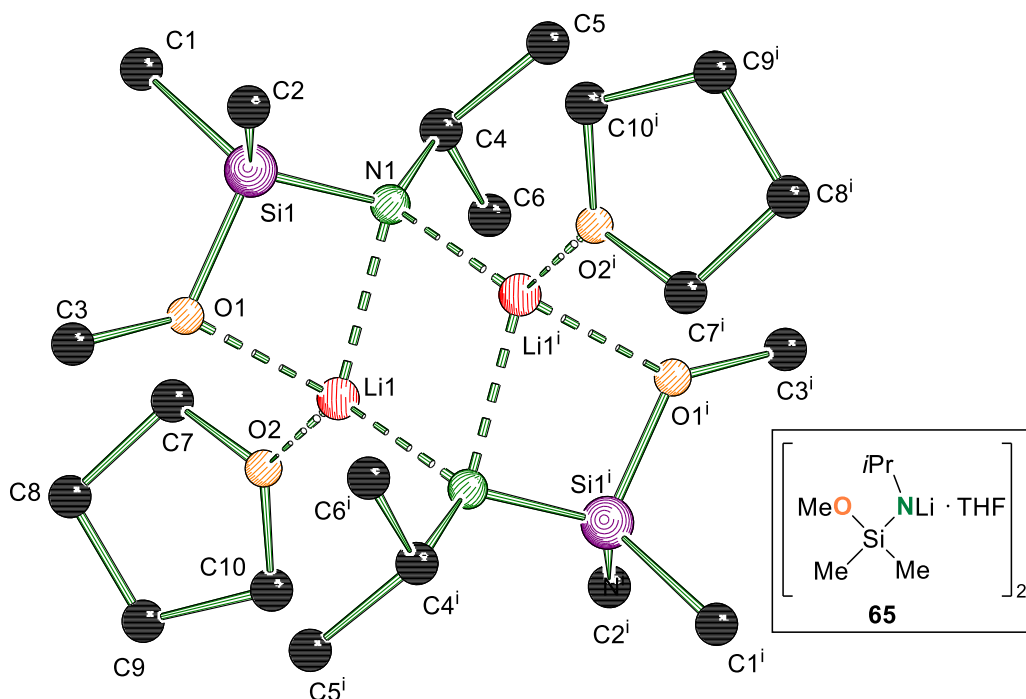


Abbildung 4.9: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Lithiumderivats **65** im Kristall. Die Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht angezeigt. Symmetrieeoperationen: $i = 0.5-x, 1.5-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6901(7), Si1–N1 1.6660(7), Si1–C1 1.8736(9), Si1–C2 1.8749(10), O1–Li1 2.0400(17), N1–Li1 2.1318(18), N1–Li1ⁱ 2.0257(18), O2–Li1 1.9767(18), O1–Si1–N1 101.29(3), Si1–O1–Li1 92.13(5), O1–Li1–N1 76.89(6), Li1–N1–Si1 89.63(5), Li1–N1–Li1ⁱ 75.35(7), N1–Li1–N1ⁱ 104.65(7).

Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte der in Abbildung 4.9 dargestellten Verbindung. Im Vergleich zum diphenylsubstituierten Lithiumderivat **62** kann das hier vorgestellte dimethylsubstituierte Lithiumderivat **65** als eine analoge Struktur beschrieben werden. Die drei Vierringe bilden abermals eine Leiterstruktur und auch alle Bindungslängen sind mit Verbindung **62** vergleichbar. Die Verringerung der Sterik am Siliciumzentrum führt also zu keiner Änderung des Strukturmotivs. Interessant wäre die strukturelle Untersuchung des lithiierten *tert*Butyl-substituierten Dimethylsilans **66**, da beim Übergang von *iso*Propyl zu *tert*Butyl eine Änderung des Motivs festgestellt werden konnte. Interessant wäre nun, ob bei Verringerung des sterischen Anspruchs am Silan wieder eine Leiterstruktur trotz des *tert*Butylrestes am Amin eingenommen werden kann. Jedoch war die Kristallisation nicht erfolgreich. In Tabelle 4.8 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerung für das Lithiumderivat **65** angegeben.

Tabelle 4.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des Lithiumderivats **65**.

Verbindung	65
Empirische Formel	C ₂₀ H ₄₈ Li ₂ N ₂ O ₄ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	450.66
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	15.8630(10)
b [Å]	10.9507(l)
c [Å]	16.8223(12)
α [°]	90
β [°]	109.654(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2752.0(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.088
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.153
F(000)	992.0
Kristallgröße [mm ³]	0.23 × 0.224 × 0.216
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.612 – 78.706
Indexbereiche	-26 ≤ h ≤ 27, -18 ≤ k ≤ 19, -28 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	53161
Unabhängige Reflexe	7723 [R _{int} = 0.0394]

Daten / Restraints / Parameter	7723/0/141
Goodness-of-fit an F^2	1.064
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0455,$ $wR_2 = 0.1106$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0656,$ $wR_2 = 0.1203$
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.72/-0.41

Für einen detaillierteren Einblick in die Deprotonierung von Alkoxyaminosilanen mittels Alkylolithium-Reagenzien wurden quantenchemische Berechnungen auf Grundlage der erhaltenen Strukturen aus den Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Für *n*Butyllithium wurde eine durch THF koordinierte, tetramere Aggregatstruktur angenommen, welche experimentell beobachtet werden konnte.^[78,84] Als Modellverbindung wurde das Aminoalkoxysilan **48** verwendet. Die erhaltenen relativen Energien sind in Abbildung 4.10 zusammengefasst.

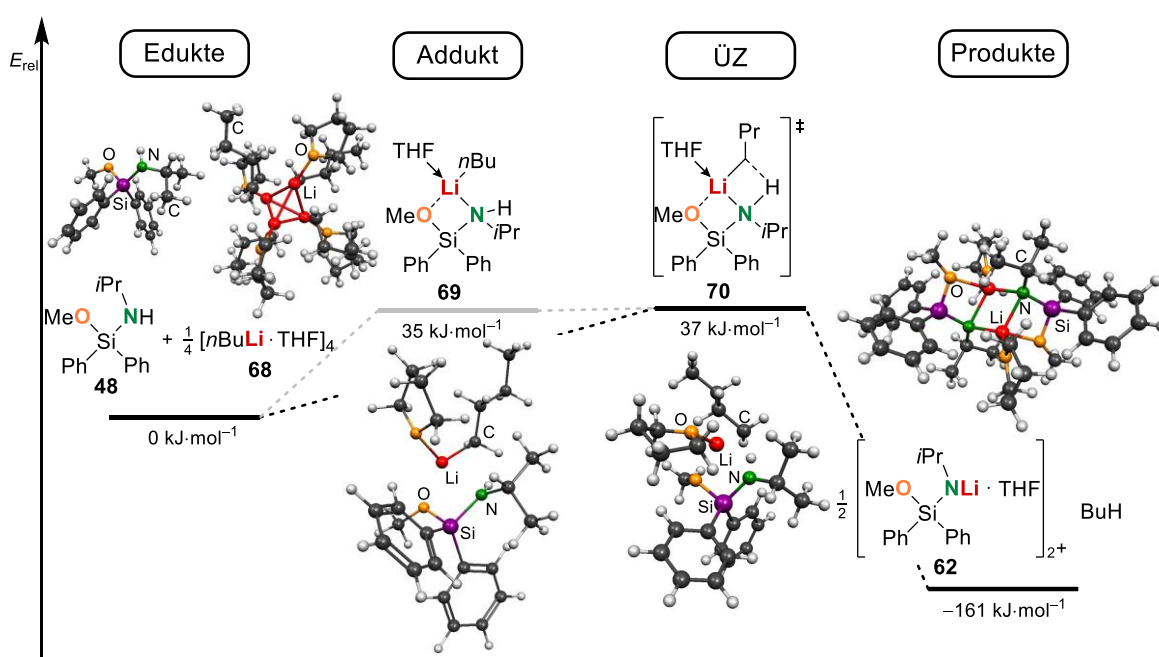


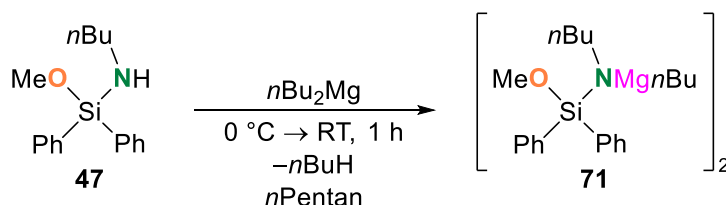
Abbildung 4.10: Gasphasenrechnung zur Deprotonierung des Aminoalkoxysilans **48** mit *n*Butyllithium. [M062X, 6-31+G(d)].^[85]

Zur besseren Vergleichbarkeit mit nachfolgenden Berechnungen zu anderen Metallen bei denen eine Vorkoordination des Metallalkyls angenommen wurde, wurde auch hier eine Adduktstruktur **69** modelliert, die eine Vorkoordination des Lithiumalkyls annimmt. Dieses Intermediat liegt jedoch 35 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ über den angenommenen Eduktstrukturen und nur 2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ unter dem berechneten Übergangszustand **70**. Demnach erscheint eine Vorkoordination des Lithiumalkyls als stationärer Punkt vor der Deprotonierung, wie sie bei

Magnesium- oder Aluminiumstrukturen angenommen werden kann, nicht plausibel. Im modellierten Übergangszustand **70** wird das Lithiumkation vierfach koordiniert durch den Butylrest, die beiden Donorzentren des Aminoalkoxysilans und ein THF-Molekül. Dadurch kommt es zu einer räumlichen Annäherung des zu abstrahierenden Protons der NH-Einheit, wodurch die Energiebarriere der Deprotonierung bei gerade einmal $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt. Die Bildung des experimentell beobachteten Dimers **62** ist mit $-161 \text{ kJ}\cdot\text{mol}$ deutlich exotherm. Die quantenchemischen Berechnungen stützen somit die experimentell erhaltenen Befunde.

4.1.4.2 Metallierung mit Dibutylmagnesium

Zur Untersuchung des Einflusses des Metalls auf die Struktur der deprotonierten Spezies, wurde Dibutylmagnesium zur Deprotonierung der synthetisierten Alkoxyaminosilane eingesetzt. Dabei wurde abermals der sterische Einfluss an der Aminofunktion variiert. Es gelang die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse zweier solcher metallierter Alkoxyaminosilane, die im Folgenden vorgestellt werden. Die Umsetzung des Aminoalkoxysilans **47** mit Dibutylmagnesium führte zu dem dimeren Magnesiumderivat **71**.



Schema 4.10: Metallierung des Aminoalkoxysilans **47** mit Dibutylmagnesium in *n*Pentan.

Das dimere Magnesiumderivat **71** kristallisierte bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ aus *n*Pentan in Form farbloser Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.11 dargestellt, wobei die Protonen aus Übersichtsgründen nicht abgebildet wurden.

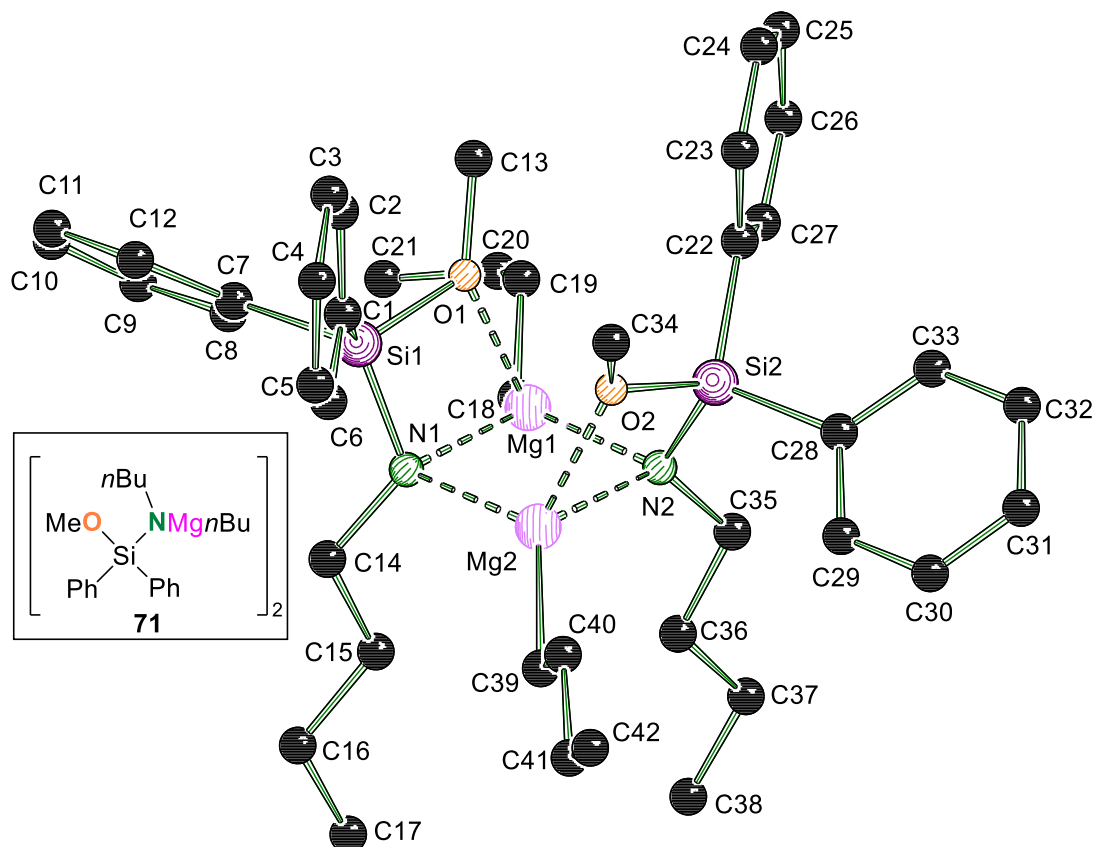


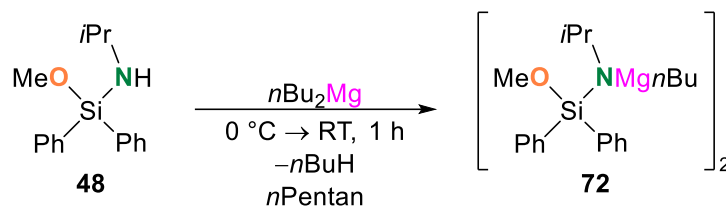
Abbildung 4.11: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Magnesiumderivats **71** im Kristall. Die Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht angezeigt.

Die asymmetrische Einheit beinhaltet das gesamte dargestellte Dimer. Auf Grund der unzureichenden Datenqualität ist lediglich die Diskussion der Atomkonnectivitäten sinnvoll. Es ist eine Wannenstruktur zu erkennen, wie sie auch schon beim sterisch anspruchsvollen Lithiumderivat **63** erhalten werden konnte. An Stelle des THFs in **63**, koordiniert in Verbindung **71** die verbleibende anionische *n*Butylgruppe, da es sich beim Magnesiumkation um ein Dikation handelt. Die Wannenstruktur wird auch in Verbindung **71** über drei anellierte Vierringe gebildet. Im Vergleich zum Lithiumderivat **61** mit einer Leiterstruktur sind die Atomkonnectivitäten gleich. Es ist also zum einen durch Erhöhung der Sterik und zum anderen durch Variation des Kations möglich Einfluss auf die Struktur zu nehmen. In Tabelle 4.9 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerung für das Magnesiumderivat **71** angegeben.

Tabelle 4.9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des Magnesiumderivats **71**.

Verbindung	71
Empirische Formel	C ₄₂ H ₆₂ Mg ₂ N ₂ O ₂ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	731.73
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	9.966(2)
<i>b</i> [Å]	14.107(3)
<i>c</i> [Å]	19.566(5)
α [°]	69.415(10)
β [°]	82.079(10)
γ [°]	86.084(10)
Zellvolumen [Å ³]	2549.9(10)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.953
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.124
F(000)	792.0
Kristallgröße [mm ³]	0.777 × 0.42 × 0.139
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.45 – 53.996
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	94081
Unabhängige Reflexe	11065 [<i>R</i> _{int} = 0.0858, <i>R</i> _{sigma} = 0.0497]
Daten / Restraints / Parameter	11065/12/534
Goodness-of-fit an F ²	1.039
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0638, <i>wR</i> ₂ = 0.1735
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0880, <i>wR</i> ₂ = 0.1904
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.62/-0.66

Da bereits eine Strukturänderung in Abhängigkeit der Sterik bei den Lithiumderivaten **61-67** festgestellt werden konnte, sollte auch für die Magnesiumderivate eine mögliche Strukturänderung durch Erhöhung des sterischen Anspruches untersucht werden. Dazu wurde das Aminoalkoxysilan **48** mit Dibutylmagnesium in *n*Pentan versetzt und die erhaltenen Kristalle anschließend röntgenstrukturanalytisch untersucht. Eine analoge Deprotonierung mit dem Aminoalkoxysilan **42a** führte leider nicht zu geeigneten Kristallen.



Schema 4.11: Metallierung des Aminoalkoxysilans **48** mit Dibutylmagnesium in *n*Pentan.

Das dimere Magnesiumderivat **72** kristallisierte bei -80 °C aus *n*Pentan in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.12 dargestellt, wobei die Protonen aus Übersichtsgründen nicht abgebildet wurden.

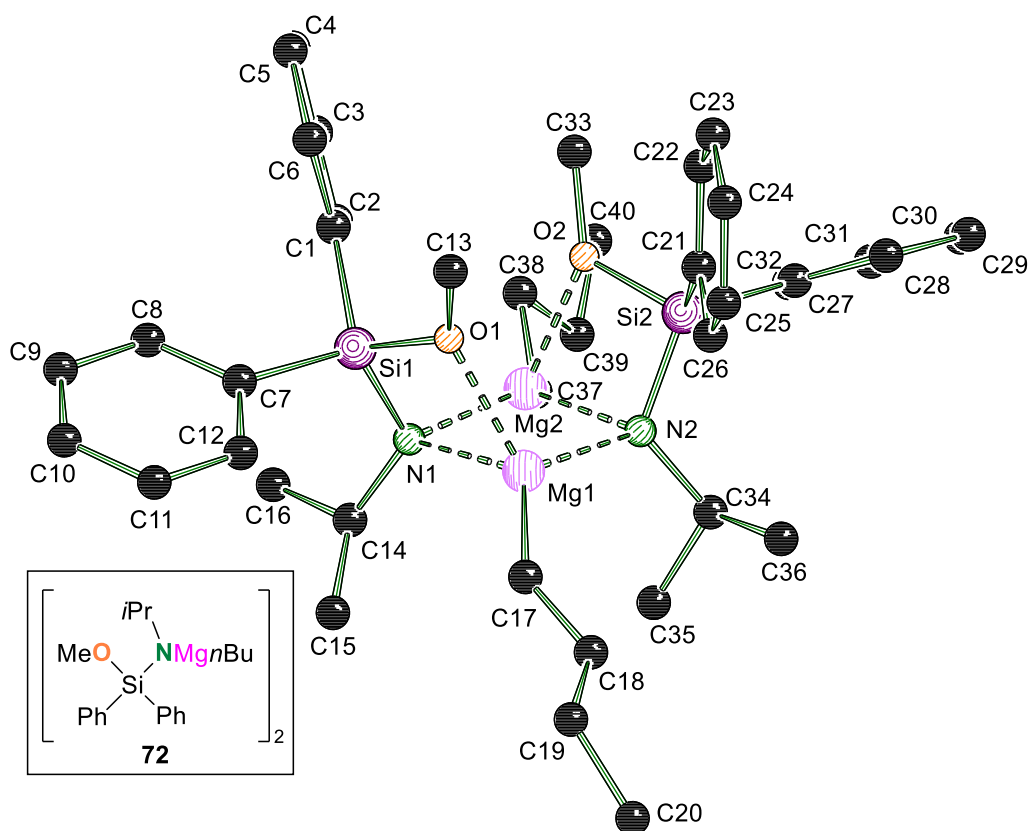


Abbildung 4.12: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Magnesiumderivats **72** im Kristall. Die Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht angezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–N1 1.6981(16), Si2–N2 1.6993(17), Si1–O1 1.6906(13), Si2–O2 1.6896(14), Si1–C1 1.866(2), Si1–C7 1.8666(19), Si2–C21 1.877(2), Si2–C27 1.8670(19), N1–Mg1 2.1733(16), N1–Mg2 2.1156(16), N2–Mg1 2.1100(16), N2–Mg2 2.1801(16), O1–Mg1 2.1183(14), O2–Mg2 2.1252(14), N2–C34 1.478(3), N1–C14 1.492(2), O1–Si1–N1 96.30(7), Si1–N1–Mg1 93.26(7), N1–Mg1–O1 72.04(6), Mg1–N1–Mg2 86.54(6), N1–Mg2–N2 93.15(6), Si1–N1–C14 119.43(12).

Die asymmetrische Einheit beinhaltet auf Grund einer Fehlordnung einer der *iso*Propylgruppen, welche die Symmetrie bricht, die gesamte in Abbildung 4.12 dargestellte dimere Verbindung. Auch im Magnesiumderivat **72** wird eine Wannenstruktur mit drei

anellierten Vierringen gebildet, wobei diese aus zwei Magnesiumkationen, zwei Aminomethoxysilanen und zwei Butylliganden aufgebaut wird. Im Vergleich zum Lithiumderivat **62** wird bei gleichbleibender Atomkonnektivität auch hier durch die Änderung des Metallkations das Strukturmotiv von einer Leiterstruktur (Li) zu einer Wannenstruktur (Mg) geändert. Alle Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit bereits literaturbekannten Magnesiumderivat-Strukturen von Aminosilanen von V. COLQUHOUN aus der eigenen Forschungsgruppe.^[44] In Tabelle 4.10 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerung für das Magnesiumderivat **72** angegeben.

Tabelle 4.10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen* des Magnesiumderivats **72**.

Verbindung	72
Empirische Formel	C ₄₀ H ₅₈ Mg ₂ N ₂ O ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	703.68
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	11.5715(15)
<i>b</i> [Å]	15.1856(18)
<i>c</i> [Å]	25.977(4)
α [°]	90
β [°]	90.089(5)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4564.7(10)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.024
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.136
F(000)	1520.0
Kristallgröße [mm ³]	0.386 × 0.352 × 0.142
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.126 – 56.758
Indexbereiche	-15 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 34
Gemessene Reflexe	11397
Unabhängige Reflexe	11397 [<i>R</i> _{int} = 0.0545, <i>R</i> _{sigma} = 0.0168]
Daten / Restraints / Parameter	11397/30/509
Goodness-of-fit an F ²	1.110
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0572, <i>wR</i> ₂ = 0.1524

R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0647,$ $wR_2 = 0.1568$
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.46/-0.43

* Zwillingsverfeinerung mit HKLF4-Daten [Matrix (1, 0, 0; 0, -1, 0; 0, 0, -1)].

Um auch für die Deprotonierung von Alkoxyaminosilanen mittels Dibutylmagnesium einen detaillierteren Einblick zu erhalten, wurde dieser Prozess durch quantenchemische Berechnungen auf Grundlage der erhaltenen Strukturen untersucht (Abbildung 4.13). Da die Molekülstruktur von Dibutylmagnesium im Kristall nicht bekannt ist, wurde als Eduktstruktur **73** ein Sauerstoff/Stickstoff-Magnesium-Addukt angenommen. Solche Addukte wurden bereits bei Silazanen mit Diethylzink von V. COLQUHOUN experimentell beobachtet.^[44] Die erhaltenen relativen Energien sind in Abbildung 4.13 zusammengefasst.

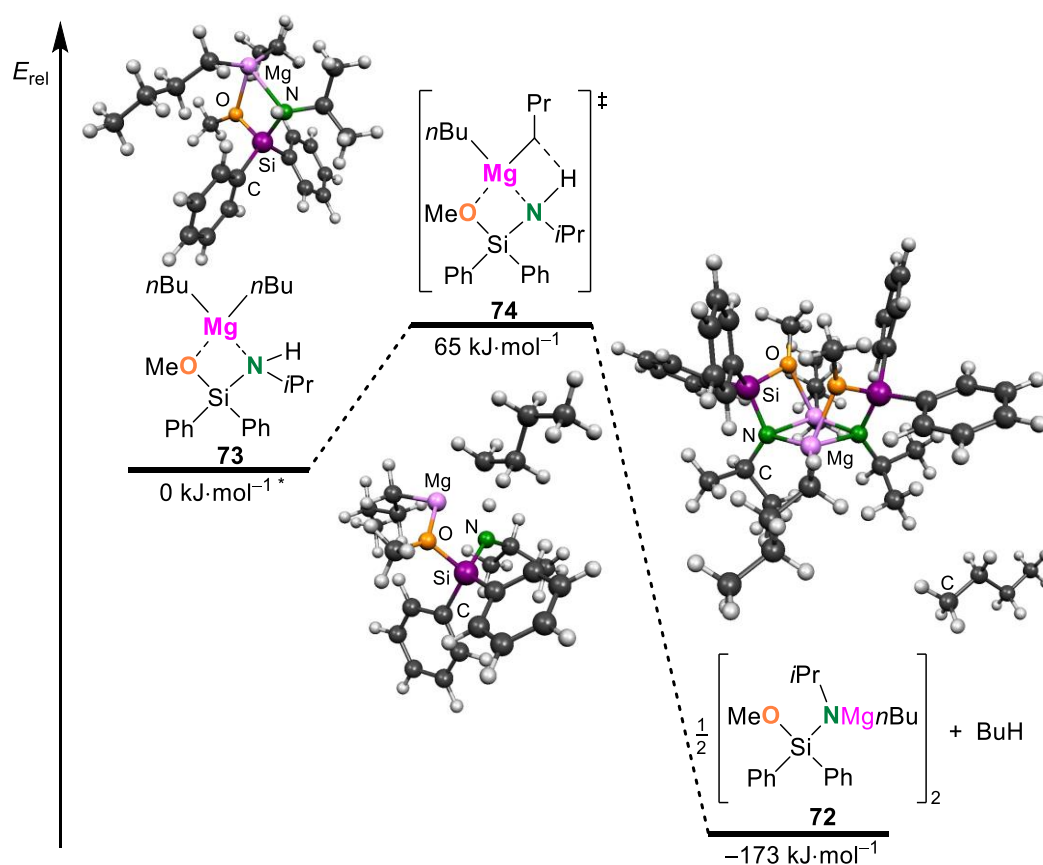


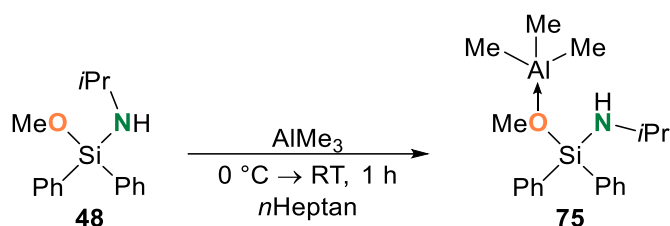
Abbildung 4.13: Gasphasenrechnung zur Deprotonierung des Aminoalkoxysilans **48** mit Dibutylmagnesium. [M062X, 6-31+G(d)] *Die angenommene Eduktstruktur **73** wies nach der Frequenzrechnung noch eine imaginäre Frequenz auf. Nach erneuter Frequenzrechnung mit kleineren Integrationschritten (ultrafine grid) erwies sich diese als numerisches Artefakt.^[85]

Dabei zeigt sich eine Energiebarriere von $65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Deprotonierung durch Dibutylmagnesium. Im Vergleich zur Energiebarriere von n Butyllithium mit $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt diese zwar höher, eine Deprotonierung bei milden Temperaturen ist dennoch zu erwarten.

Die berechnete Energiebarriere unter Annahme des Sauerstoff/Stickstoff-Magnesium-Adduktes stimmt somit mit den experimentellen Beobachtungen überein und stützt diese.

4.1.4.3 Metallierung mit Trimethylaluminium

Neben den bereits vorgestellten Aminoalkoxysilan-Metallderivaten, dargestellt mit *n*Butyllithium und Dibutylmagnesium, stellen auch Aluminiumalkyle wichtige und häufig verwendete metallorganische Basen dar. Daher sollten auch zu dieser Klasse Strukturuntersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Dazu wurde das Aminoalkoxysilan **48** mit Trimethylaluminium in Heptan umgesetzt.



Schema 4.12: Metallierung des Aminoalkoxysilans **48** mit Trimethylaluminium.

Es wurde jedoch nicht das erwartete Deprotonierungsprodukt erhalten, sondern ein durch die Methoxygruppe koordiniertes Trimethylaluminiumaddukt **75**. Dieses Addukt kristallisierte bei -80 °C in *n*Heptan in Form farbloser Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

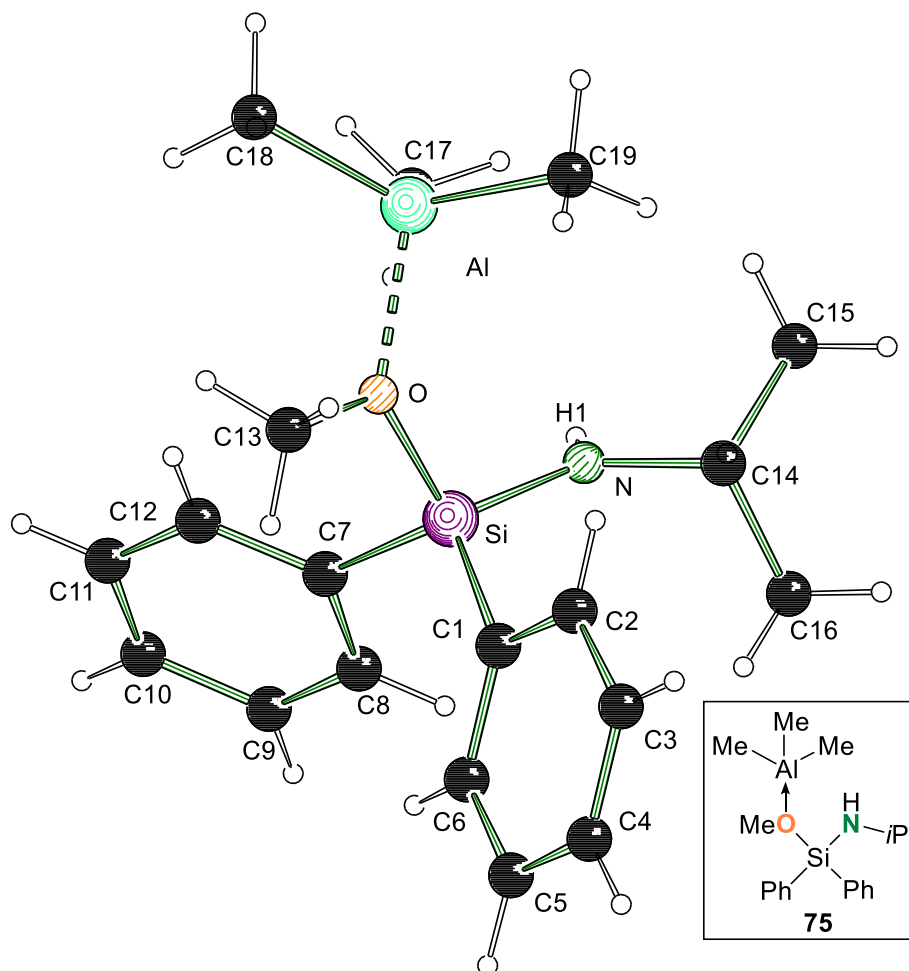


Abbildung 4.14: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aluminiumaddukts **75** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si–O 1.7118(3), Si–N 1.6840(3), Si–C1 1.8611(4), Si–C7 1.8558(4), O–Al 1.9607(3), Al–C17 1.9841(5), Al–C18 1.9744(6), Al–C19 1.9721(6), Si–N–H1 119.256(5), Si–N–C14 129.51(3), C14–N–H1 110.681(5).

Die Umsetzung des Aminoalkoxysilans **48** mit Trimethylaluminium führte unerwarteter Weise nicht zur Deprotonierung der Aminofunktion. Es bildete sich ein durch Sauerstoff koordiniertes Aluminiumaddukt, wobei der Stickstoff weiterhin protoniert vorliegt. Die Si–O-Bindung ist mit 1.71183(3) Å im Vergleich zum unmetallierten Aminoalkoxysilan **48** (Si–O-Bindungslänge: 1.6550[10] Å) deutlich länger. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Sauerstoff Elektronendichte auf das Aluminiumzentrum schiebt, wodurch die von einem hohen ionischen Anteil geprägte Si–O-Bindung geschwächt wird. Die restlichen Bindungslängen und –winkel sind vergleichbar mit der Molekülstruktur im Kristall des Edukts **48**. In Tabelle 4.11 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerungen für das Magnesiumderivat **75** angegeben.

Tabelle 4.11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen des Aluminiumaddukts **75**.

Verbindung	75
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₀ AlNOSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	343.51
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
a [Å]	10.0000(7)
b [Å]	11.0149(8)
c [Å]	11.1991(8)
α [°]	62.224(3)
β [°]	71.501(3)
γ [°]	89.418(3)
Zellvolumen [Å ³]	1021.00(13)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.117
Absorptionskoeffizient μ	0.162
F(000)	372.0
Kristallgröße [mm ³]	0.839 × 0.658 × 0.53
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.354 – 87.996
Indexbereiche	-19 ≤ h ≤ 19, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	171704
Unabhängige Reflexe	15942 [<i>R</i> _{int} = 0.0379, <i>R</i> _{sigma} = 0.0169]
Daten / Restraints / Parameter	15942/0/218
Goodness-of-fit an F ²	1.071
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0338, <i>wR</i> ₂ = 0.1053
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0381, <i>wR</i> ₂ = 0.1090
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.66/-0.44

Es stellt sich die Frage, warum Trimethylaluminium eine andere Reaktivität gegenüber Aminoalkoxysilanen aufweist und die NH-Einheit nicht deprotoniert, wie es beispielsweise bei *n*Butyllithium oder Dibutylmagnesium zu beobachten war. Um die beobachtete

Koordination des Aluminiumkations weiter zu untersuchen, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, welche in Abbildung 4.15 zusammengefasst sind.

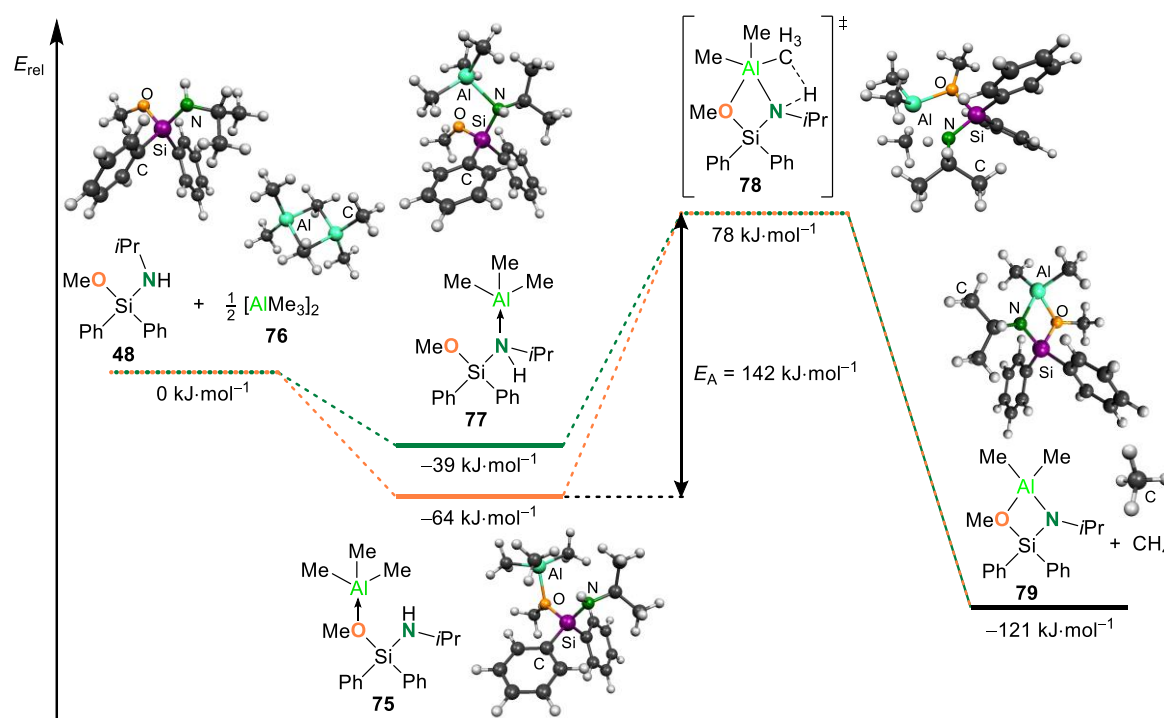


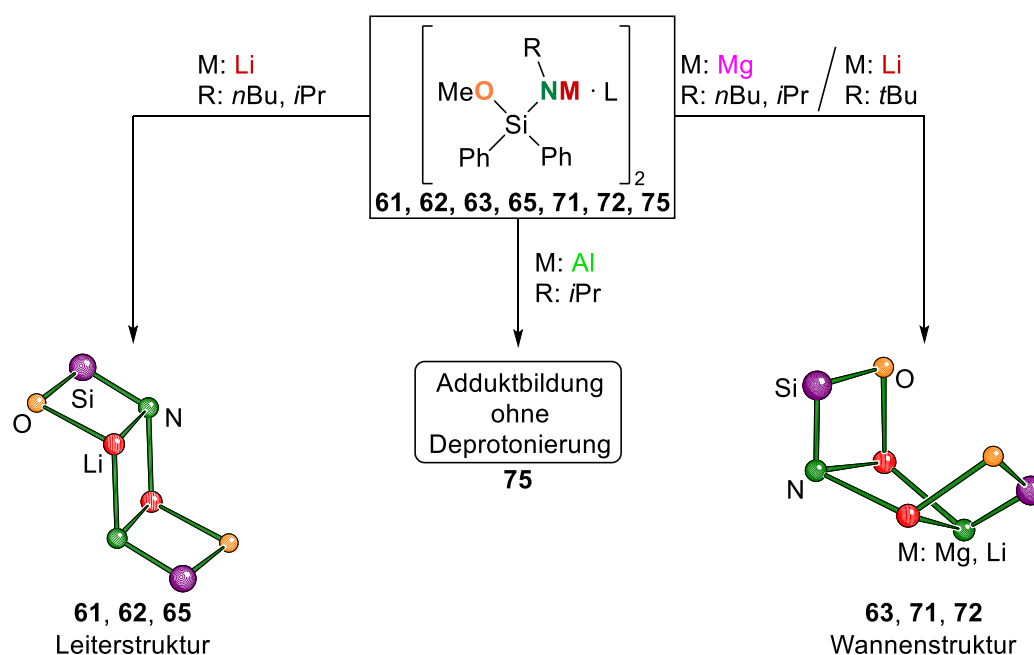
Abbildung 4.15: Gasphasenrechnung zur Deprotonierung des Aminoalkoxysilans **48** mit Trimethylaluminium. [M062X, 6-31+G(d)].^[85]

Zur Berechnung der Eduktstrukturen **48** und **76**, sowie die Koordination über Sauerstoff (**75**) wurden aus den Daten der Röntgenstrukturanalysen herangezogen.^[86] Die Strukturen **77**, **78** und **79** sind plausible Strukturvorschläge für die einzelnen Spezies. Es zeigt sich zum einen, dass die Koordination über Sauerstoff mit $-64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler gegenüber einer Koordination über Stickstoff mit $-39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist. Da Sauerstoff im Vergleich zu Stickstoff elektronegativer ist, geht Sauerstoff mit Aluminium eine stärkere koordinative Bindung ein und das experimentell bestimmte Aluminiumaddukt **75** wird gebildet. Ausgehend vom Aluminium-Sauerstoff-Addukt **75** besteht eine Energiebarriere von $142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zum zielführenden Übergangszustand **78**. Somit liegt diese im Vergleich zu den analogen Berechnungen mit *n*Butyllithium ($37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Dibutylmagnesium ($65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) am höchsten. Diese recht hohe Barriere könnte erklären, warum eine Deprotonierung der NH-Einheit des Aminoalkoxysilans bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden konnte. Die alternative Route über eine Aluminium-Stickstoff-Koordination (**77**) besitzt eine Energiebarriere von $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, hier wäre eine Deprotonierung des Stickstoffs bei Raumtemperatur denkbar, diese wird jedoch auf Grund der stabileren Aluminium-Sauerstoff-Koordination nicht eingegangen. Um die erwünschte Deprotonierung der NH-

Einheit und die berechnete Energiebarriere von $142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dennoch zu überwinden, wurde die kristalline Verbindung **75** bis zur Schmelze erhitzt, dabei konnte eine deutliche Gasbildung beobachtet werden. Eine anschließende Kristallisation oder Strukturaufklärung gelang jedoch nicht, da der erhaltene Feststoff nicht mehr in Lösung zu bringen war. Die beobachtete Gasentwicklung könnte jedoch für eine Methanbildung und einer damit einhergehenden Deprotonierung sprechen.

4.1.4.4 Fazit

Sowohl die Variation des Metalls, als auch der Substituenten am Stickstoffzentrum, erlauben eine Steuerung des erhaltenen Strukturmotivs im Kristall.



Schema 4.13: Zusammenfassung der erhaltenen Struktur motive in Abhängigkeit der Substituenten und des Metalls.

Sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten (*n*Bu, *i*Pr) am Stickstoffzentrum bilden eine Leiterstruktur bei der Koordination eines Lithiumkations. Durch Veränderung des Stickstoffsubstituenten zu einer *tert*Butylgruppe ändert sich das Strukturmotiv zu einer Wannstruktur. Wird ein Magnesiumdikation koordiniert, kann nur das Wannstrukturmotiv, unabhängig vom sterischen Anspruch, beobachtet werden, aber keine Leiterstruktur. Die Abschirmung des Metallkations in der Wannstruktur könnte zudem eine Erklärung für die beobachtete geringe Reaktivität von **63** gegenüber Elektrophilen sein (s. Kapitel 4.1.5). Der Einsatz von Trimethylaluminium hingegen führt lediglich zu einer Adduktbildung, bei der die Aminofunktion weiterhin protoniert vorliegt.

Die theoretischen Betrachtungen der unterschiedlichen eingesetzten Deprotonierungsreagenzien zeigen eine Erhöhung der Energiebarriere von *n*Butyllithium (+37 kJ·mol⁻¹) über Dibutylmagnesium (+65 kJ·mol⁻¹) zu Trimethylaluminium (+142 kJ·mol⁻¹).

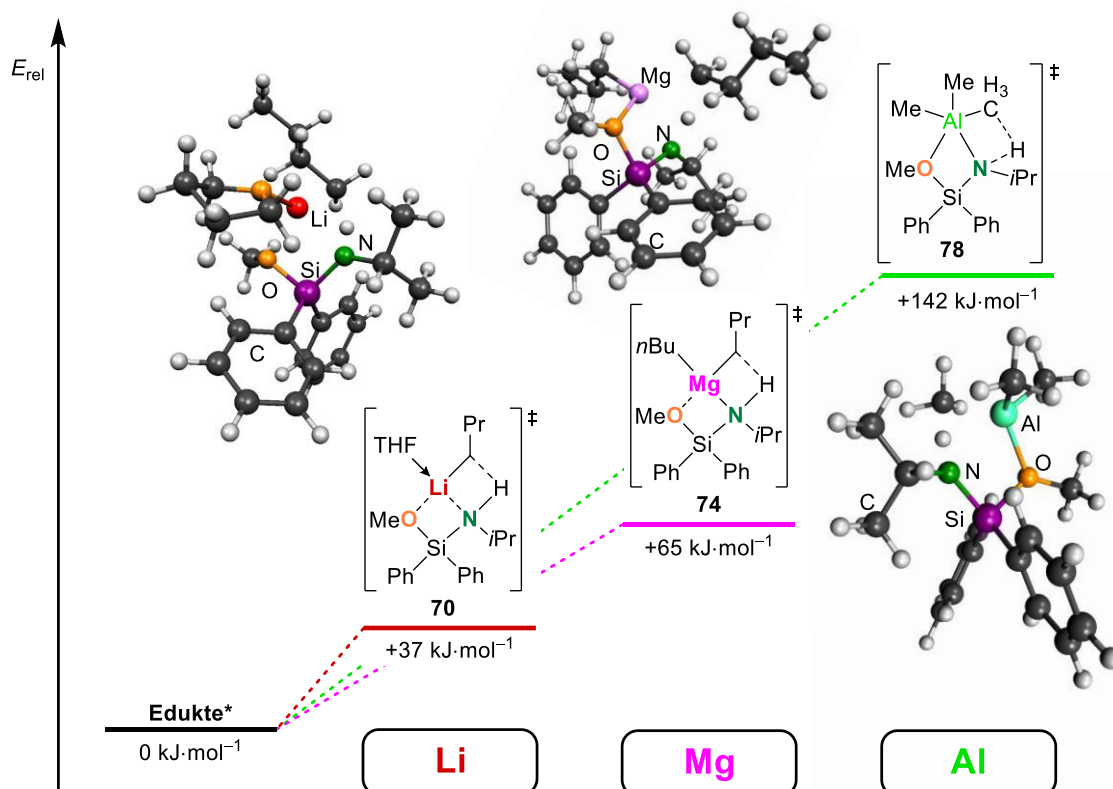


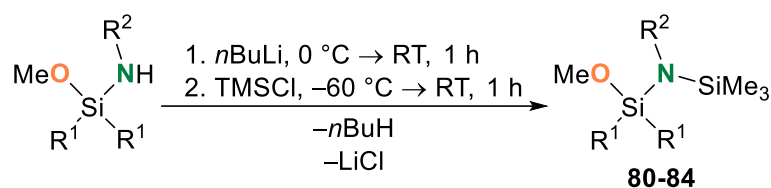
Abbildung 4.16: Berechnete Energiebarrieren für die Deprotonierung des Alkoxyaminosilans **48** in Abhängigkeit des Metallalkyls [M062X/6-31+G(d)].^[85] *Die verschiedenen Edukte unterscheiden sich untereinander in ihren Energien, zur besseren Vergleichbarkeit wurden jedoch alle Edukte als Nullpunkt für die einzelnen Übergangszustände gewählt.

Zudem liefern die erhaltenen relativen Energien eine plausible Erklärung für die beobachtete Adduktbildung mit Trimethylaluminium, während bei *n*Butyllithium und Dibutylmagnesium experimentell eine Deprotonierung beobachtet werden konnte. Metallspezifische Effekte beeinflussen maßgeblich sowohl die Kinetik, als auch die Thermodynamik der Deprotonierung eines Alkoxyaminosilans.

4.1.5 Reaktion der metallierten Alkoxyaminosilane mit Elektrophilen

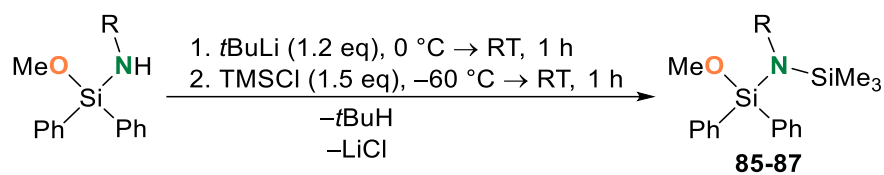
Da die bisher vorgestellten Verbindungen zum Großteil literaturunbekannt sind, sollten im Speziellen die metallierten Verbindungen dazu genutzt werden, weiteres Funktionalisierungspotential aufzuzeigen. Dafür wurden verschiedene metallierte Alkoxyaminosilane mit einer Reihe von Elektrophilen umgesetzt und dessen Reaktivität näher untersucht. In Tabelle 4.12 sind die Ergebnisse der Umsetzung mit Chlortrimethylsilan (**13**) als Elektrophil zusammengefasst.

Tabelle 4.12: Reaktion lithierter Alkoxyaminosilane mit Chlortrimethylsilan (**13**).



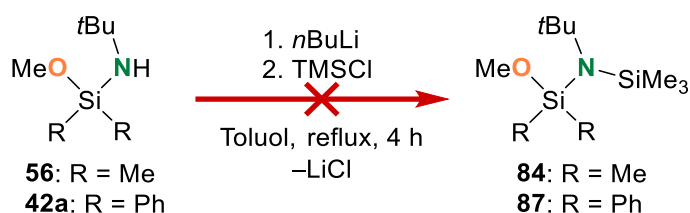
Edukt	Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute
47	80	Ph	<i>n</i> Bu	95%
54	81	Me	<i>n</i> Bu	51%
55	82	Me	<i>i</i> Pr	61%
(<i>S</i>)- 57	(<i>S</i>)- 83	Me	(<i>S</i>)-Methylbenzylamin	77%
56	84	Me	<i>t</i> Bu	-

Die in der Literatur bisher unbekannt Verbindungen **80-83** konnten mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten erstmalig synthetisiert werden. Auffällig war jedoch, dass sterisch anspruchsvollere Silane mit R¹= Ph und R²= *t*Bu oder *i*Pr gar keinen oder einen nur sehr geringen Umsatz zeigten und diese in einem Edukt/Produkt-Gemisch resultierten, welches nur sehr schwierig destillativ aufzutrennen war. Die Idee zur Lösung dieses Problems war es, dass diese Alkoxyaminosilane bereits sterisch sehr überfrachtet sind und somit ein sterisch anspruchsvolleres Lithiumalkyl als *n*Butyllithium als Deprotonierungsreagenz im Überschuss eingesetzt werden kann, ohne dabei die Konkurrenzsubstitution der Methoxygruppe durch das Lithiumalkyl zu befürchten. Daher wurde für die Synthese von **85**, (*S*)-**86** und **87** (Tabelle 4.13) *tert*Butyllithium in einem leichten Überschuss eingesetzt und anschließend mit ebenfalls im Überschuss eingesetztem Chlortrimethylsilan (**13**) abgefangen.

Tabelle 4.13: Reaktion sterisch anspruchsvoller lithierter Alkoxyaminosilane mit Chlortrimethylsilan (**13**).

Edukt	Produkt	R	Ausbeute
48	85	<i>i</i> Pr	91%
(<i>S</i>)- 42f	(<i>S</i>)- 86	(<i>S</i>)-Methylbenzylamin	84%
42a	87	<i>t</i> Bu	-

Das sterisch anspruchsvollste Disilazan **87** konnte nicht synthetisiert werden, da Verbindung **42a** keine Reaktivität mit Chlortrimethylsilan (**13**) zeigte. Dies gilt sowohl für das dimethyl-, als auch für das diphenylsubstituierte Alkoxyaminosilan (**56**, **42a**). Daher wird hier eine sterische Überfrachtung des Stickstoffs vermutet, wodurch die Reaktion kinetisch stark gehemmt wird. Zudem ist aus diesen Beobachtungen erkenntlich, dass die organischen Reste am Silicium wenig Einfluss auf die Reaktivität am Stickstoff besitzen. Außerdem zeigt sich ein deutlicher Trend für die Abnahme der Ausbeuten mit zunehmenden sterischen Anspruch am Stickstoff, was ebenfalls für eine kinetische Hemmung spricht. Um die *tert*Butyl-substituierten Verbindungen **84** und **87** dennoch darstellen zu können, wurde nach Zugabe von Chlortrimethylsilan (**13**) die Reaktionstemperatur auf 110 °C erhöht.

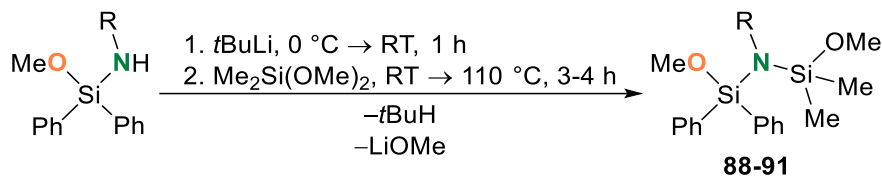
**Schema 4.14:** Syntheseversuch für die *tert*Butyl-substituierten Disilazane **84** und **87**.

Die Zielverbindungen **84** und **87** konnte jedoch dennoch nicht beobachtet oder detektiert werden. Die *tert*Butylgruppe am Stickstoffzentrum scheint eine weitere Funktionalisierung am Stickstoff kinetisch zu verhindern.

Neben Chlortrimethylsilan wurden außerdem noch Alkoxysilane als Elektrophile eingesetzt. Da sich Alkoxysilane in Alkoxyaminosilane überführen lassen, sollte ein lithiertes Alkoxyaminosilan auch mit einem Alkoxysilan zu dem entsprechenden Disilazan reagieren können. Interessant dabei ist, dass die eingesetzten lithierten Alkoxyaminosilane selbst

auch eine substituierbare Alkoxygruppe tragen und somit eine intermolekulare Reaktion mit einem zweiten Alkoxyaminosilan als Konkurrenzreaktion auftreten könnte.

Tabelle 4.14: Umsetzung lithierter Alkoxyaminosilane mit Dimethoxydimethylsilan (**53**).



Edukt	Produkt	R	Temperatur [°C]	Ausbeute
47	88	<i>n</i> Bu	RT	95%
48	89	<i>i</i> Pr	110	n.b.
(<i>S</i>)- 42f	(<i>S</i>)- 90	(<i>S</i>)-Methylbenzylamin	110	n.b.
42a	91	<i>t</i> Bu	110	-

Verbindung **47** zeigt bereits bei Raumtemperatur einen vollständigen Umsatz, während die Verbindungen **48** und (*S*)-**42f** erst bei einer erhöhten Reaktionstemperatur von 110 °C mit Dimethoxydimethylsilan (**53**) reagieren. Produkte aus der befürchteten intermolekularen Konkurrenzreaktion mit einem zweiten Alkoxyaminosilan, konnten nicht beobachtet werden. Das Gaschromatogramm aus der Synthese von **88** zeigt lediglich das Wunschprodukt und konnte mit einer Ausbeute von 95% isoliert werden, die befürchtete Konkurrenzreaktion wird demnach nicht eingegangen.

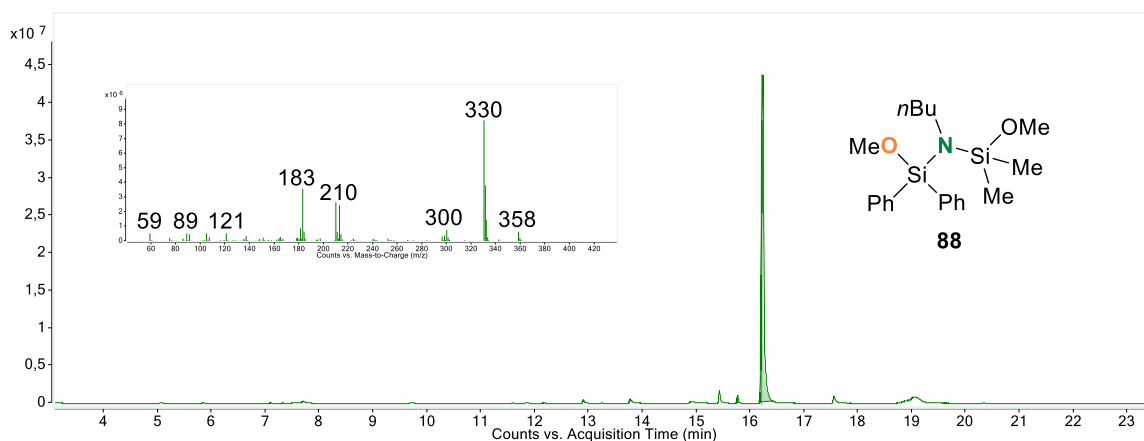
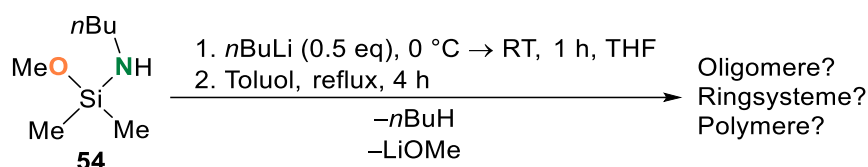


Abbildung 4.17: Gaschromatogramm aus der Reaktionslösung von **88**.

Verbindung **89** und (*S*)-**90** wurden nicht isoliert, sondern lediglich über GC/MS-Analyse detektiert und nachgewiesen, da es sich hierbei nur um orientierende Experimente handelte. Auffällig ist jedoch, dass auf Grund des höheren sterischen Anspruchs wieder eine erhöhte Reaktionstemperatur nötig ist, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen.

Für das *tert*Butyl-substituierte Alkoxyaminosilan **42a** konnte keine Umsetzung mit Dimethoxydimethylsilan (**53**) festgestellt werden. Dieses Erkenntnis stimmt mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen der Umsetzung mit Chlortrimethylsilan (**13**) überein und deutet abermals auf eine sterische Überfrachtung des Stickstoffzentrums durch die *tert*Butylgruppe hin.

Die Umsetzung eines lithiierten Alkoxyaminosilans mit einem Alkoxysilan verläuft demnach hoch selektiv, allerdings stellt sich die Frage, warum die lithiierten Edukte keine intermolekularen Reaktionen mit einem zweiten Molekül eingehen und dabei zum Beispiel Dimere, Oligomere, Ringsysteme oder Polymere bilden. Um diese Fragestellung näher zu untersuchen, wurde ein lithiiertes Aminoalkoxysilan ohne weiteres Elektrophil 4 Stunden in Toluol refluxiert. Als Modellverbindung wurde das Alkoxyaminosilan **54** auf Grund seiner niedrigen Molmasse gewählt, um mögliche oligomere Produktverbindungen über GC/MS-Analyse noch detektieren zu können.



Schema 4.15: Intermolekulare Reaktion des lithiierten Alkoxyaminosilans **54**.

Eine Analyse über GC/MS ergab einen vollständigen Verbrauch des Eduktsilans **54**, jedoch konnte kein entsprechendes Produkt detektiert werden. Die jeweiligen Chromatogramme sind in Abbildung 4.18 gezeigt.

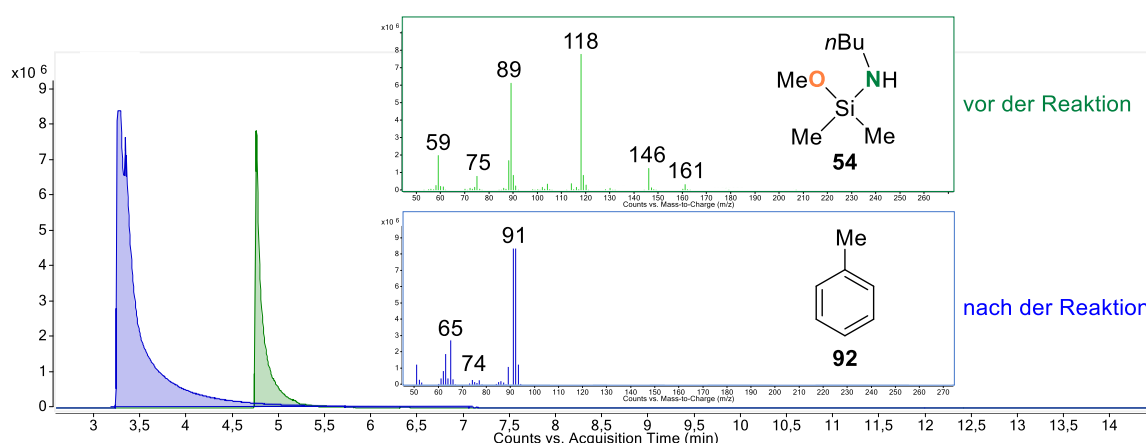


Abbildung 4.18: Gaschromatogramm des Edukts **54** vor der Reaktion (grün) und nach vierstündigem Erhitzen in Toluol (blau). Inklusive der jeweiligen Zerfallsspektren.

Nach vierstündigem Erhitzen in Toluol ist lediglich das Lösungsmittelsignal des Toluols detektierbar, das Signal des Aminoalkoxysilans **54** hingegen verschwindet. Dies lässt auf einen vollständigen Umsatz des Edukts **54** schließen. Zudem sind keine weiteren Signale zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass die Produkte nicht unzersetzt bis 290 °C in die Gasphase zu bringen sind. Dies kann eine erhöhte Hydrolyseempfindlichkeit oder ein zu hohes Molekulargewicht als Ursache haben. Bei den möglichen oligo- bzw. polymeren Produkten erscheint Letzteres als plausibel. Daher wurde im Anschluss das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und anschließend ein NMR-Spektrum aufgenommen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind bis zu acht Signale zu verschiedenen nicht äquivalenten Siliciumatomen erkennbar, dies lässt auf ein Produktgemisch verschiedener Oligo- und Polymeren schließen. Eine Strukturaufklärung anhand der NMR-Spektren war auf Grund der Komplexität des Gemisches jedoch nicht möglich.

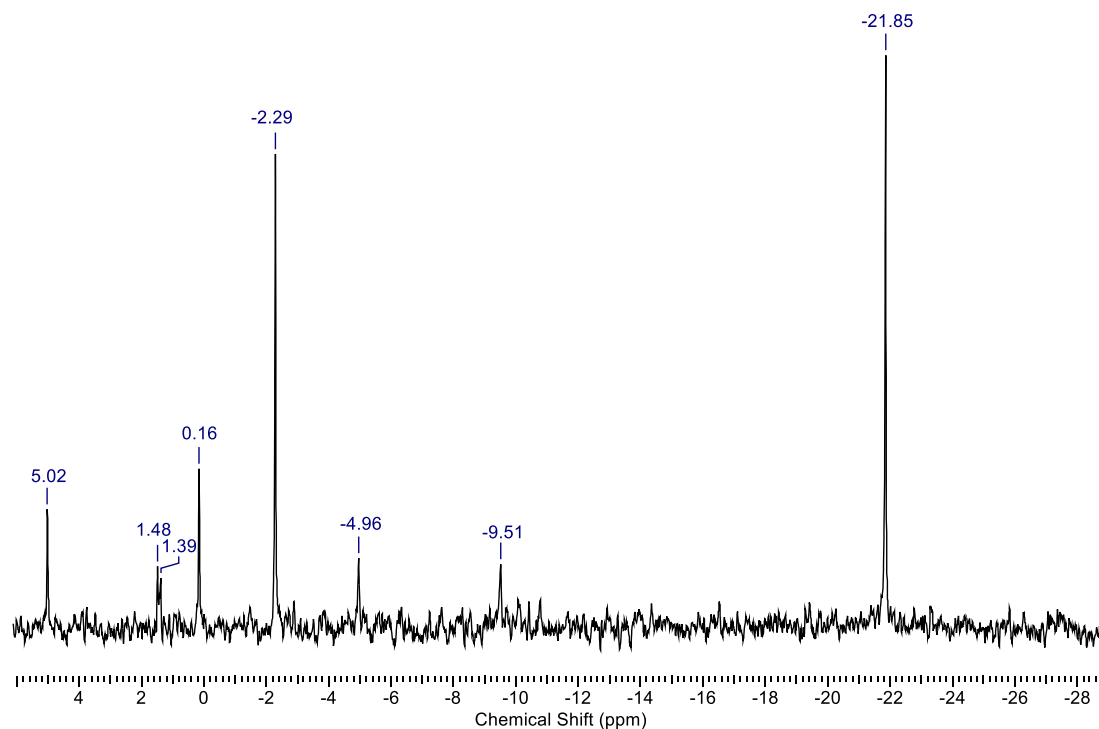
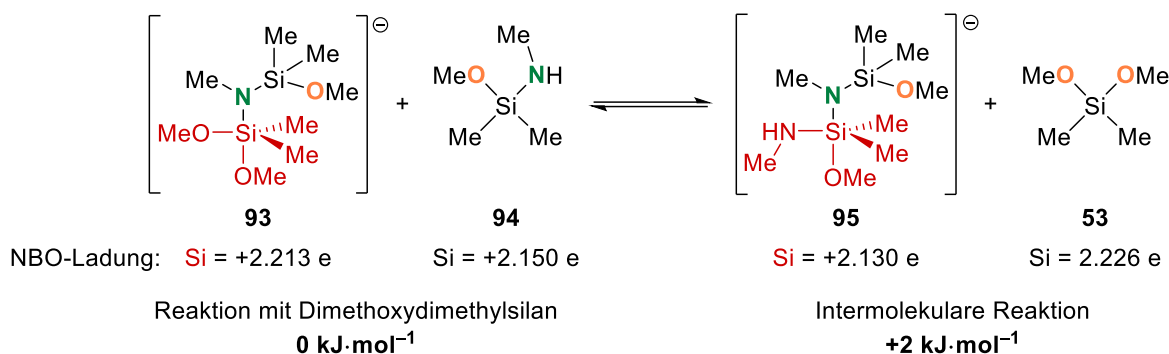


Abbildung 4.19: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, nach vierstündigem Refluxieren in Toluol.

Alle bis hier vorgestellten Ergebnisse stützen die Vermutung, dass eine intermolekulare Reaktion zwischen den lithiierten Alkoxyaminosilanen möglich ist, trotzdem wurden bei der Reaktion mit Dimethoxydimethylsilan (**53**) keine Nebenprodukte beobachtet. Um einen detaillierteren Einblick in die Konkurrenzsituation zu erhalten, wurde diese durch quantenchemische Berechnungen weiter untersucht. Substitutionsreaktionen an Silicium durchlaufen in der Regel einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Mechanismus, in dem pentavalente

Intermediate gebildet werden (s. Kapitel 2.1.3), daher wurde für die beiden Reaktionswege ein hypothetisches Gleichgewicht zwischen den plausiblen pentavalenten Intermediaten der beiden Reaktionswege aufgestellt.

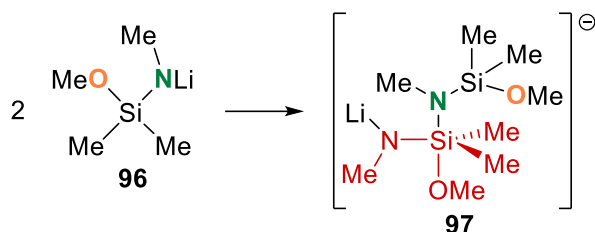


Schema 4.16: Gleichgewicht der hypothetischen pentavalenten Intermediate **93** und **95** der verschiedenen Reaktionspfade. [PCM-Rechnung mit THF Solvensmodell; M062X, 6-31+G(d)].^[85]

Aus thermodynamischer Sicht ergibt sich ein nicht signifikanter Energieunterschied von nur $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Eine NBO-Analyse der optimierten Strukturen zeigt jedoch, dass das Siliciumzentrum von Dimethoxydimethylsilan (**53**) eine Ladung von $+2.226 \text{ e}$ trägt und somit elektropositiver ist, als das Siliciumzentrum des Alkoxyaminosilans **94** mit einer Ladung von $+2.150 \text{ e}$. Demnach sollte ein nucleophiler Angriff bevorzugt am elektropositiveren Silicium von **53** stattfinden. Auch im pentavalenten Intermediat **93** ist das hypervalente Siliciumzentrum mit einer Ladung von $+2.213 \text{ e}$ elektropositiver, als das pentavalente Siliciumzentrum aus Intermediat **95** ($+2.130 \text{ e}$), was für ein stabileres Intermediat spricht. Daraus lässt sich schließen, dass bei einem eduktnahen Übergangszustand aus kinetischer Sicht die Reaktion mit Dimethoxydimethylsilan (**53**) bevorzugt stattfinden sollte.^[87] Dies steht im Einklang mit den beobachteten experimentellen Ergebnissen. Aus thermodynamischer Sicht, wird der energetische Vorteil von **93** gegenüber **95** vermutlich durch die schwächere Si–N-Bindung des Koppelprodukts **94**, im Vergleich zur Si–O-Bindung in Verbindung **53**, wieder ausgeglichen. Wichtig ist jedoch anzumerken, dass bei dieser Berechnung das Metall vernachlässigt werden musste, da ohne experimentelle Befunde keine eindeutige Struktur vorherzusagen ist. Metallspezifische Effekte könnten einen drastischen Einfluss auf die Thermodynamik haben und möglicherweise ebenfalls die hohe experimentell beobachtete Selektivität erklären.

Eine weitere Erklärung für die beobachtete hohe Selektivität lithierter Alkoxyaminosilane mit Dimethoxydimethylsilan gegenüber der intermolekularen Konkurrenzreaktion könnte sein, dass die intermolekulare Reaktion mit der lithierten Spezies nicht eingegangen werden kann. Unter der Annahme, dass bei der tiefen Lithierungstemperatur von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ die

Lithiierung des Alkoxyaminosilans vollständig verläuft, ohne dass bereits eine intermolekulare Reaktion mit nicht lithiiertem Alkoxyaminosilan stattfinden kann, müsste das aus der intermolekularen Reaktion resultierende pentavalente Intermediat zweifach negativ geladen sein, was wiederum eine instabile Spezies darstellen könnte und daher nicht eingegangen wird.

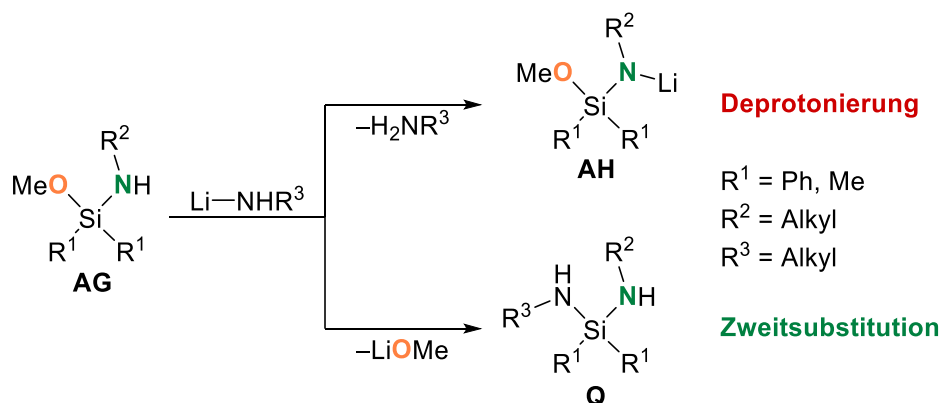


Schema 4.17: Mögliches Intermediat (97) bei der Reaktion zweier lithierter Alkoxyaminosilane (96).

Eine quantenchemische Betrachtung dieser Überlegung ist jedoch auf Grund der komplexen Strukturen ohne weitere experimentelle Befunde nicht sinnvoll.

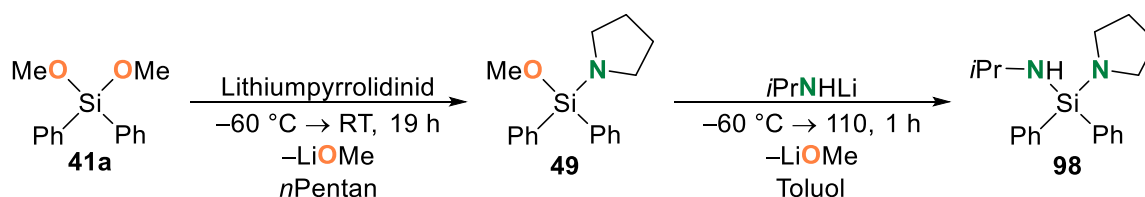
4.1.6 Synthese von Diaminosilanen ausgehend von Alkoxyasilanen

Aus quantenchemischen Berechnungen und den Nebenprodukten aus den Synthesen von 47 und 51, waren bereits einige Hinweise auf eine mögliche sukzessive mehrfache Substitution von siliciumgebundenen Alkoxygruppen durch Amide gegeben.^[55,58] Dabei ist der Energiegewinn der zweiten Substitution ($-49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) aus quantenchemischer Betrachtung etwas geringer gegenüber der ersten Substitution ($-55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[58] Allerdings resultierten die bisherigen Erkenntnisse entweder aus ungewollten Nebenprodukten oder rein theoretischen Berechnungen. Gezielte experimentelle Untersuchungen zu diesem Thema gab es bisher nicht. Diaminosilane mit zwei verschiedenen Aminofunktionen können zwar theoretisch über Dichlorsilane dargestellt werden, doch geht diese Synthese abermals einher mit einer hohen Abhängigkeit der Selektivität vom sterischen Anspruch der Substituenten, was eine kinetische Kontrolle obligatorisch macht. Der Alkoxy-Amin-Austausch erwies sich als eine hochselektive Alternative zur üblichen Darstellung über Chlorsilane. Daher sollte das Potential dieser Synthese weiter ausgeschöpft werden und eine sukzessive Mehrfachsubstitution untersucht werden. Doch auch bei der sukzessiven Mehrfachsubstitution mit primären Amiden besteht eine Konkurrenzsituation.



Schema 4.18: Gewünschte Substitution der Alkoxygruppe eines Alkoxyaminosilans (**AG**) durch ein Lithiumamid (unten). Unerwünschte Deprotonierung der vorhandenen Aminofunktion durch das Lithiumamid (oben).

Neben der Substitution einer weiteren Alkoxygruppe besteht die Möglichkeit die vorhandene Aminofunktion des Alkoxyaminosilans mit dem eingesetzten Lithiumamid zu deprotonieren. Daher war zunächst unklar, ob die eingesetzten Edukte die nötigen Reaktionsbedingungen zur zweiten Substitution überhaupt tolerieren. Um diese Konkurrenzreaktion zu umgehen, wurde zunächst Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) mit Lithiumpyrrolidinid umgesetzt.



Schema 4.19: Sukzessive Synthese des Diaminosilans **98**.

Das daraus resultierende Alkoxyaminosilan **49** besitzt kein Proton an der Aminofunktion und kann dadurch nicht deprotoniert werden. Da das *iso*Propylamid bei Raumtemperatur in *n*Pentan keine Reaktion mit dem Alkoxyaminosilan **49** zeigte, wurde für die zweite Substitution das Lösungsmittel gegen Toluol getauscht und die Reaktionstemperatur auf 110 °C erhöht. Nach einer Stunde unter Rückfluss, konnte Verbindung **98** erstmalig isoliert und charakterisiert werden.

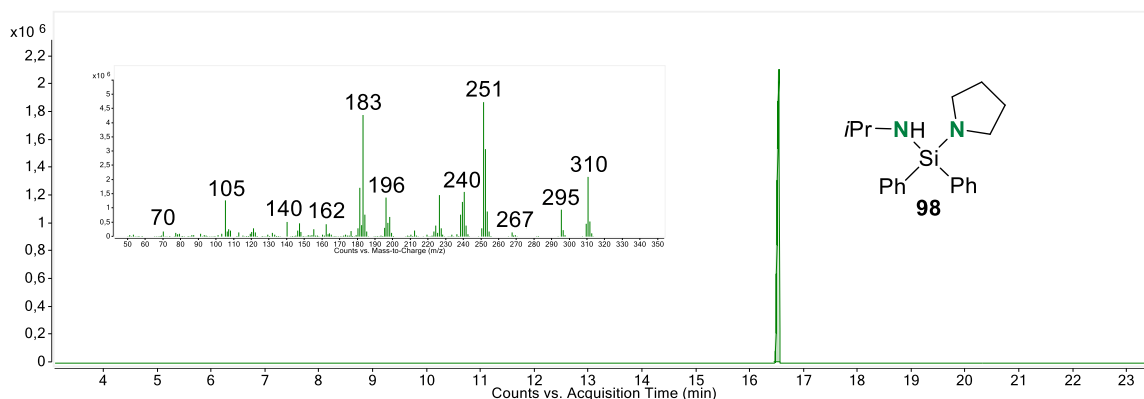


Abbildung 4.20: Gaschromatogramm inkl. Zerfallsspektrum aus der Reaktionslösung der Synthese von **98**.

Zudem konnten Kristalle erhalten werden, die sich für eine einkristallröntgenkristallographische Untersuchung eigneten. Diphenyl(isopropylamino)pyrrolidinosilan (**98**) kristallisierte bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus *n*Pentan in Form farbloser Plättchen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1.

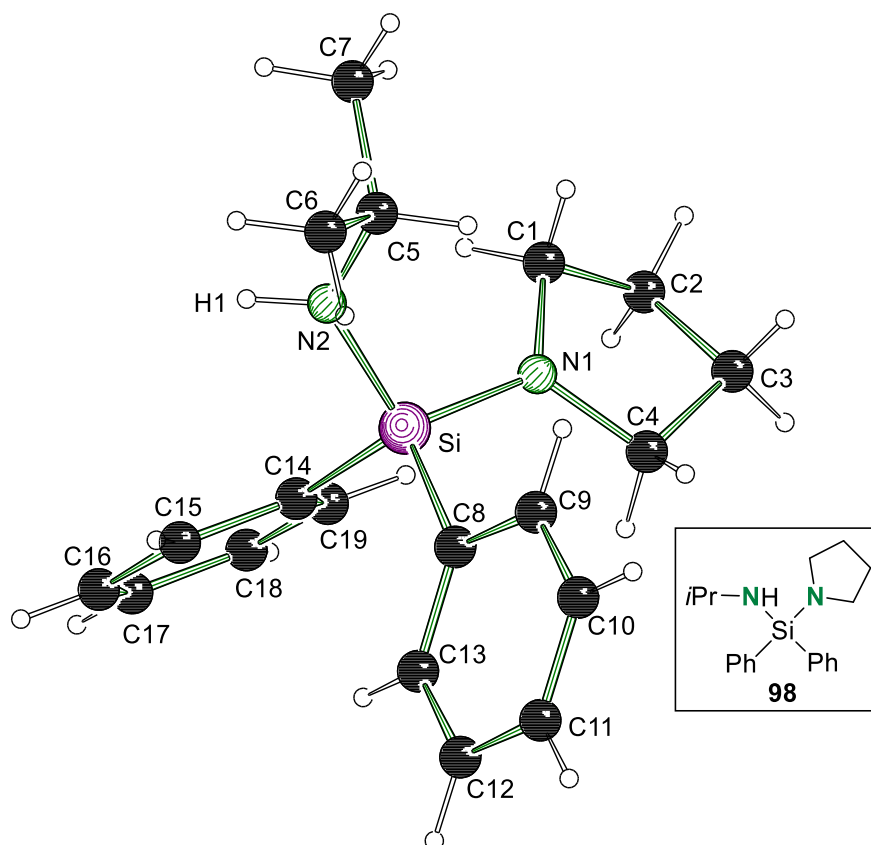


Abbildung 4.21: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Diaminosilans **98** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–N1 1.7078(6), Si1–N2 1.7143(6), Si1–C8 1.8826(6), Si1–C14 1.8775(6), N1–C1 1.4425(8), N2–C5 1.4652(8), Si1–N1–C1 123.69(4), Si1–N1–H1 121.774, C5–N1–H1 110.689, Si1–N2–C5 125.37(4), N1–Si1–C8 104.88(3), N2–Si1–C14 104.56(3), N1–Si1–N2 107.3(3), C8–Si1–C14 110.46(3).

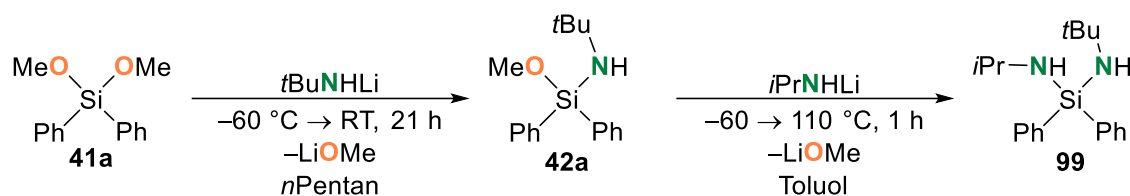
Sowohl der Si1–N1-Abstand mit 1.7078(6) Å, als auch der Si1–N2-Abstand mit 1.7143(6) Å sind kürzer als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von 1.93 Å, dies ist jedoch vergleichbar mit bereits bekannten Diaminosilan-Strukturen.^[88–91] Beide Stickstoffzentren weisen eine trigonal planare Geometrie auf, was auf Grund der sp²-Hybridisierung auch zu erwarten war. Auch die Si1–C8- (1.8826[6] Å) und Si1–C14-Bindungslängen (1.8775[6] Å) stimmen mit Strukturen aus der Literatur überein.^[88–91] In Tabelle 4.15 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und die Strukturverfeinerung zusammengefasst.

Tabelle 4.15: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen des Diaminosilans **98**.

Verbindung	98
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₆ N ₂ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	310.51
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
a [Å]	9.1045(9)
b [Å]	10.1866(10)
c [Å]	10.5721(10)
α [°]	114.560(3)
β [°]	90.452(3)
γ [°]	95.408(3)
Zellvolumen [Å ³]	886.62(15)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.163
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.132
F(000)	336.0
Kristallgröße [mm ³]	0.81 × 0.68 × 0.295
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.962 – 79.994
Indexbereiche	–16 ≤ h ≤ 16, –18 ≤ k ≤ 18, –19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	54333
Unabhängige Reflexe	10984 [<i>R</i> _{int} = 0.0371, [<i>R</i> _{sigma} = 0.0302]
Daten / Restraints / Parameter	10984/0/205
Goodness-of-fit an F ²	1.047
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.1092
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0508, <i>wR</i> ₂ = 0.1170
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.57/–0.38

Somit konnten die aus Vorarbeiten erhaltenen Hinweise auf eine mögliche sukzessive Substitution der Alkoxygruppen experimentell bestätigt werden. Außerdem wurde in der Synthese erstmalig der Alkoxy-Amin-Austausch in Toluol durchgeführt, wodurch überhaupt erst die nötige hohe Reaktionstemperatur von 110 °C erreicht werden konnte.

In weiterführenden Untersuchungen sollte erschlossen werden, ob auch eine sukzessive Substitution mit zwei verschiedenen primären Amiden möglich ist. Hier tritt potentiell die Deprotonierung der zuerst eingeführten Aminofunktion als Konkurrenzreaktion auf. Als Ausgangsverbindung diente Dimethoxydiphenylsilan (**41a**), welches mittels Alkoxy-Amin-Austausch zunächst in (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**42a**) überführt wurde und anschließend in Toluol bei 110 °C mit *iso*Propylamid umgesetzt wurde.



Schema 4.20: Synthese des Diaminosilans **99** ausgehend von Dimethoxydiphenylsilan **41a**.

Bereits nach einer Stunde unter Rückfluss konnte Verbindung **99** mit hoher Selektivität bei vollständigem Umsatz in Toluol dargestellt werden.

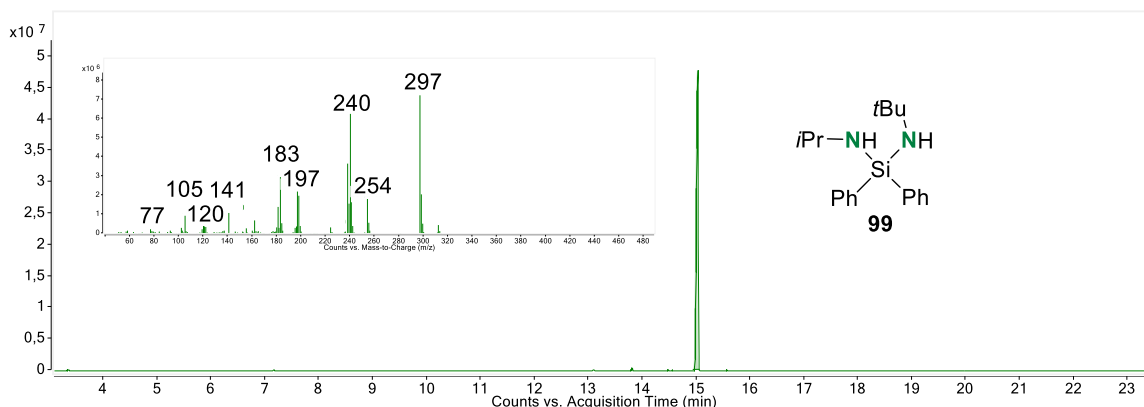


Abbildung 4.22: Gaschromatogramm inkl. Zerfallsspektrum aus der Reaktionslösung der Synthese von **99**.

Dadurch konnte Verbindung **99** erstmalig ausgehend von einem Dialkoxysilan dargestellt werden. Das Diaminosilan **99** ist bereits literaturbekannt und wurde erstmals von EICHHORN und NÖTH beschrieben.^[88] Es lässt sich auf Grund seiner sterisch anspruchsvollen Substituenten auch aus Dichlordiphenylsilan darstellen, der hier gezeigte Syntheseweg wurde jedoch bislang nicht vorgestellt. Außerdem konnte Verbindung **99** auch durch

Röntgenstrukturanalyse untersucht werden, die Molekülstruktur im Kristall wurde zwar durch EICHHORN und NÖTH bereits vorgestellt, im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch qualitativ bessere Daten erhalten werden, die im Folgenden vorgestellt werden.

Das Diaminosilan **99** kristallisierte bei -80 °C in *n*Pentan in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Protonen der Aminogruppen wurden frei verfeinert.

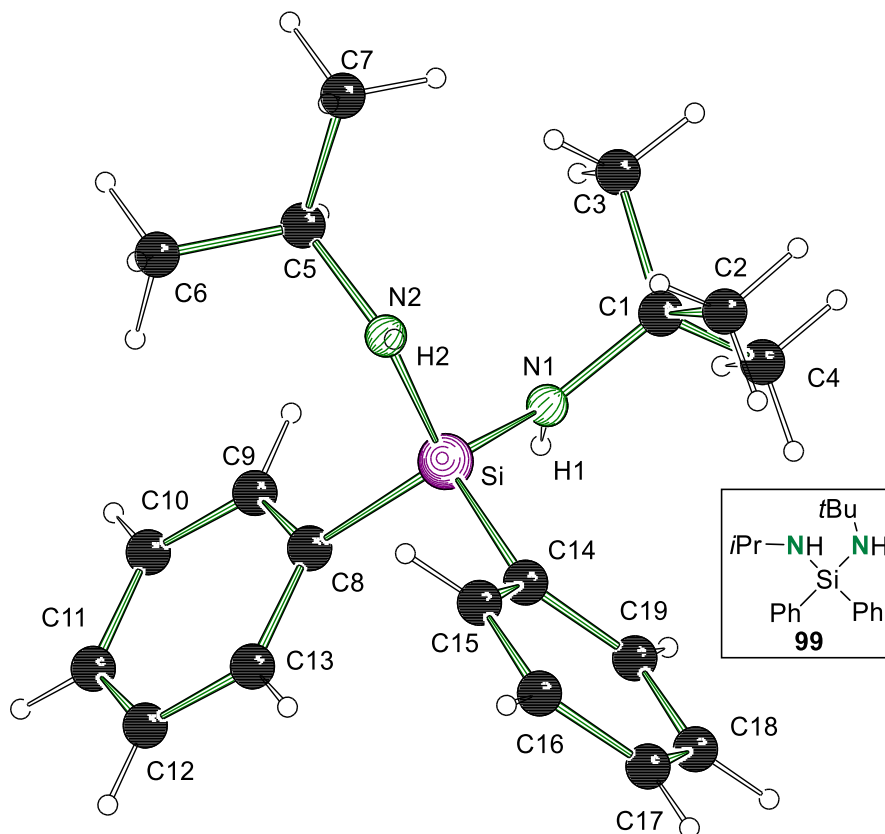


Abbildung 4.23: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Diaminosilans **99** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–N1 1.7135(8), Si1–N2 1.7095(8), Si1–C8 1.8850(9), Si1–C14 1.8804(8), N1–C1 1.4784(12), N2–C5 1.4687(12), Si1–N1–C1 131.60(6), Si1–N1–H1 116.15(113), C1–N1–H1 111.44(113), Si1–N2–C5 125.26(6), Si1–N2–H2 120.21(129), C5–N2–H2 114.08(128), N1–Si1–C8 103.50(4), N2–Si1–C14 114.11(4), N1–Si1–N2 113.10(4), C8–Si1–C14 109.54(4).

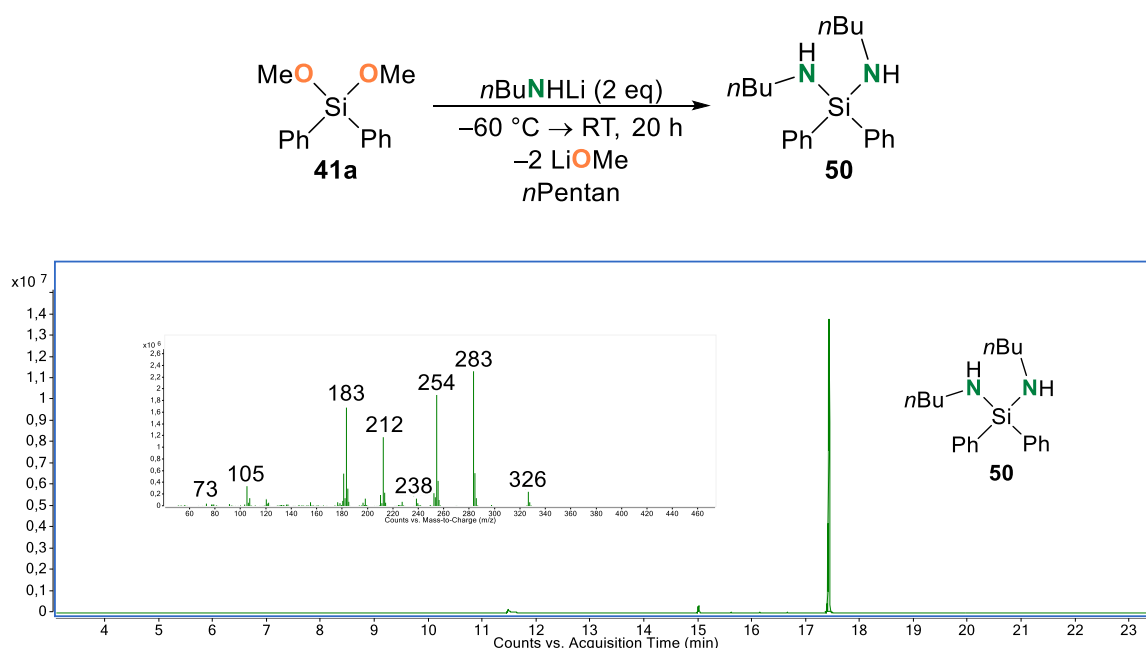
Die Bindungsabstände zwischen Si1–N1 (1.7135[8] Å) und Si1–N2 (1,7095[8] Å) sind zwar kürzer als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von 1.93 Å, sind jedoch vergleichbar mit bereits bekannten Diaminosilanen.^[88–91] Gleiches gilt für die Bindungsabstände zwischen Si1–C8 (1.8850[9] Å) und Si1–C14 (1.8804[8] Å).^[88–91] Beide Stickstoffzentren weisen mit einer Winkelsumme von 360 ° eine trigonal planare Geometrie auf, was für Diaminosilane üblich ist. Im Allgemeinen stimmt die erhaltene Struktur gut mit der von EICHHORN und NÖTH überein.

Ein Vergleich der in Tabelle 4.16 zusammengefassten wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerungen zeigt jedoch die höhere Datenqualität.

Tabelle 4.16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen des Diaminosilans **99**.

Verbindung	99	99 (NÖTH) ^[88]
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₈ N ₂ Si	C ₁₉ H ₂₈ N ₂ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	312.52	312.52
Temperatur [K]	100	193
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.3220(5)	10.3382(3)
<i>b</i> [Å]	18.1563(8)	18.2646(6)
<i>c</i> [Å]	10.5243(6)	10.5648(1)
α [°]	90	90
β [°]	110.111(2)	109.89(1)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1852.09(16)	1875.87(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.121	1.107
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.126	0.125
F(000)	680.0	680
Kristallgröße [mm ³]	0.53 × 0.27 × 0.2	0.1 × 0.15 × 0.15
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.764 – 69.998	4.66 – 58.5
Indexbereiche	-16 ≤ h ≤ 16, -29 ≤ k ≤ 29, -16 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	106174	10546
Unabhängige Reflexe	8141 [<i>R</i> _{int} = 0.0333, <i>R</i> _{sigma} = 0.162]	3244 [<i>R</i> _{int} = 0.0984, <i>R</i> _{sigma} = 0.0857]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	8141/0/212	3244/0/212
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.109	1.375
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0431, <i>wR</i> ₂ = 0.1184	<i>R</i> ₁ = 0.0988, <i>wR</i> ₂ = 0.1365
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0511, <i>wR</i> ₂ = 0.1234	<i>R</i> ₁ = 0.1575, <i>wR</i> ₂ = 0.1622
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.50/-0.28	0.28/-0.28

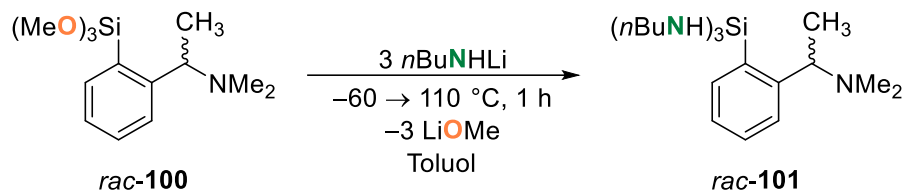
In einem nächsten Schritt sollte der sterische Anspruch der Aminofunktion verringert werden und zudem untersucht werden, ob beide Methoxygruppen in einem Schritt substituiert werden können. Erste Hinweise dazu wurden bereits durch das erhaltene Diaminosilan-Nebenprodukt aus der Synthese des Alkoxyaminosilans **47** erhalten (s. Kapitel 4.1.3). daher sollte die zweifache Substitution gezielt untersucht werden, indem Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) mit zwei Äquivalenten *n*Butylamid umgesetzt wurde. Auf Grund des geringen sterischen Anspruchs ist bei dieser Reaktion keine Reaktionstemperatur von 110 °C nötig, weshalb die Reaktion bei Raumtemperatur in *n*Pentan durchgeführt wurde.



Schema 4.21: Gaschromatogramm inklusive Zerfallsspektrum aus der Reaktionslösung der Synthese des Diaminosilans **50**.

Das erhaltene Gaschromatogramm (Schema 4.21) verrät, dass die Umsetzung von Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) mit zwei Äquivalenten *n*Butylamid, selektiv das Diaminosilan **50** bildet. Dieses konnte zwar bereits von STEFFEN aus der entsprechenden Dichlorsilan-Vorstufe erhalten werden,^[92] jedoch war dazu eine Reaktionszeit von 30 h in siedendem THF und der Zusatz von Triethylamin, zum Ausfällen der entstehenden Salzsäure, nötig. Der Alkoxy-Amin-Austausch stellt eine einfach zu handhabende Alternative ohne Additiv dar.

Um die Ergebnisse dieser einstufigen Zweifachsubstitution weiterzuführen, wurde das Trialkoxysilan *rac-100* mit drei Äquivalenten *n*Butylamid zum entsprechenden Triaminosilan *rac-101* umgesetzt.

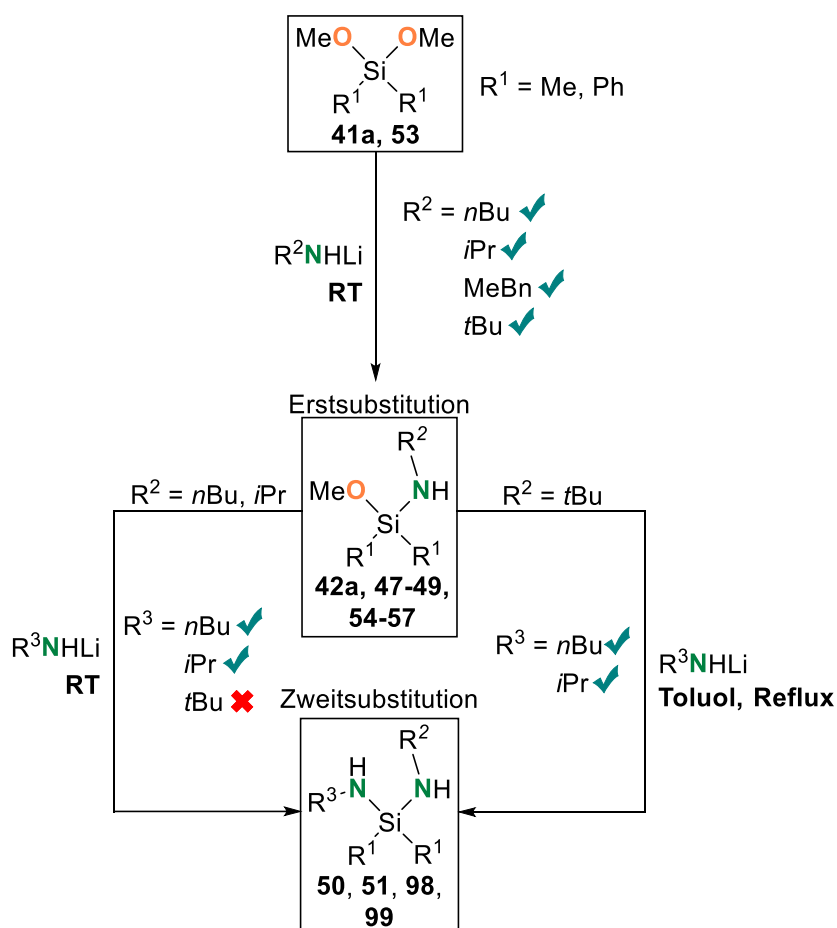


Schema 4.22: Einstufen-Synthese des Triaminosilans *rac-101* ausgehend vom Trialkoxysilan *rac-100*.

Das Triaminosilan *rac-101* erwies sich als so hydrolyselabil, dass es über GC/MS-Analytik nicht detektiert werden konnte. Durch Aufreinigung mittels Destillation war es jedoch möglich, *rac-101* zu isolieren und über NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Der Alkoxy-Amin-Austausch erlaubt also eine Steuerung des Substitutionsgrades über die Einstellung der Stöchiometrie und Reaktionstemperatur, wodurch bis zu drei Alkoxygruppen in einem Schritt durch Amide substituiert werden können.

4.1.6.1 Fazit

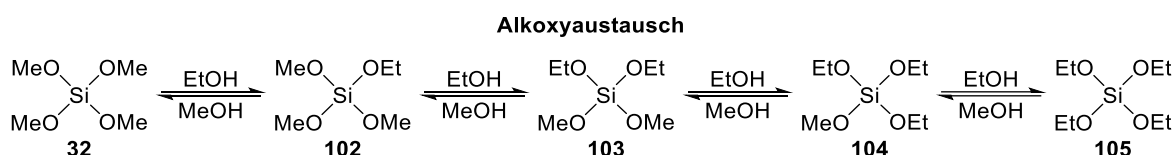
Der Alkoxy-Amin-Austausch erweitert die Transformationsmöglichkeiten von Siliciumbausteinen in effektiver Weise. Die Substitution einer Alkoxygruppe durch ein Amid verläuft bei äquimolaren Mengen unabhängig von sterischen Effekten selektiv. Bei einem Überschuss an Amid reagieren sterisch weniger anspruchsvolle Amide R^2NHLi (R : nBu , iPr) direkt zum entsprechenden Diaminosilan. Bei *tert*Butylamid geschieht dies nicht. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol kann ein zweiter Alkoxy-Amin-Austausch auch bei sterisch anspruchsvollen Substituenten durchgeführt werden. Die Steuerbarkeit des Substitutionsgrades über die Stöchiometrie erlaubt es, sukzessiv verschiedene Aminofunktionen einzuführen und macht diese Syntheseroute zu einer effektiven Alternative zur üblichen Syntheseroute über Chlorsilane.



Schema 4.23: Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse zur einfachen und zweifachen Substitution siliciumgebundener Alkoxygruppen.

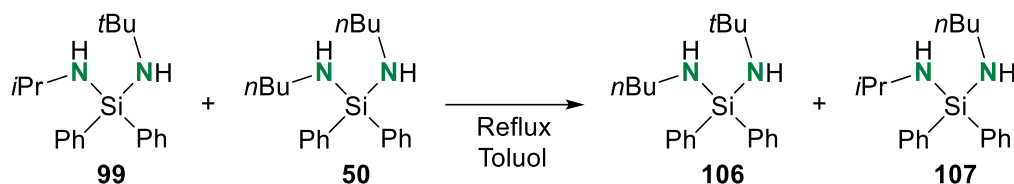
4.1.7 Stabilität der Aminosilane

Siliciumgebundene Alkoxygruppen neigen zu Austauschreaktionen in Anwesenheit eines Alkohols zu diversen Gemischen verschiedener Alkoxysilane. Tetramethoxysilan **32** steht beispielsweise in Anwesenheit von Ethanol in einem Gleichgewicht zu allen verschiedenen möglichen Methoxyethoxysilanen (**102-105**).^[93]



Schema 4.24: Gleichgewicht zwischen verschiedenen Alkoxysilanen durch Alkoxyaustausch.^[93]

PASSARELLI *et al.* konnten zudem ebenfalls Ligandenaustauschprozesse bei chloresubstituierten Aminosilanen beobachten.^[94] Daher liegt die Vermutung nahe, dass Amino- oder Alkoxyaminosilane sich ähnlich verhalten könnten. Dagegen spricht jedoch, dass nach der thermischen Aufreinigung der synthetisierten Alkoxyaminosilane aus Kapitel 4.1.6 mittels Destillation keine Austauschprodukte beobachtet werden konnten. Um diesen möglichen Austauschprozess experimentell zu untersuchen wurden die Diaminosilane **50** und **99** zusammengegeben, erhitzt und die Reaktionslösung anschließend via GC/MS analysiert.



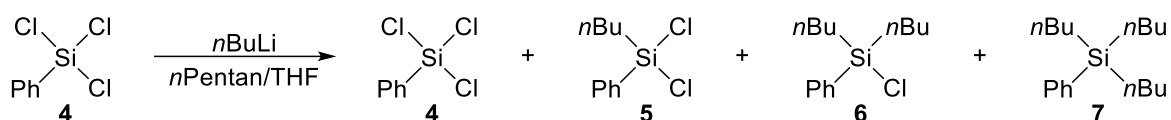
Schema 4.25: Untersucher Aminoaustausch zweier unterschiedlich substituierter Diaminosilane.

Nach 24 stündigem Rühren bei Raumtemperatur und anschließendem einstündigem Refluxieren, bei regelmäßiger Reaktionskontrolle über GC/MS, konnte keines der möglichen Austauschprodukte **106** oder **107** beobachtet werden. Dies war auf Grund der nicht beobachteten Austauschprodukte während der Synthesen und Destillationen der verschiedenen Aminosilane zu erwarten. Trotzdem sollte dieser Prozess der Vollständigkeit halber untersucht werden.

4.2 Selektive Monosubstitution an Chlorsilanen im Mikroreaktor

4.2.1 Motivation

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, verläuft die Substitution von mehrfach chlorierten Silanen mit Lithiumalkylen unselektiv. Die Aufklärung dieses Umstandes ist bis heute Bestandteil aktueller Forschungsbestrebungen. Eine mögliche Ursache könnte die Kombination aus einer schlechten Durchmischung im Kolben-System und einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit sein. Die schlechte Durchmischung führt zu einem lokalen Überschuss an Lithiumalkylen, wodurch Mehrfachsubstitutionen begünstigt werden. Ziel dieser Arbeit war es anhand einer Modellreaktion zwischen Phenyltrichlorsilan und *n*Butyllithium die Mischzeit der Reaktionslösungen möglichst gering zu halten, sodass eine Homogenität erreicht werden kann, bevor die Reaktion abgeschlossen ist.



Schema 4.26: Ausgewählte Modellreaktion zur Untersuchung der selektiven Monochloridsubstitution.

Da sich dieses Mischproblem in einem Kolben nur schwierig lösen ließe, sollte die Reaktion im Zuge eines Kooperationsprojekts mit der Arbeitsgruppe KOCKMANN, welche bereits mit anderen Reaktionssystemen Erfahrung mit Mischproblemen hatten,^[67] in einem Mikroreaktor im Durchfluss durchgeführt werden. Im Durchfluss lässt sich die Durchmischung durch beispielsweise spezielle Mischer, Variation der Volumenströme oder den Kanaldurchmessern einfacher beeinflussen und verbessern. Eine homogene Durchmischung würde zudem Rückschlüsse auf Kinetik und Reaktionsmechanismus erlauben. Neben der schlechten Durchmischung im Kolben, könnte jedoch auch die Aggregation der Lithiumalkyle verantwortlich für beobachtete geringe Selektivität sein. *n*Butyllithium liegt in einem unpolaren Lösungsmittel wie *n*Pentan in hexameren Aggregaten vor. Es ist vorstellbar, dass das Lithiumalkyl aus diesem Aggregat mit dem Chlorsilan reagiert und dadurch ein lokaler Überschuss des Lithiumalkyls forciert würde.

4.2.2 Allgemeiner Aufbau für Versuche im mikrofluidischen System

Als Mikroreaktor diente ein FEP-Schlauch mit unterschiedlichen Innendurchmessern. Beide Reaktandlösungen, in der Regel bestehend aus Phenyltrichlorsilan in THF und *n*Butyllithium in *n*Pentan, wurden über ein T-Stück, welches als Mischer diente, mit Hilfe von Spritzenpumpen in den Mikroreaktor gefördert. Der Mikroreaktor ist mit 90° Biegungen um ein Tragstück gewickelt (*Coiled-Flow-Inverter*). Um die Verweilzeitverteilung zu verkleinern und die radiale Durchmischung durch entstehende Dean-Wirbel zu verbessern.^[65]



Abbildung 4.24: Foto vom Versuchsaufbau inklusive Nahaufnahme des gewickelten Mikroreaktorschlauchs.

Zur Probenentnahme am Auslass wird das Produktgemisch in ein mit Methanol gefülltes Gefäß geleitet, um die Reaktion zu stoppen und das entsprechende Methoxyderivat massenspektrometrisch untersuchen zu können. Ein Schema des mikrofluidischen Aufbaus ist in Abbildung 4.25 gegeben.

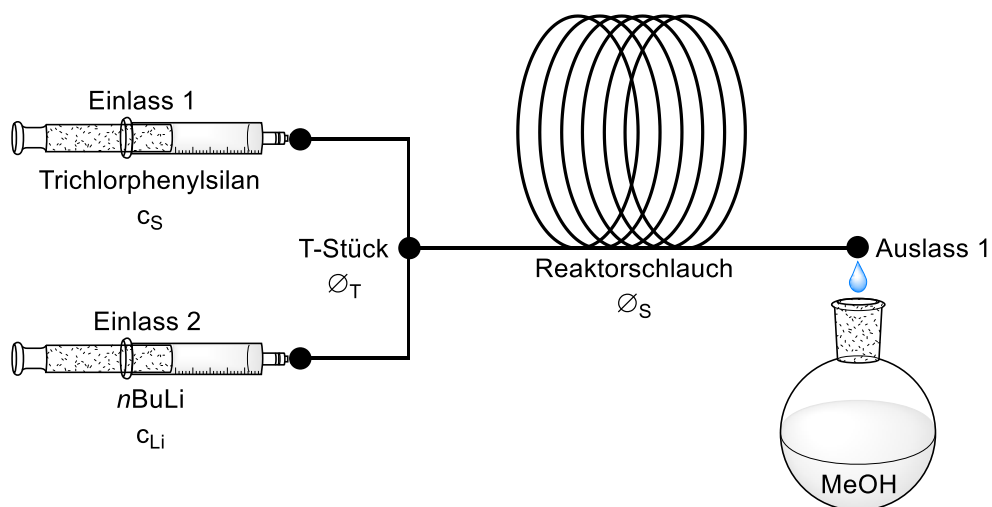


Abbildung 4.25: Allgemeiner Versuchsaufbau der mikrofluidischen Versuchsreihen der Chlorsubstitution an Phenyltrichlorsilan durch *n*Butyllithium.

Für die unterschiedlichen Versuchsreihen wurden sukzessiv wichtige Reaktionsbedingungen wie Konzentration, Innendurchmesser, Volumenströme, Temperatur etc. verändert und jeweils das Produktgemisch analysiert. Die Reaktanden liegen dabei in der Regel in geringen Konzentrationen vor, um entstehendes Lithiumchlorid möglichst in Lösung zu behalten, um so keine Kanalverstopfung zu riskieren. Jede Probenentnahme wird unter gleichen Reaktionsbedingungen dreifach durchgeführt um eine Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten. Zur Bewertung der Versuchsreihen der nachfolgenden Kapitel wird jeweils die Selektivität S angegeben, welche sich aus dem Verhältnis zwischen gebildetem Monosubstitutionsprodukt **5** und verbrauchtem Phenyltrichlorsilan (**4**) ergibt (Gleichung 4).

$$S = \frac{\text{gebildete Menge Monosubstitutionsprodukt}}{\text{umgesetzte Menge Phenyltrichlorsilan}} = \frac{\%Mono}{(\%Mono + \%Di + \%Tri)} \quad (4)$$

Außerdem wird für jeden Versuch ein Verhältnis aus Eduktsilan **4** (vor der Reaktion) zu n Butyllithium angegeben, welches sich rückschließend aus dem jeweiligen Produktgemisch ergibt. Die Menge an Silan ergibt sich aus der Summe aller Produkte und dem übrig gebliebenen Edukt und entspricht somit 100%. Die Menge an n Butyllithium ergibt sich aus der Summe aller Produkte, wobei das Disubstitutionsprodukt mit einem Faktor von zwei und das Trisubstitutionsprodukt mit einem Faktor von drei mit einbezogen wird, da zur Bildung dieser Produkte jeweils zwei bzw. drei Äquivalente n Butyllithium nötig waren.

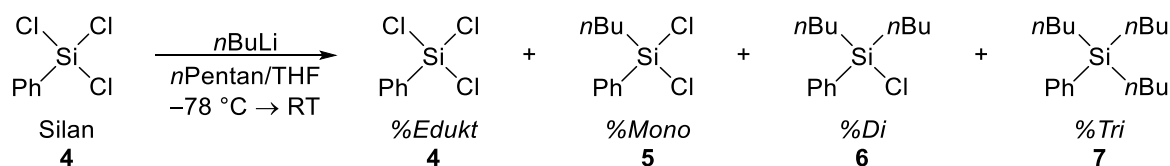
$$\frac{\text{Silan}}{n\text{BuLi}} = \frac{(\%Edukt + \%Mono + \%Di + \%Tri)}{(\%Mono + (\%Di \cdot 2) + (\%Tri \cdot 3))} \quad (5)$$

Diese Angabe ist nötig, da es sich bei den Reagenzien um hochreaktive Verbindungen handelt, wodurch verschiedene Einflüsse das tatsächliche Verhältnis zwischen Phenyltrichlorsilan und n Butyllithium zum ursprünglich Eingesetzten ändern. Gerade bei Reaktionen im Durchfluss können kleine Abweichungen der Pumpen vom eingestellten Volumenstrom große Auswirkungen auf das Verhältnis der Reaktanden im Mischer haben, aber auch Konzentrationsänderungen durch Nebenreaktionen oder Verunreinigungen durch Luftfeuchtigkeit oder –sauerstoff sind vorstellbar. Da die Selektivität der Monosubstitution empfindlich von dem molaren Verhältnis der Reaktanden abhängt, wird dieses zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse jeweils angegeben.

4.2.3 Versuche im Kolben

Um die Reaktionen im Durchfluss besser mit herkömmlichen Synthesemethoden vergleichen zu können, wurde zunächst die ausgewählte Modellreaktion von Phenyltrichlorsilan mit *n*Butyllithium unter möglichst idealen Reaktionsbedingungen in einem laborüblichen Kolben-System durchgeführt. Dazu wurde die Reaktion sowohl in einem polaren (THF), als auch in einem unpolaren (*n*Pentan) Lösungsmittel durchgeführt, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels stark ändert. Phenyltrichlorsilan (**4**) wurde in *n*Pentan oder THF gelöst und anschließend bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium hinzugegeben und das daraus resultierende Produktgemisch aus Mono-, Di- und Trisubstitution massenspektrometrisch analysiert. Die Ergebnisse der beschriebenen Experimente sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst, das Verhältnis aus Silan zu *n*Butyllithium dient dabei zur besseren Vergleichbarkeit mit den Versuchen im Durchfluss und der Überprüfung der Stöchiometrie, die einen großen Einfluss auf die Produktverteilung hat.

Tabelle 4.17: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium in *n*Pentan oder THF an Trichlorphenylsilan (**4**) im Kolben.



Eintrag	Lösungsmittel	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*	Silan/ <i>n</i> BuLi	S
1	<i>n</i> Pentan	23	47	30	0	0.90	61%
2	THF	44	10	37	9	0.93	18%

*Ausbeuten wurden massenspektrometrisch über die entsprechenden Methoxyderivate bestimmt, nähere Informationen sind in Kapitel 6.2.9 zu finden.

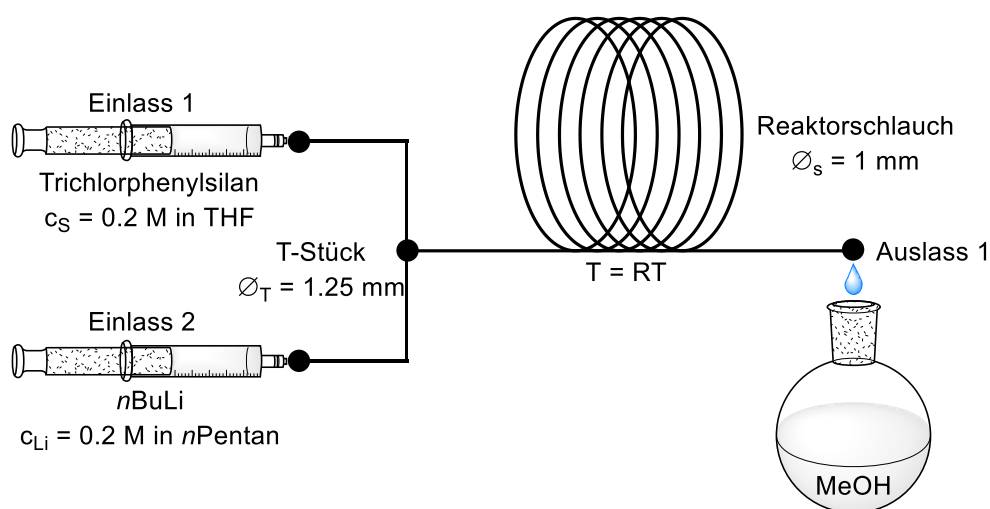
Wie erwartet verläuft die Reaktion in *n*Pentan mit einer Selektivität *S* von 61% selektiver gegenüber der Monosubstitution, als in THF. Dies ist auf die geringere Polarität des Lösungsmittels und der damit verbundenen langsameren Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen. In *n*Pentan bildet das Monosubstitutionsprodukt **5** mit 47% das Hauptprodukt, allerdings wird auch 30% des Disubstitutionsprodukt **6** gebildet, wodurch bei einem Silan/*n*BuLi-Verhältnis von 0.90 noch 23% Edukt **4** übrig bleibt. Das Trisubstitutionsprodukt **7** wird in *n*Pentan nicht gebildet. Wird unter gleichen Reaktionsbedingungen THF als Lösungsmittel verwendet, wird nur 9% Mono- **5**, 37% Di- **6** und 9% Trisubstitutionsprodukt **7** gebildet. Bei einem Silan/*n*BuLi Verhältnis von 0.93 bleiben demnach 44% Edukt **4** übrig, dies entspricht einer Selektivität von 18%, berechnet

aus dem Verhältnis zwischen gebildeten Monosubstitutionsprodukt **5** und des gesamten umgesetzten Phenyltrichlorsilans (**4**). In einem polaren Lösungsmittel wie THF verläuft die Reaktion schneller und demnach wesentlich unselektiver. Die Ergebnisse zeigen, dass selbst in einem unpolaren Lösungsmittel, bei tiefen Temperaturen die Bildung des Disubstitutionsprodukts **6** nicht verhindert werden kann. Der große Unterschied zwischen den Produktverhältnissen im unpolaren und polaren Milieu bestätigt die Vermutung, dass das Selektivitätsproblem mit der im Vergleich zur Mischzeit geringen Reaktionszeit zusammenhängt. Die Selektivität sollte sich demnach auf zweierlei Wege steigern lassen. Zum einen durch Verlangsamung der Reaktionszeit und zum anderen durch schnelleres Vermischen. Letzteres lässt sich gerade im Durchfluss vielfältig verbessern.

4.2.4 Einfluss der Durchmischung

In ersten orientierenden Versuchsreihen bei Raumtemperatur wurde zunächst der Volumenstrom der Reaktanden variiert. Eine Erhöhung des Volumenstroms hat auch eine schnellere Durchmischung zur Folge, wodurch bereits klar werden sollte, ob eine kürzere Mischzeit zu einer höheren Selektivität führt.

Tabelle 4.18: Versuchsaufbau und Ergebnisse der mikrofluidischen Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses des Volumenstroms auf die Selektivität der Chlorsubstitution an Trichlorphenylsilan (4) durch *n*Butyllithium. Die entsprechenden Reaktionsbedingungen sind der Abbildung zu entnehmen.



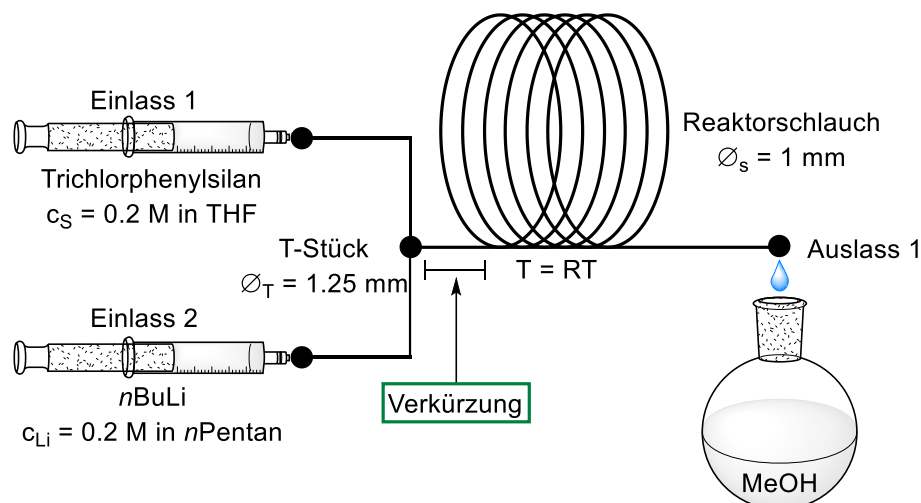
Eintrag	V_L [ml/min]*	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*	Silan/ <i>n</i> BuLi	S
1	0.75	51	3	25	21	0.86	6%
2	1.5	52	6	30	12	0.97	13%
3	2.25	44	9	38	9	0.88	16%
4	3	50	5	32	13	0.93	10%
5	6	40	10	41	9	0.83	17%
6	9	41	17	41	1	0.99	28%

*Ausbeuten wurden massenspektrometrisch über die entsprechenden Methoxyderivate bestimmt, nähere Informationen sind in Kapitel 6.2.9 zu finden. Der angegebene Volumenstrom V_L gilt pro Spritze bzw. Reaktand.

Aus den erhaltenen Ergebnissen ist ein deutlicher Trend zu erkennen. Mit steigendem Volumenstrom V_L steigt auch der Anteil des gewünschten monosubstituierten Produkts **5**. Gleichzeitig verringert sich der Anteil des trisubstituierten Produkts **7**. Demnach steigert eine bessere Durchmischung auch die Selektivität der untersuchten Substitution. Die Selektivitäten der Versuche mit einem Volumenstrom zwischen 1.5 ml/min bis 6 ml/min von 13-17% sind vergleichbar mit denen des Kolbenversuchs in THF von 18%, mit dem Unterschied, dass die Produktgemische aus Tabelle 4.18 bei Raumtemperatur erhalten wurden. Bei einem Volumenstrom von 9 ml/min pro Reaktand kann die höchste Selektivität

von 28% ausgemacht werden. Auf Grund des deutlich erkennbaren Trends der Steigerung der Selektivität durch eine schnellere Durchmischung wurde in einem nächsten Schritt der Abstand zwischen T-Stück und erster Windung des Mikroreaktors gekürzt. Die dadurch früher eintretenden Dean-Wirbel sollten eine weitere Verbesserung der Durchmischung mit sich bringen.

Tabelle 4.19: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan (**4**) im Mikroreaktor, bei Variation der Volumenströme V_L und Verringerung des T-Stück – Mikroreaktor Abstands.

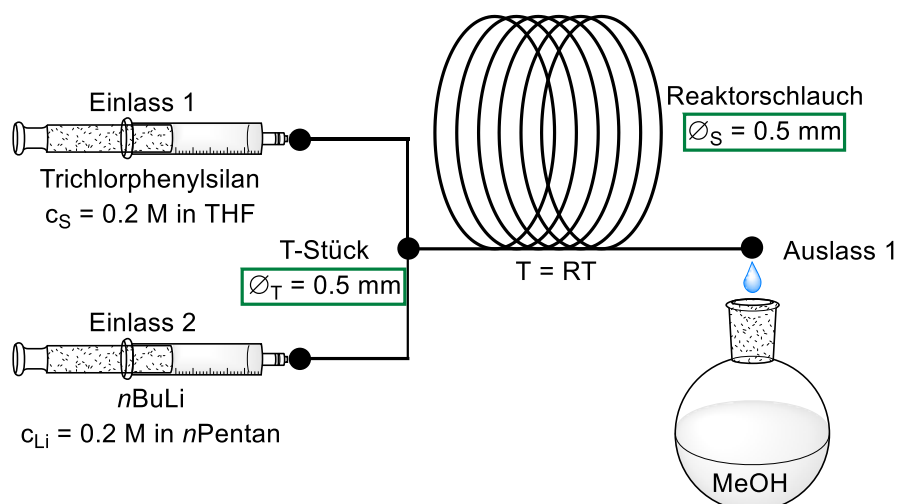


Eintrag	V_L [ml/min]*	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*	Silan/ <i>n</i> BuLi	S
1	9	28	32	40	0	0.89	44%
2	15	32	36	32	0	1	52%

*Ausbeuten wurden massenspektrometrisch über die entsprechenden Methoxyderivate bestimmt, nähere Informationen sind in Kapitel 6.2.9 zu finden. Der angegebene Volumenstrom V_L gilt pro Spritze bzw. Reaktand.

Werden die Einträge Tabelle 4.18.6 und Tabelle 4.19.1 miteinander verglichen zeigt sich eine Erhöhung der Selektivität gegenüber der Monosubstitution von 28% zu 44% und das, obwohl im Versuch von Eintrag Tabelle 4.19.1 ein leichter *n*Butyllithiumüberschuss bestand. Außerdem zeigt Eintrag Tabelle 4.19.2, dass eine weitere Erhöhung des Volumenstroms V_L auf 15 ml/min pro Spritze zu einer Erhöhung der Selektivität auf 52% führt. Dies könnte zum einen an dem äquimolaren Reaktandenverhältnis liegen, könnte jedoch auch ein weiterer Hinweis darauf sein, dass eine kürzere Mischzeit zu einer höheren Selektivität führt. Eine weitere Verringerung der Mischzeit könnte demnach einen großen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion besitzen. Um dies zu bewerkstelligen, wurden die Reaktor- und Mischerausmaße weiter verringert. Dazu wurde der Innendurchmesser des T-Stücks (\varnothing_T) von 1.25 mm auf 0.5 mm und der des Reaktorschlauchs (\varnothing_S) von 1 mm auf 0.5 mm reduziert.

Tabelle 4.20: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan (**4**) im Mikroreaktor, bei Variation der Volumenströme V_L und Verkleinerung der Reaktor- und Mischermaße.



Eintrag	V_L [ml/min] ¹	%Edukt ²	%Mono ²	%Di ²	%Tri ²	Silan/ <i>n</i> BuLi	S
1	4.5	44	38	18	0	1.4	68%
2	9	42	41	17	0	1.3	71%
3	15	43	39	18	0	1.3	70%
4	20	42	40	18	0	1.3	69%
5	25	40	41	19	0	1.2	68%
6 ³	20	45	40	16	0	1.4	72%

¹Der angegebene Volumenstrom V_L gilt pro Spritze bzw. Reaktand. ²Ausbeuten wurden massenspektrometrisch über die entsprechenden Methoxyderivate bestimmt, nähere Informationen sind in Kapitel 6.2.9 zu finden.

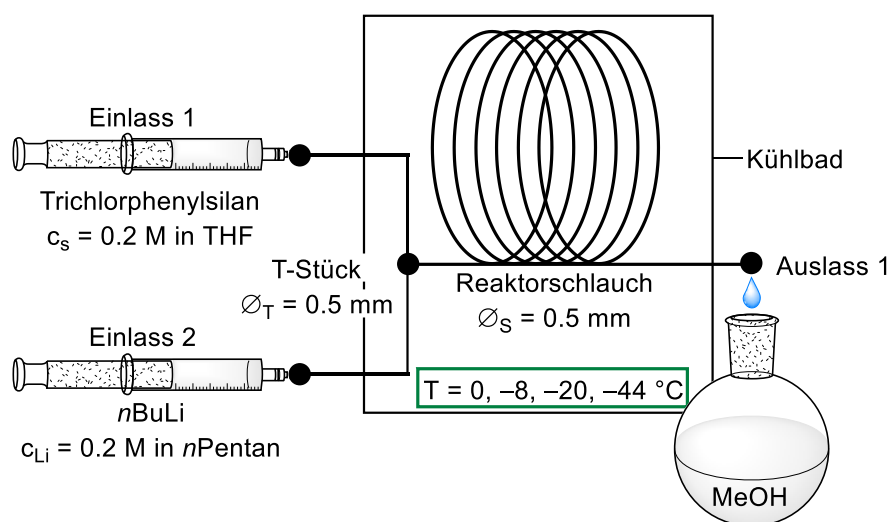
³Versuch wurde ohne Reaktorwindungen durchgeführt.

Es zeigt sich eine deutlich höhere Selektivität gegenüber des Monosubstitutionsprodukts **5** von 68-71%, allerdings auch auf Grund eines Silanüberschusses von 1.2-1.4 Äquivalenten. Außerdem ist zu erkennen, dass eine weitere Erhöhung des Volumenstroms zu keiner signifikanten Änderung der Selektivität führt. Es ist demnach davon auszugehen, dass unter diesen Reaktionsbedingungen die Mischzeit so weit verringert werden konnte, dass eine Homogenität bereits im Millisekundenbereich im T-Stück erreicht werden kann. Angesichts der Tatsache, dass sich die Selektivitäten nicht mit variierenden Fließgeschwindigkeiten ändern, kann der Schluss gezogen werden, dass die Reaktion in einem ähnlichen Zeitmaßstab von sehr wenigen Millisekunden abläuft. Eintrag Tabelle 4.20.6 zeigt zudem, dass die Reaktorwindungen keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Selektivität haben. Dies lässt darauf schließen, dass die Reaktanden, bei den hier verwendeten Maßen für T-Stück und Reaktorschlauch, bereits im T-Stück vollständig miteinander vermischt sind und die Windungen demnach zu keiner besseren Durchmischung führen.

4.2.5 Einfluss der Temperatur

Die hohe Reaktivität von Lithiumalkylen erfordert in der Regel eine Kühlung der Reaktionslösung, um entstehende Reaktionswärme abzuführen und eine kontrollierte Reaktionsführung zu gewährleisten. Die Arbeit im Mikroreaktor hat den großen Vorteil, dass entstehende Reaktionswärme auf Grund des niedrigeren Volumen/Oberflächen-Verhältnisses schneller abgeführt werden kann. Dies ermöglicht im Vergleich zum Kolben-System mildere Reaktionstemperaturen. Da die Reaktionsbedingungen bereits soweit optimiert wurden, dass eine näherungsweise vollständige Vermischung angenommen werden kann (s. Kapitel 4.2.4), sollte in einem nächsten Schritt der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität untersucht werden. Durch Kühlung der Reaktion könnte die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt und die Selektivität dadurch weiter gesteigert werden. Dazu wurden Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 0 °C und –44 °C durchgeführt. Dessen Ergebnisse sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst.

Tabelle 4.21: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan (**4**) im Mikroreaktor, bei verschiedenen Temperaturen und Volumenströmen.



Eintrag	T [°C]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*	Silan/ <i>n</i> BuLi	S
1 ^a	0	16	45	39	0	0.81	53%
2 ^a	–8	13	47	40	0	0.79	54%
3 ^a	–20	9	49	42	0	0.75	54%
4 ^a	–44	14	53	33	0	0.84	62%
5 ^b	0	20	43	37	0	0.86	54%
6 ^b	–8	17	46	37	0	0.83	55%
7 ^b	–20	20	47	33	0	0.88	59%
8 ^b	–44	14	51	35	0	0.82	59%

9 ^c	0	19	42	39	0	0.83	52%
10 ^c	-8	18	44	38	0	0.84	54%
11 ^c	-20	15	49	38	0	0.83	58%
12 ^c	-44	14	52	34	0	0.84	60%

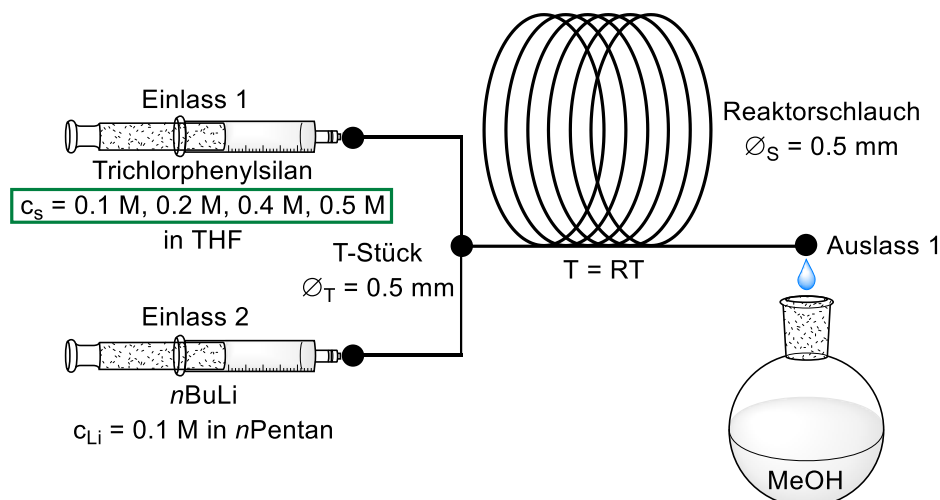
^aVolumenstrom $V_L = 4.5$ ml/min. ^bVolumenstrom $V_L = 9$ ml/min. ^cVolumenstrom $V_L = 15$ ml/min. Die angegebenen Volumenströme gelten pro Spritze bzw. Reaktand. *Ausbeuten wurden massenspektrometrisch über die entsprechenden Methoxyderivate bestimmt, nähere Informationen sind in Kapitel 6.2.9 zu finden.

Zunächst ist erkennbar, dass bei allen Versuchen aus Tabelle 4.21 ein Überschuss an *n*Butyllithium vorlag, wodurch eine Verschlechterung der Selektivität gegenüber eines äquimolaren Verhältnisses zu erwarten ist. Die Ergebnisse aus Tabelle 4.21 lassen sich jedoch weiterhin untereinander vergleichen, wodurch sich ein leichter Einfluss der Temperatur auf die Selektivität der Reaktion zeigt. So lässt sich die Selektivität bei einem Volumenstrom von 4.5 ml/min von 53% (Eintrag Tabelle 4.21.1) bei 0 °C auf 62% (Eintrag Tabelle 4.21.4) bei -44 °C steigern. Die Steigerung der Selektivität bei -44 °C liegt bei allen untersuchten Volumenströmen zwischen 5-9%. Auffällig ist zudem, dass die Erhöhung des Volumenstroms zu keiner signifikanten Steigerung der Selektivität führt. So liegt bei allen untersuchten Volumenströmen die Selektivität bei -44 °C bei ca. 60%. Durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur unter -44 °C könnten sich die Selektivitäten möglicherweise weiter erhöhen, allerdings erlaubten die verwendeten Materialien und Dichtungen dies nicht.

4.2.6 Kinetik

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.4 zeigen, dass unter den optimierten Reaktionsbedingungen die Mischzeit verringert werden konnte, sodass eine Homogenität vor Abschluss der Reaktion erreicht werden kann. Dies ist Grundvoraussetzung für kinetische Untersuchungen, wodurch diese in einem Kolben-System nicht zuverlässig durchführbar sind. Die Durchführung im mikrofluidischen System unter den optimierten Bedingungen erlaubt es konzentrationsabhängige Untersuchungen anzustellen, die Rückschlüsse auf die Kinetik der Reaktion erlauben. Dazu wurden die Molverhältnisse der Reaktanden durch unterschiedliche Konzentrationen zueinander variiert. Die *n*Butyllithium-Lösung wurde auf 0.1 M und die Trichlorphenylsilan-Lösung (**4**) auf jeweils 0.1 M, 0.2 M, 0.4 M und 0.5 M eingestellt.

Tabelle 4.22: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan (**4**) im Mikroreaktor, bei Variation der Chlorsilankonzentration c_s bei einem Volumenstrom V_L von 9 ml/min.

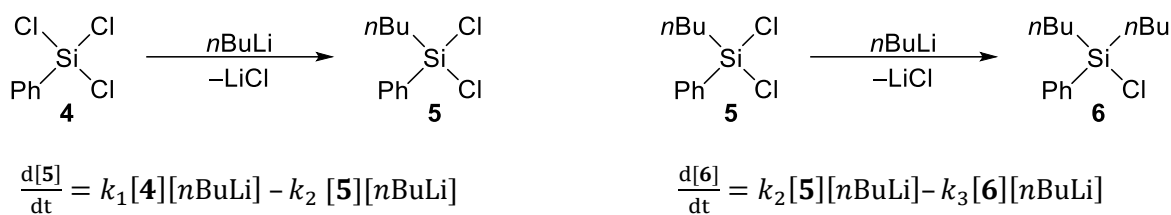


Eintrag	c_s [M]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*	Silan/ <i>n</i> BuLi	S
1	0.1	31	44	25	0	1.1	63%
2	0.2	50	41	9	0	1.7	82%
3	0.4	77	20	2	0	4	87%
4	0.5	82	17	1	0	5.1	94%

*Ausbeuten wurden massenspektrometrisch über die entsprechenden Methoxyderivate bestimmt, nähere Informationen sind in Kapitel 6.2.9 zu finden.

Wie erwartet zeigt sich mit steigendem Silanüberschuss eine Steigerung der Selektivität, wodurch diese bei einem fünffachen Überschuss auf 94% erhöht werden kann. Bei nahezu äquimolaren Verhältnissen der Reaktanden kann zudem eine Selektivität von 63% erreicht werden (Eintrag Tabelle 4.22.1). Dem gegenüber steht eine Selektivität von 18%, die in THF bei tiefen Temperaturen in einem Kolben-System erreicht wurden. Selbst im Vergleich zu der analogen Kolbenreaktion in *n*Pentan mit einer Selektivität von 61% werden im Durchfluss höhere Selektivitäten erreicht. Allerdings muss hier auch auf den leichten Silanüberschuss hingewiesen werden, der eine höhere Selektivität offensichtlich begünstigt. Die Verwendung der Strömungschemie erlaubt demnach die Reaktionsführung bei mildereren Temperaturen in polaren Lösungsmitteln bei einer besseren Selektivität. Die Daten aus Tabelle 4.22 konnten außerdem dazu genutzt werden, näherungsweise die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von *n*Butyllithium mit Phenyltrichlorsilan (k_1) und Butylphenyldichlorsilan (k_2) zu bestimmen. Die Geschwindigkeitskonstante zur Bildung des trisubstituierten Produkts **7** (k_3) konnte nicht bestimmt werden, da dieses in den Versuchsreihen nicht gebildet wurde. Hierzu müssten Reaktionen in einem *n*Butyllithiumüberschuss durchgeführt werden. Unter der Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung, ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Monosubstitution von

$801 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, sowie eine Geschwindigkeitskonstante k_2 von $540 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ für die Disubstitution bei einem mittleren absoluten prozentualen Fehler von 4.1%.



Schema 4.27: Reaktionsgleichung der Mono- und Disubstitution, inklusive der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Disubstitution ist somit ungefähr ein Drittel geringer als k_1 . Das Verhältnis von drei zu zwei entspricht auch dem Verhältnis an Chlorsubstituenten zwischen einem Tri- und Dichlorsilan. Wird jedem Chlorsubstituenten in etwa der gleiche elektronische Einfluss auf das Siliciumzentrum zugesprochen, so könnte hier ein kausaler Zusammenhang bestehen und deswegen ein Trichlorsilan eine um ca. ein Drittel schnellere Reaktionsgeschwindigkeit aufzeigen. Nach diesen Ergebnissen, ist eine selektive Monosubstitution bei Raumtemperatur nur mit hohen Silanüberschüssen möglich. Eine tiefere Reaktionstemperatur könnte jedoch zu einer höheren Selektivität führen. Abbildung 4.26 fasst die erhaltenen Erkenntnisse zu den Daten aus Tabelle 4.22 graphisch zusammen und zeigt den Verlauf der erhaltenen experimentellen und theoretischen Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten **4-6** in Abhängigkeit des Silan/ $n\text{BuLi}$ -Verhältnisses.

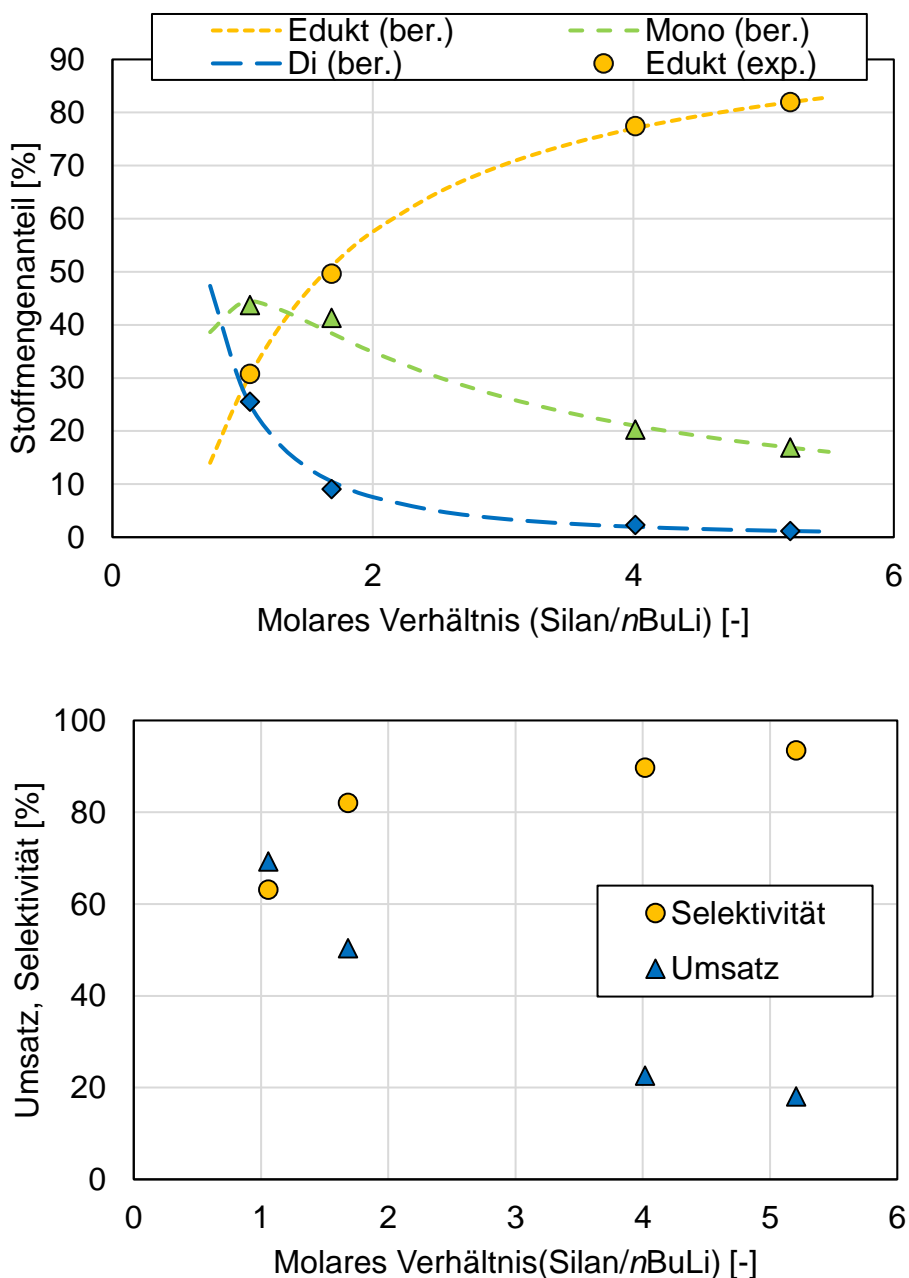


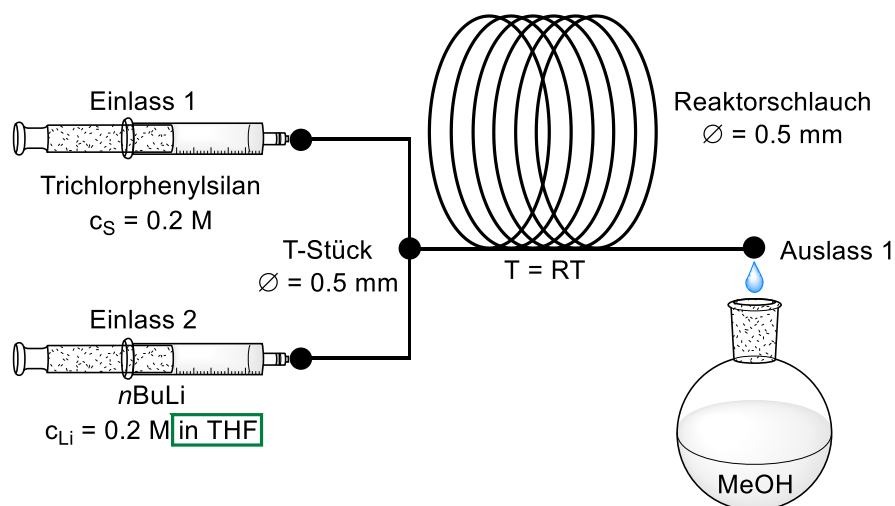
Abbildung 4.26: Verlauf der Stoffmengenanteile von 4-6 in Abhängigkeit des Silan/ n BuLi-Verhältnisses der berechneten (ber.) und experimentellen (exp.) Daten (oben). Verlauf des Umsatzes und der Selektivität in Abhängigkeit des Silan/ n BuLi-Verhältnisses (unten).

Mit steigendem Trichlorsilanüberschuss sinken die daraus resultierenden Stoffmengenanteile des Mono- 5 und Disubstitutionsprodukts 6. Da jedoch der Stoffmengenanteil des Disubstitutionsprodukts 6 schneller abnimmt, führt ein Überschuss an Trichlorsilan zu einer höheren Selektivität. Das heißt, die Selektivität kann zwar gesteigert werden, jedoch sinkt dadurch auch der prozentuale Umsatz des Trichlorsilans 4.

4.2.7 Einfluss des Lösungsmittels

Bei den bisherigen vorgestellten mikrofluidischen Untersuchungen zur Chlorsubstitution von Phenyltrichlorsilan durch *n*Butyllithium wurde das Lithiumalkyl stets in unpolaren Lösungsmitteln gelöst. Wird *n*Butyllithium jedoch in einem polaren Lösungsmittel wie THF gelöst, bricht dieses die hexameren Aggregate des Lithiumalkyls auf und bildet kleinere und reaktivere Aggregate. Durch die gesteigerte Reaktivität sollte zudem das schnelle Durchmischen eine noch größere Bedeutung erhalten. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen aus den Reaktionen im Kolben-System wieder, wobei eine wesentlich geringere Selektivität für die Monosubstitution in THF erhalten wurde. Die Ergebnisse der mikrofluidischen Untersuchungen zur Chlorsubstitution von Phenyltrichlorsilan (**4**) durch *n*Butyllithium in THF sind in Tabelle 4.23 aufgeführt.

Tabelle 4.23: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium in THF an Trichlorphenylsilan (**4**) im Mikroreaktor, bei Variation der Volumenströme V_L . *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt. Die angegebenen Volumenströme gelten pro Spritze bzw. Reaktand.



Eintrag	V_L [ml/min]*	Edukt%*	%Mono*	%Di*	%Tri*	Silan/ <i>n</i> BuLi	S
1	4.5	35	37	28	0	1.1	57%
2	9	31	44	25	0	1.1	63%

In THF konnte bei einem Volumenstrom von 9 ml/min pro Reaktand die gleiche Selektivität von 63% wie in *n*Pentan (s. Tabelle 4.22) erzielt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Verkleinerung der Lithiumaggregate zu keiner Verbesserung der Selektivität führt. Der Vergleich zu Eintrag Tabelle 4.23.1 zeigt bei einem geringeren Volumenstrom auch eine geringere Selektivität, was erneut die Bedeutung der Durchmischung unterstreicht. Im Durchfluss scheint demnach die Bedeutung des Lösungsmittels wesentlich geringer auszufallen als vergleichsweise im Kolben.

4.2.8 Fazit

Die erhaltenen Ergebnisse legen nahe, dass sich die geringe und unzuverlässige Selektivität der untersuchten Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium im Kolben aus lokalen Lithiumalkylüberschüssen ergibt, resultierend aus einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit und einer schlechten Durchmischung im Kolben. Im mikrofluidischen System konnte dies optimiert werden und bei Raumtemperatur sowohl im unpolaren, als auch im polaren Milieu unter äquimolaren Mengen eine Selektivität von 63% erhalten werden, während die analoge Reaktion im Kolben bei tiefen Temperaturen in *n*Pentan eine Selektivität von 61% erreicht und in THF von gerade einmal 18%. Die Selektivität ließe sich zudem vermutlich durch tiefere Temperaturen im mikrofluidischen System weiter verbessern, da eine leichte Erhöhung der Selektivitäten zwischen 0 und -44 °C festgestellt werden konnte (Abbildung 4.27).

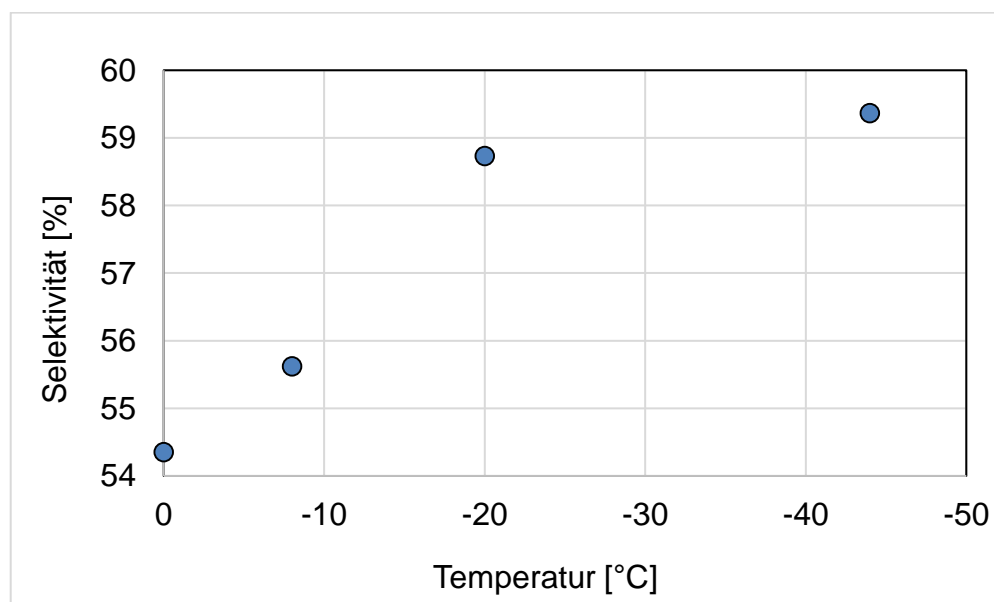


Abbildung 4.27: Diagramm zur Temperaturabhängigkeit der Chlorsubstitution an Phenyltrichlorsilan (**4**) durch *n*Butyllithium. Volumenstrom $V_L = 9\text{ ml/min}$ pro Reaktand. Silan/*n*BuLi = 0.86 (leichter *n*Butyllithiumüberschuss).

Eine weitere Verbesserung der Selektivitäten bei Temperaturen unter -44 °C ist wahrscheinlich, allerdings waren zum Zeitpunkt dieser Arbeit keine Dichtungen verfügbar, die tiefere Temperaturen erlaubten. Außerdem konnte die Kinetik der Reaktion näherungsweise bestimmt werden. Diese legt nahe, dass die Reaktion zwischen Phenyltrichlorsilan (**4**) und *n*Butyllithium durch den elektronischen Einfluss der Chlorsubstituenten auf das Siliciumzentrum bestimmt sein könnte. Die berechnete Kinetik ergibt bei einer angenommenen Reaktionsordnung von zwei, die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Bildung des Monosubstitutionsprodukts **5** von $801\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ und k_2

für die Bildung des Disubstitutionsprodukts **6** von $540 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Das Verhältnis von drei zu zwei entspricht auch dem Verhältnis an Chlorsubstituenten zwischen einem Tri- und Dichlorsilan. Wird jedem Chlorsubstituenten in etwa der gleiche elektronische Einfluss auf das Siliciumzentrum zugesprochen, so könnte hier ein kausaler Zusammenhang bestehen. Durch einen bis zu fünffachen Trichlorsilanüberschuss konnte zudem die Selektivität auf bis zu 94% gesteigert werden, wodurch jedoch offensichtlich der Umsatz geringer ausfallen muss.

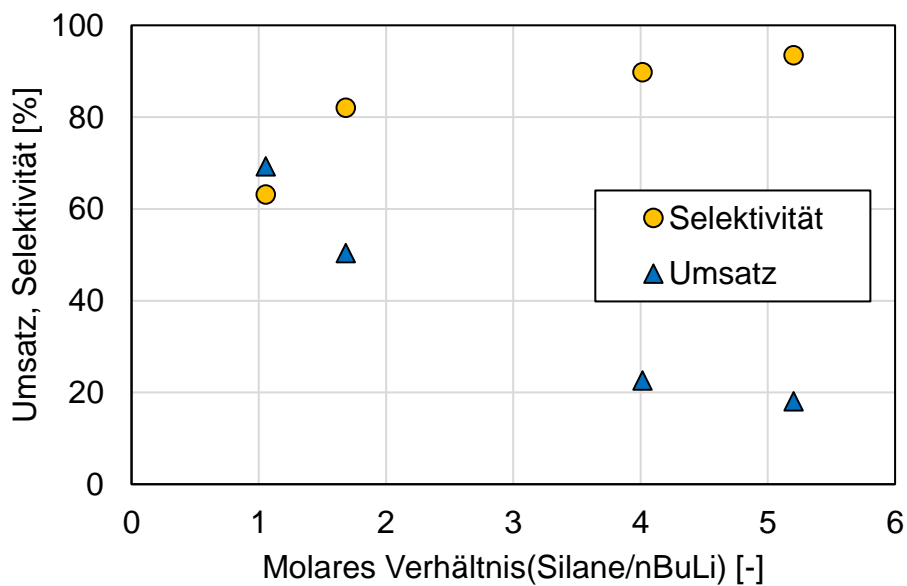
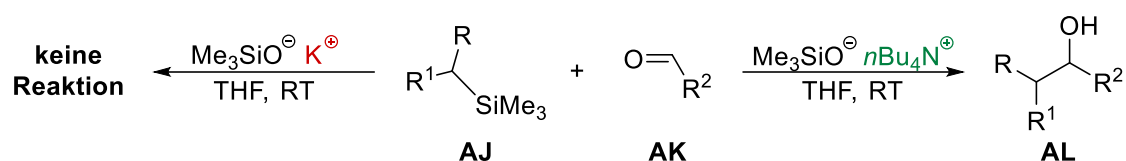


Abbildung 4.28: Diagramm zum Zusammenhang zwischen den molaren Verhältnissen und der Selektivität bzw. des Umsatzes.

Reaktionen bei tieferen Temperaturen unter idealer Durchmischung könnten Bestandteil zukünftiger Untersuchungen sein, da die erhaltenen Ergebnisse darauf hindeuten, dass dies zu einer weiteren Steigerung der Selektivität führen könnte. Die Durchführung im Durchfluss erlaubt demnach mildere Temperaturen, eine schnellere Reaktionszeit, eine höhere Sicherheit und führt zu höheren und zuverlässigeren Selektivitäten.

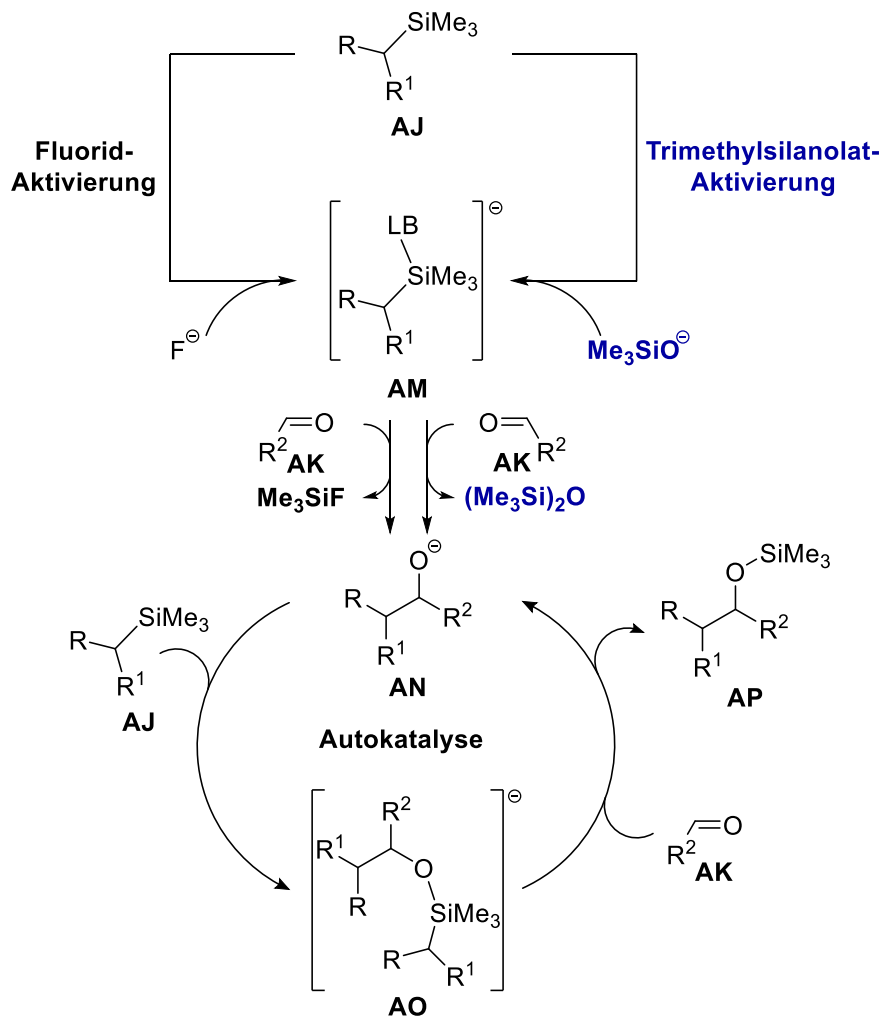
4.3 Organotrimethylsilan-Aktivierung durch Trimethylsilanolat

Die Forschungsgruppe um O'SHEA *et al.* zeigte 2014 die Aktivierung von Organotrimethylsilanen (**AJ**) mittels metallfreiem Silanolat als Aktivator für Additionsreaktionen an Aldehyden (**AK**).^[95] Die acetyl-, allyl-, propargyl-, benzyl-, dithianyl-, heteroaryl- und arylsubstituierten Trimethylsilane lassen sich mit dem eingesetzten Aktivator leicht in das entsprechende Carbanionäquivalent überführen und anschließend mit einem Aldehyd umsetzen.



R/R¹ = acetyl, allyl, propargyl, benzyl, heteroaryl, aryl
 R² = alkyl, aryl

Schema 4.28: Additionsreaktion von Organotrimethylsilanen (**AJ**) mittels Aktivierung durch Me₃SiO⁻/nBu₄N⁺.^[95] Dabei zeigt das sogenannte frustrierte Lewis-Paar,^[96] bestehend aus dem sterisch anspruchsvollen Tetrabutylammonium-Kation und dem Trimethylsilanolat-Anion, eine höhere Reaktivität als vergleichsweise Kaliumtrimethylsilanolat. Dies kann mit dem höheren sterischen Anspruch des Ammoniumkations im Vergleich zum Kaliumkation begründet werden. Dadurch sollte das Silanolat-Anion wesentlich freier vorliegen, was wiederum mit einer erhöhten Reaktivität verbunden ist. Auf Grundlage der mechanistischen Untersuchungen zur sonst üblich verwendeten Fluorid-Aktivierung von Organotrimethylsilanen stellten O'SHEA *et al.* einen analogen Mechanismus für die Trimethylsilanolat-Aktivierung vor (Schema 4.29).^[95]



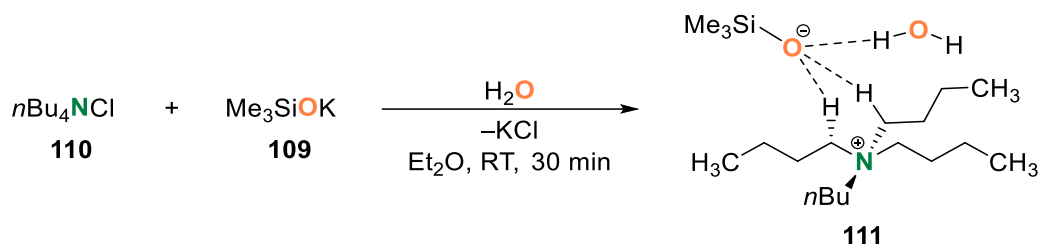
Schema 4.29: Mechanismus der Organotrimethylsilan-Aktivierung nach O'SHEA.^[95]

Dieser beinhaltet zunächst die Bildung eines pentavalenten Intermediats **AM** durch einen nukleophilen Angriff der eingesetzten Lewis Base (LB). Dieses wiederum bildet durch einen Si–C-Bindungsbruch das entsprechende Carbanionäquivalent, welches durch die Carbonyladdition das Alkoholat **AN** bildet. Das Alkoholat **AN** tritt dann in einen autokatalysierten Zyklus ein, indem die Ausgangsverbindung **AJ** als Lewis-Säure fungiert und die pentavalente Spezies **AO** bilden kann. Das Intermediat **AO** wiederum bildet durch erneute Carbonyladdition Produkt **AP** und Alkoholat **AN**. Das Aktivierungsreagenz (Fluorid bzw. Silanolat) ist also nur zur Bildung des Alkoholats nötig, woraufhin der Autokatalyse-Zyklus die Reaktion zum Abschluss treibt.

Im Rahmen des gemeinsamen Kooperationsprojekts sollte der Fokus auf die Strukturaufklärung des eingesetzten metallfreien Silanolats gelegt werden. Dieses Vorhaben war jedoch mit einigen Hürden verbunden, woraus auch Strukturen zu Derivaten des untersuchten Tetrabutylammoniumtrimethylsilanolats (**108**) entstanden sind, die im

Folgenden vorgestellt werden. Außerdem wird zu jedem Derivat ein plausibler Vorschlag zur Bildung gegeben.

Nach der Vorschrift von O'SHEA *et al.* zur Darstellung des Tetrabutylammoniumtrimethylsilanolats (**108**) wurde Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) mit Tetrabutylammoniumchlorid (**110**) in Diethylether zusammengegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das ausgefällte Kaliumchlorid inert von der Lösung abgetrennt.



Schema 4.30: Synthese des Addukts **111** bestehend aus Tetrabutylammoniumtrimethylsilanolat mit Wasser.

Eine anschließende Kristallisation in Diethylether bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte jedoch, dass sich in der Reaktionslösung Wasser befand, welches als Addukt zusammen mit dem metallfreien Silanolat auskristallisierte. Verbindung **111** kristallisierte in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.29 dargestellt, wobei nur Wasserstoffatome, denen eine strukturbildene Wechselwirkung zugesprochen werden kann, dargestellt wurden.

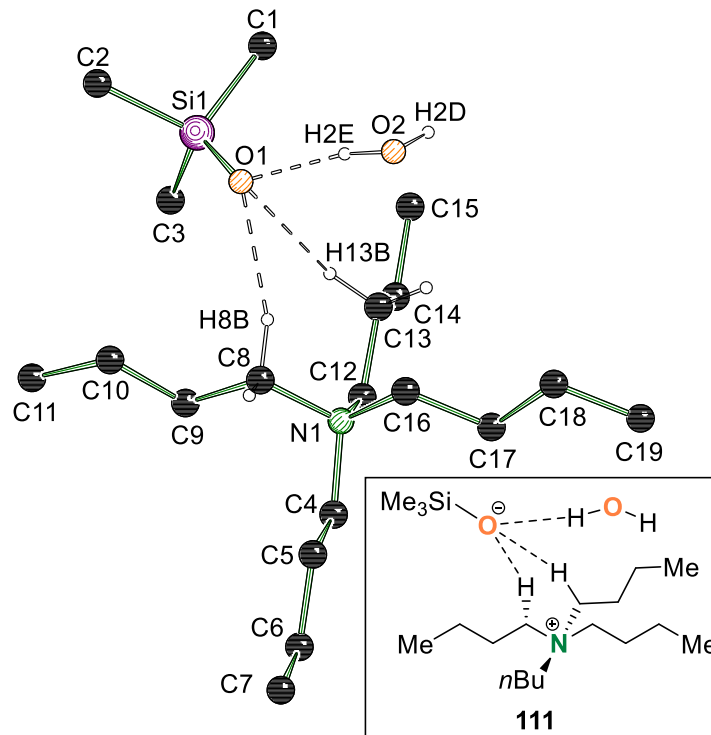


Abbildung 4.29: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Wasseraddukts **111** im Kristall. Die Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.5880(17), Si1–C1 1.879(3), Si1–C2 1.881(3), Si1–C3 1.896(3), N1–C4 1.519(3), N1–C8 1.531(2), N1–C12 1.520(3), N1–C16 1.525(2) O2–H2E 0.86152(19), O2–H2D 0.8416(2) O1···H2E 1.7408(4), O1···H13B 2.5800(10), O1···H8B 2.3061(9); O1–Si1–C1 112.50(13), C5–C4–N1 116.45(16), O1–Si1–C2 113.59(12), O1–Si1–C3 113.52(11), C1–Si1–C2 105.14(18), C9–C8–N1 114.88(15), C1–Si1–C3 106.35(13), C2–Si1–C3 104.99(13), C4–N1–C8 111.39(15), C13–C12–N1 117.01(16), C4–N1–C12 105.67(15), C4–N1–C16 111.65(15), C12–N1–C8 110.83(15), N1–C16–C17 114.65(15), C12–N1–C16 111.99(15), C16–N1–C8 105.42(14), O1···H2E–O2 173.9212(16), O1···H13B–C13 156.669(11), O1···H8B–C8 161.144(8).

Das metallfreie Silanolat bildet mit Wasser das in Abbildung 4.29 dargestellte Wasseraddukt. Dabei wird das Silanolat nicht protoniert, sondern wird über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wasser- und Butylprotonen stabilisiert. Die Si1–O1-Bindungslänge ist mit 1.5880(17) Å innerhalb der Fehlergrenze des gemessenen Si–O-Abstands in Kaliumtrimethylsilanolat [1.60(6) Å] und damit vergleichbar.^[97] Die stärkste Wasserstoff-brückenbindung des Addukts ist mit einem Abstand von 1.7408(4) Å und einem Winkel von 173.9212(16) Å zwischen dem Silanolat-Sauerstoff und dem Proton des Wassermoleküls zu finden. Die Wasserstoffbrücken zu den Butylgruppen des Ammoniumkations sind auf Grund ihres großen Abstandes von 2.3061(9) Å (O1···H8B) und 2.5800(10) Å (O1···H13B), ihrer kleinen Winkel von 156.669(11)° (O1···H13B–C13) und 161.144(8)° (O1···H8B–C8) und ihrer schwachen Polarisierung, als eher schwach einzustufen. In Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) beträgt der Abstand zwischen dem anionischen Sauerstoff und dem Kation 2.61 Å,^[97] in Verbindung **111** ist dieser mit 4.2116(18) Å (O1–N1) deutlich größer, was auf den sterischen Anspruch der vier

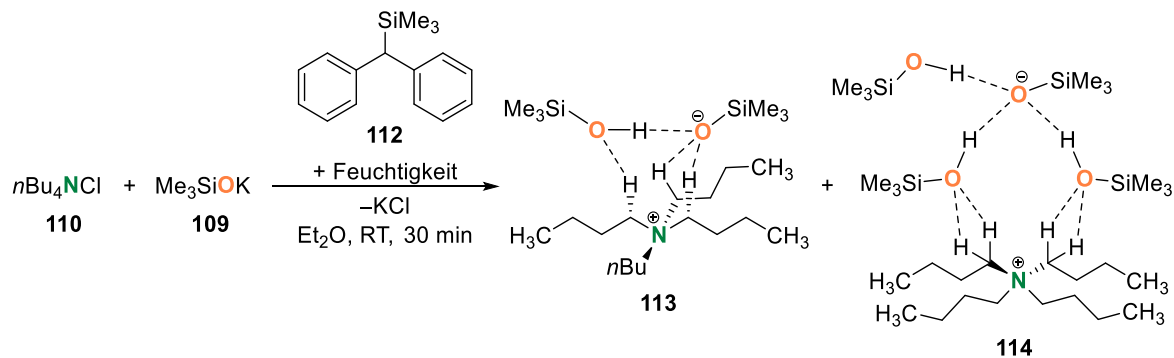
Butylgruppen am Stickstoffzentrum zurückzuführen ist. Verbindung **111** könnte daher auf Grund des großen O1–N1-Abstands ebenfalls eine höhere Reaktivität als Kaliumtrimethylsilanolat gegenüber Organotrimethylsilanen zeigen und als Aktivator dienen. In Tabelle 4.24 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerung für das metallfreie Silanolat-Wasseraddukt **111** angegeben.

Tabelle 4.24: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung* des Wasser-Addukts **111**.

Verbindung	111
Empirische Formel	C ₁₉ H ₄₇ NO ₂ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	349.66
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.590(3)
<i>b</i> [Å]	19.833(6)
<i>c</i> [Å]	13.009(5)
α [°]	90
β [°]	110.67(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2314.8(14)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.003
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.949
F(000)	792.0
Kristallgröße [mm ³]	0.309 × 0.293 × 0.193
Strahlungsquelle	CuKα (λ = 1.54178)
Messbereich 2θ [°]	8.524 – 156.508
Indexbereiche	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 25, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	4628
Unabhängige Reflexe	4628 [<i>R</i> _{int} = 0.3108, <i>R</i> _{sigma} = 0.0649]
Daten / Restraints / Parameter	4628/3/221
Goodness-of-fit an F ²	1.079
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0668, <i>wR</i> ₂ = 0.1775
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0842, <i>wR</i> ₂ = 0.1861
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.60/–0.43

*Zwillingsverfeinerung mit HKLF4-Daten [Matrix (1, 0, 0.1; 0.3, 1, 0; 0.2, 0, 1)].

Neben des Wasseraddukts konnten außerdem weitere Derivate des Silanolats isoliert und strukturell untersucht werden. Eine Umsetzung von Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) und Tetrabutylammoniumchlorid (**110**) mit Diphenylmethyl(trimethyl)silan (**112**) führte zu zwei unterschiedlichen Silanol-Silanolat-Addukten (**113** und **114**).



Schema 4.31: Synthese der beiden isolierten Silanol-Addukte **113** und **114**.

Die in Schema 4.31 gezeigte Synthese beabsichtigte eigentlich die Bildung, Isolierung und strukturelle Untersuchung des metallfreien Diphenylmethanids. Stattdessen konnten die zwei Silanoladdukte **113** und **114** isoliert werden. Das Silanol-Addukt **113** kristallisierte bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aus Toluol in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.30 dargestellt, wobei nur Wasserstoffatome, denen eine strukturbildene Wechselwirkung zugesprochen werden kann, dargestellt wurden.

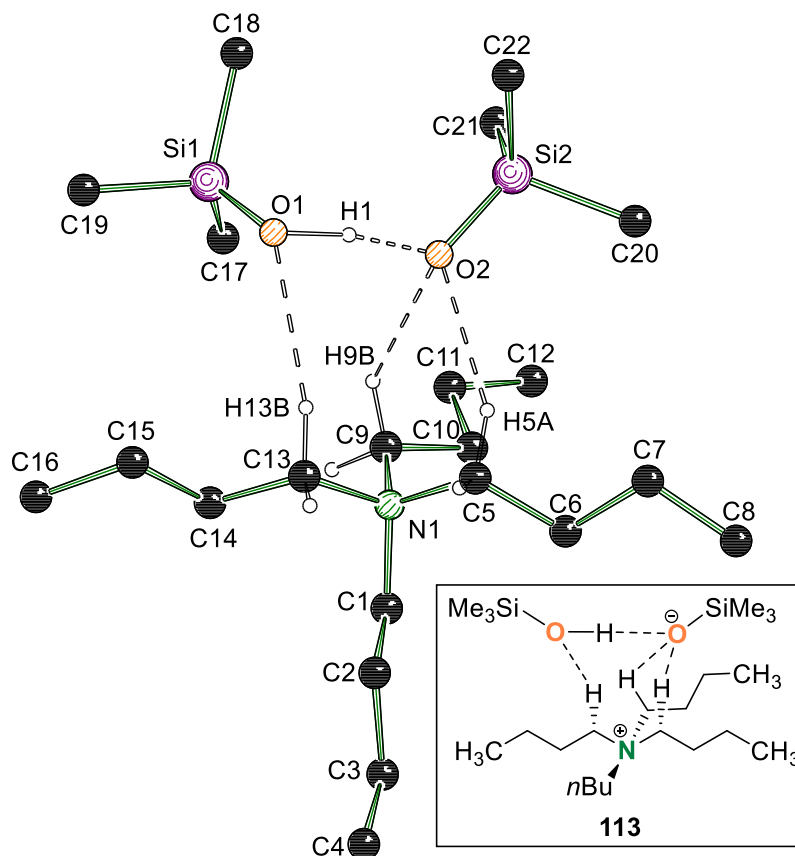


Abbildung 4.30: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Silanoladdukts **113** im Kristall. Aus Übersichtsgründen werden nur die Wasserstoffatome dargestellt, denen eine strukturgebende Wechselwirkung zugesprochen werden kann. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6142(12), Si1–C17 1.8709(18), Si1–C18 1.8777(17), Si1–C19 1.8670(18), Si2–O2 1.5958(12), Si2–C20 1.874(2), Si2–C21 1.874(2), Si2–C22 1.8707(19), N1–C1 1.5133(18), N1–C5 1.5297(19), N1–C9 1.5245(19), N1–C13 1.5283(19), O1–H1 1.09(3), O2...H1 1.36(3), O2...H9B 2.3592(11), O2...H5A 2.3955(11), O1...H13B 2.5582(12); O1–Si1–C17 111.26(7), C9–N1–C5 110.79(11), O1–Si1–C18 112.44(8), C9–N1–C13 106.72(11), O1–Si1–C19 109.25(8), C13–N1–C5 106.07(11), C17–Si1–C18 107.86(9), N1–C1–C2 115.11(12), C19–Si1–C17 108.86(8), C19–Si1–C18 107.01(8), O2–Si2–C20 110.62(8), C6–C5–N1 116.79(12), O2–Si2–C21 113.75(8), O2–Si2–C22 111.78(8), C21–Si2–C20 105.94(10), C10–C9–N1 118.08(13), C22–Si2–C20 106.45(10), C22–Si2–C21 107.89(9), C1–N1–C5 112.26(11), C14–C13–N1 115.66(12), C1–N1–C9 110.01(11), C1–N1–C13 110.79(11), O2...H1–O1 172(3), O1...H13B–C13 161.23(9), O2...H9B–C9 140.69(9), O2...H5A–C5 152.48(9).

Das metallfreie Silanolat bildet mit einem Äquivalent Trimethylsilanol ein Addukt aus, welches in Abbildung 4.30 dargestellt ist. Das Silanol wurde der Reaktionslösung nicht hinzugefügt, sondern stammt vermutlich aus der Reaktion von Silanolat mit Wasser zu Silanol und Hydroxid. Das Silanolat-Anion wird auch hier über mehrere Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Der Abstand zwischen O2...H1 ist mit 1.36(3) Å deutlich kleiner als die Wasserstoffbrückenbindung im Wasseraddukt **111** [1.7408(4) Å], was auf die höhere Acidität von Silanol gegenüber Wasser zurückzuführen ist. Dies wird auch an den größeren Bindungslängen zwischen O1–H1 mit 1.09(3) Å und O2–H2E 0.86152(19) Å im Wasseraddukt **111** deutlich. Das Silanolanion wird zusätzlich mit schwachen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Protonen der Butylgruppen des

Ammoniumkations stabilisiert. Im Allgemeinen ist die Stabilisierung des Silanol-Addukts **113** als sehr ähnlich zum Wasseraddukt **111** zu beschreiben, lediglich wenige Bindungsabstände unterscheiden sich auf Grund unterschiedlicher Moleküleigenschaften von Silanol und Wasser. Der Si2–O2-Abstand ist mit 1.5958(12) Å kürzer als in Kaliumtrimethylsilanolat mit einem Si–O-Abstand von 1.60(6) Å,^[97] wodurch auch eine höhere Reaktivität zu erwarten ist.

Neben dem Silanol-Addukt **113** konnte eine weitere Molekülstruktur im Kristall charakterisiert werden. Verbindung **114** ist eine Addukt bestehend aus metallfreiem Silanolat und drei Äquivalenten Silanol. Das Silanol-Addukt **114** kristallisierte ebenfalls bei –80 °C aus Toluol in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.31 dargestellt, wobei nur Wasserstoffatome, denen eine strukturbildende Wechselwirkung zugesprochen werden kann, dargestellt wurden.

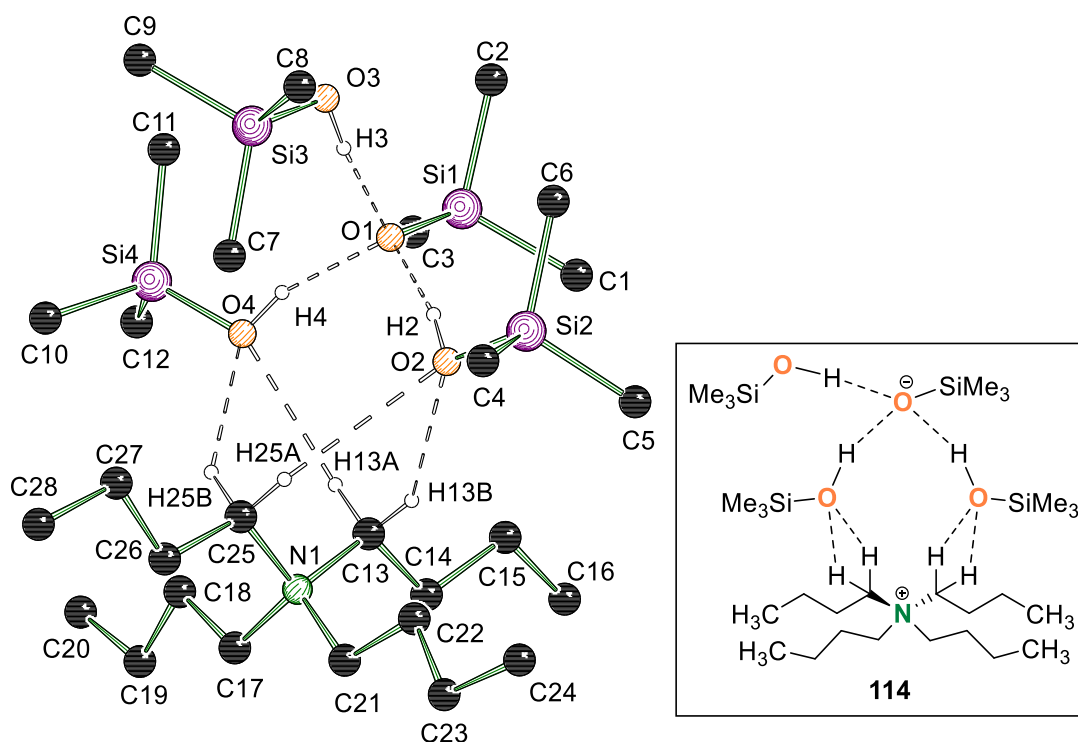


Abbildung 4.31: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Silanoladdukts **114** im Kristall. Aus Übersichtsgründen werden nur die Wasserstoffatome dargestellt, denen eine strukturgebende Wechselwirkung zugesprochen werden kann.

Auf Grund der unzureichenden Datenqualität ist lediglich die Diskussion der Atomkonnektivitäten sinnvoll. Das Silanolat-Anion wird in Verbindung **114** über

Wasserstoffbrückenbindungen mit drei Silanolen stabilisiert. Die Silanole gehen weiterhin noch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Butylgruppen des Ammonium-Kations ein, wie es bereits in Verbindung **111** und **113** zu beobachten war. In Tabelle 4.25 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerungen für die beiden metallfreien Silanolat-Silanoladdukte **113** und **114** angegeben.

Tabelle 4.25: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Silanol-Addukte **113** und **114**.

Verbindung	113	114
Empirische Formel	C ₂₂ H ₅₅ NO ₂ Si ₂	C ₂₈ H ₇₅ NO ₄ Si ₄
Formelmass [g·mol ⁻¹]	421.85	602.25
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	11.7061(12)	10.925(15)
<i>b</i> [Å]	14.667(2)	13.87(2)
<i>c</i> [Å]	16.6948(19)	14.92(3)
α [°]	90	85.44(5)
β [°]	98.943(6)	70.40(6)
γ [°]	90	68.68(5)
Zellvolumen [Å ³]	2831.6(6)	1981(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.990	1.010
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.140	0.178
F(000)	952.0	676.0
Kristallgröße [mm ³]	0.997 × 0.426 × 0.421	0.479 × 0.162 × 0.098
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.486 – 55.996	4.418 – 51.996
Indexbereiche	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	19547	27102
Unabhängige Reflexe	6817 [R _{int} = 0.0309, R _{sigma} = 0.0396]	7755 [R _{int} = 0.0618, R _{sigma} = 0.0725]
Daten / Restraints / Parameter	6817/0/258	7755/0/165
Goodness-of-fit an F ²	1.030	1.085
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0439, <i>wR</i> ₂ = 0.1070	<i>R</i> ₁ = 0.0934, <i>wR</i> ₂ = 0.2159
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0662, <i>wR</i> ₂ = 0.1221	<i>R</i> ₁ = 0.1223, <i>wR</i> ₂ = 0.2291
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.34/-0.31	1.54/-0.95

Um die Quelle des Wassers in Verbindung **111** und der Silanole in Verbindung **113** und **114** ausfindig zu machen, wurden im Anschluss die eingesetzten Edukte näher untersucht. Es stellte sich heraus, dass sowohl das eingesetzte Tetrabutylammoniumchlorid (**110**), als auch Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) Wasser enthielten, was als Quelle für die beobachteten Silanole vermutet wurde. Tetrabutylammoniumchlorid (**110**) ließ sich, durch Lösen in heißem THF und anschließendem Erkalten, wasserfrei rekristallisieren. Eine Rekristallisation von Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) in Toluol ergab jedoch das in Abbildung 4.32 dargestellte Koordinationspolymer aus Kaliumtrimethylsilanolat und Wasser. Eine thermische Trocknung durch Sublimation war ohne Zersetzung des Kaliumtrimethylsilanolats nicht erfolgreich. Verbindung **115** kristallisierte bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Toluol in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.32 dargestellt, wobei nur Wasserstoffatome, denen eine strukturbildende Wechselwirkung zugesprochen werden kann, dargestellt wurden.

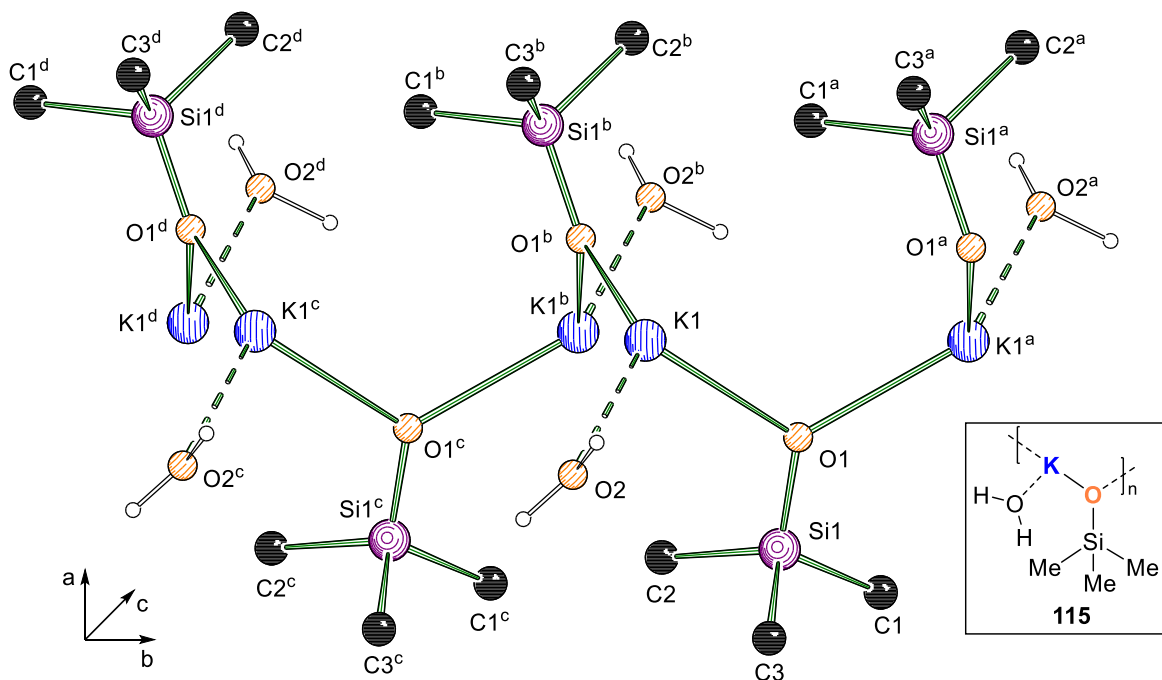
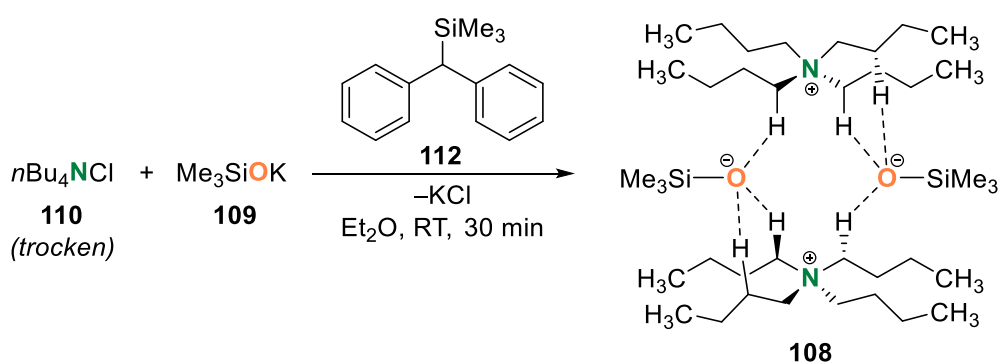


Abbildung 4.32: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Addukts **115** zwischen Kaliumtrimethylsilanolat und Wasser im Kristall. Aus Übersichtsgründen werden nur die Wasserstoffatome dargestellt, denen eine strukturgebende Wechselwirkung zugesprochen werden kann. Symmetrieoperationen $a = 1-x, -0.5+y, 1.5-z$; $b = 1-x, 0.5+y, 1.5-z$; $c = x, 1+y, z$; $d = 1-x, 1.5+y, 1.5-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1–O1 2.7448(5), K1...O2 2.6354(5), Si1–O1 1.6094(4), K1–O1^b 2.6622(5), Si1–C1 1.8714(7), Si1–C2 1.8774(7), Si1–C3 1.8766(7); O2...K1–O1^b 136.513(15), O1–Si1–C3 111.09(3), O2...K1–O1 103.967(15), O1^b...K1–O1 97.626(10), C1–Si1–C2 106.66(4), C1–Si1–C3 109.19(3), C3–Si1–C2 107.44(3), Si1–O1–K1 117.99(2), O1–Si1–C1 111.62(3), O1–Si1–C2 110.65(3).

Die asymmetrische Einheit des in Abbildung 4.32 dargestellten Koordinationspolymers beinhaltet ein Silanolat, ein Kaliumkation und ein Wassermolekül. Das Koordinationspolymer setzt sich entlang der b-Achse fort und wird über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserprotonen und dem Silanolat entlang der c-Achse verbrückt. Das Kaliumkation ist durch das Sauerstoffzentrum des Wassers und zwei Silanolate dreifach koordiniert. Der Si1–O1-Abstand ist mit 1.6094(4) Å vergleichbar mit dem Si–O-Abstand aus Kaliumtrimethylsilanolat (1.60(6) Å).^[97] Aus der isolierten Struktur geht hervor, dass das eingesetzte Kaliumtrimethylsilanolat Wasser enthielt, welches vermutlich die Quelle der beobachteten Silanole aus Verbindung **113** und **114** ist. Eine Trocknung durch Sublimation ist auf Grund der thermischen Zersetzung von Kaliumtrimethylsilanolat nicht erfolgreich gewesen. In Tabelle 4.26 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerungen für das Addukt aus Wasser und Kaliumtrimethylsilanolat **115** angegeben.

Eine Umsetzung des getrockneten Tetrabutylammoniumchlorids (**110**) und Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) mit Diphenylmethyl(trimethyl)silan (**112**) resultierte in dem erhofften metallfreien Silanolat **108**.



Schema 4.32: Synthese des metallfreien Silanolats **108**.

Das dimere metallfreie Silanolat **108** kristallisierte bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aus Toluol in Form farbloser Blöcke im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbca$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.33 dargestellt, wobei nur Wasserstoffatome, denen eine strukturbildene Wechselwirkung zugesprochen werden kann dargestellt wurden. Außerdem wurden zur besseren Übersicht Toluol-Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

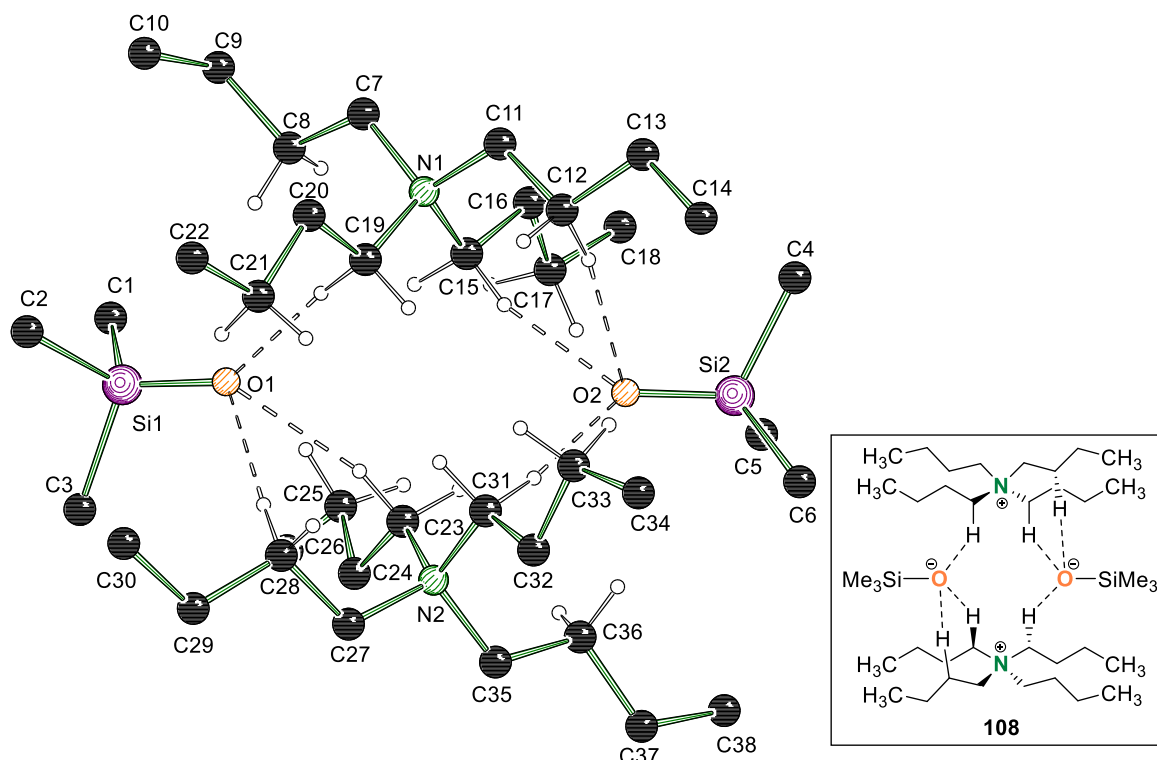
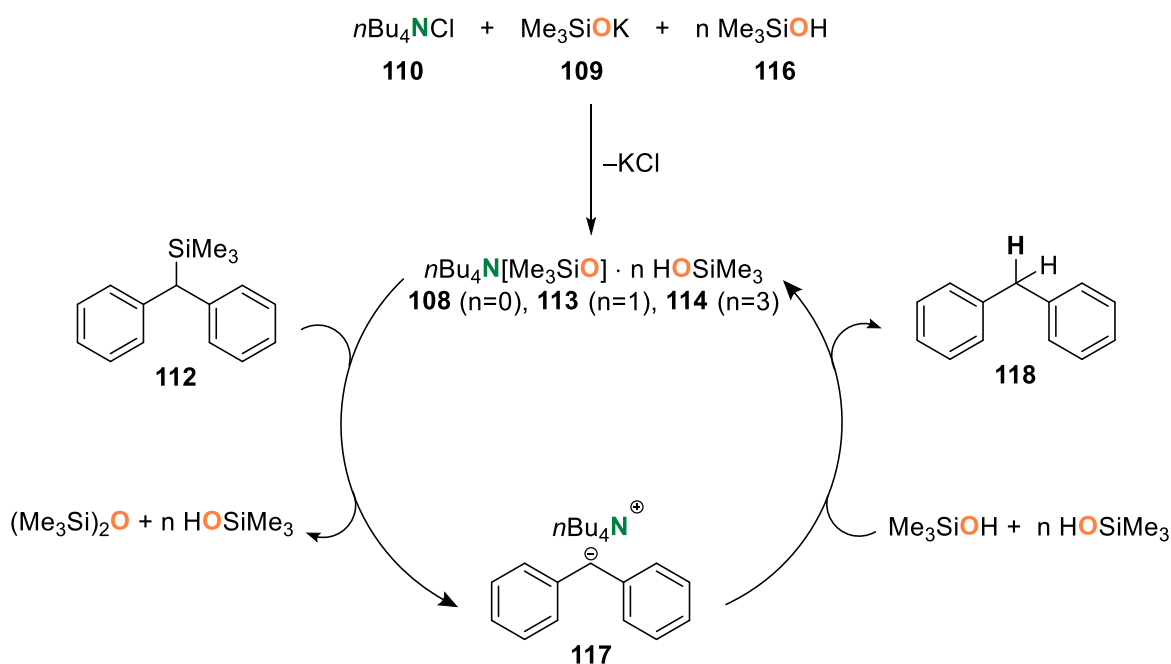


Abbildung 4.33: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des metallfreien Silanolats **108** im Kristall. Aus Übersichtsgründen werden nur die Wasserstoffatome dargestellt, denen eine strukturgebende Wechselwirkung zugesprochen werden kann. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.569(2), Si1–C1 1.891(4), Si1–C2 1.889(3), Si1–C3 1.884(3), Si2–O2 1.578(2), Si2–C4 1.889(3), Si2–C5 1.886(3), Si2–C6 1.896(4), O1···H28A 2.46279(9), O1···H23A 2.12472(6), O1···H19A 2.00810(6), O2···H31A 2.02399(6), O2···H12A 2.33601(8), O2···H15A 2.27516(7); O1–Si1–C1 113.00(14), O1–Si1–C2 112.49(15), O1–Si1–C3 113.55(13), C27–N2–C23 111.03(19), C2–Si1–C1 105.85(18), C27–N2–C31 111.4(2), C3–Si1–C1 104.59(16), C31–N2–C23 105.06(18), C3–Si1–C2 106.69(15), C35–N2–C23 111.2(2), O2–Si2–C4 113.62(13), C35–N2–C27 106.96(18), O2–Si2–C5 113.20(13), C35–N2–C31 111.22(19), O2–Si2–C6 114.78(16), C4–Si2–C6 105.21(18), C5–Si2–C4 104.61(15), C5–Si2–C6 104.38(18), C7–N1–C11 106.14(19), C7–N1–C15 111.4(2), C7–N1–C19 111.9(2), C11–N1–C15 111.1(2), C19–N1–C11 111.7(2), C19–N1–C15 104.62(18), O1···H28A–C28 170.4827(5), O1···H23A–C23 154.6645(7), O1···H19A–C19 170.3825(2), O2···H31A–C31 166.8178(5), O2···H12A–C12 178.68537(4), O2···H15A–C15 158.3640(7).

Die asymmetrische Einheit beinhaltet das gesamte in Abbildung 4.33 dargestellte dimere metallfreie Silanolat. Die Symmetrie wird dabei von einem nicht dargestellten Toluol-Lösungsmittelmolekül gebrochen. Der Abstand zwischen Sauerstoff- und Stickstoffzentrum ist mit ca. 4 Å im Vergleich zum Metall-Sauerstoff-Abstand in Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) mit 2.61 Å sehr viel größer.^[97] Die sterisch anspruchsvollen Butylgruppen des Ammoniums sorgen für eine Abschirmung des Silanolats, wodurch das kationische Stickstoffzentrum einen großen Abstand zum anionischen Sauerstoffzentrum einnimmt. Dadurch liegt mehr Ladung auf dem anionischen Sauerstoffzentrum, was sich wiederum in einem kurzen Si–O-Abstand äußert, der mit 1.569(2) Å der kürzeste der erhaltenen Derivat-Strukturen ist. Das dadurch freier vorliegende Silanolat-Anion zeigt vermutlich deswegen eine erhöhte Reaktivität gegenüber Organotrimethylsilanen, wie es O'SHEA *et al.* beobachtet haben.

Auch in Verbindung **108** wird das Silanolat, wie bereits in den vorherigen Strukturen gezeigt, über schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit den Protonen der Butylketten stabilisiert.

Interessant bei der Synthese von **108** ist, dass es trotz des beobachteten Wassers im eingesetzten Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) isoliert werden konnte und es nur in Ansätzen zu beobachten war, in denen das Organotrimethylsilan **112** eingesetzt wurde. Das Organotrimethylsilan sollte jedoch eigentlich mit dem metallfreien Silanolat **108** das entsprechende Carbanionäquivalent bilden. Wird kein Organotrimethylsilan bei der Synthese verwendet, lassen sich wiederum nur die bereits vorgestellten Silanol-Addukte **113** und **114** isolieren. Das Organotrimethylsilan **112** muss also für die Isolierung des metall- und silanolfreien Silanolats **108** von Bedeutung sein. Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus von O'SHEA *et al.* (Abbildung 4.29) resultiert aus dem Organotrimethylsilan unter einem Si–C-Bindungsbruch das entsprechende Carbanionäquivalent, welches wiederum nucleophil an einem Aldehyd angreifen kann. Auf Grundlage dieses Mechanismus wurde in Schema 4.33 ein mechanistischer Vorschlag zur Darstellung des metall- und silanolfreien Silanolats **108** gegeben.



Schema 4.33: Mechanistische Vorstellung der Darstellung des metall- und silanolfreien Silanolats **108** unter Deprotonierung der Silanol-Verunreinigung durch das Carbanion **117**.

Zunächst reagieren Tetrabutylammoniumchlorid (**100**), Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) und Silanol-Verunreinigungen (**116**) zu den beobachteten metallfreien Silanol-Addukten **113** und **114** (je nach Silanolanteil). Diese Silanol-Addukte sollten ebenfalls in der Lage sein,

das Organotrimethylsilan **112** zu aktivieren und schließlich das metallfreie Carbanion **117** zu bilden. Der von O'SHEA *et al.* verwendete Aldehyd, welcher mit dem Carbanion durch Carbonyladdition abreagiert, fehlt in diesem Beispiel. Daher ist es vorstellbar, dass dieses Carbanion im Anschluss als Deprotonierungsreagenz für die Silanol-Verunreinigungen dient und den Silanolanteil in der Lösung senkt. Das daraus resultierende metallfreie Silanolat beginnt den Zyklus erneut, bis letztlich der Silanolanteil soweit gesenkt wurde, dass das metall- und silanolfreie Silanolat **108** isoliert werden kann. Das eingesetzte Organotrimethylsilan **112** könnte also in der Synthese des metallfreien Silanolats **108** als eine Art Trocknungsreagenz gewirkt haben und so die Isolierung überhaupt erst ermöglicht haben. Für die vorgestellte Reaktion von O'SHEA *et al.* könnte es unerheblich sein, ob die Silanol-Addukte **113** und **114** oder das metall- und silanolfreie Silanolat **108** während der Reaktion vorliegt, da theoretisch alle in der Lage sein könnten den von O'SHEA *et al.* vorgeschlagenen Autokatalyse-Zyklus einzugehen. In Tabelle 4.26 sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerungen für das metall- und silanolfreie Silanolat **108** angegeben.

Tabelle 4.26: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen des Wasser-Kaliumtrimethylsilanolats **115** und des metallfreien Silanolats **108**.

Verbindung	115	108
Empirische Formel	C ₃ H ₁₁ KO ₂ Si	C ₄₅ H ₉₈ N ₂ O ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	146.31	755.43
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	10.8582(9)	19.0500(9)
<i>b</i> [Å]	6.0958(5)	18.6080(8)
<i>c</i> [Å]	11.6186(9)	29.0868(13)
α [°]	90	90
β [°]	99.351(3)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	758.81(11)	10310.8(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.281	0.973
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.773	0.854
F(000)	312.0	3408.0
Kristallgröße [mm ³]	0.324 × 0.188 × 0.078	0.383 × 0.187 × 0.138
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)
Messbereich 2θ [°]	7.108 – 82.38	6.076 – 144.984

Indexbereiche	$-19 \leq h \leq 19,$ $-11 \leq k \leq 10,$ $-20 \leq l \leq 19$	$-23 \leq h \leq 23,$ $-23 \leq k \leq 16,$ $-35 \leq l \leq 31$
Gemessene Reflexe	15930	85277
Unabhängige Reflexe	4714 [$R_{int} = 0.0227,$ $R_{sigma} = 0.0246$]	10111 [$R_{int} = 0.0918,$ $R_{sigma} = 0.0490$]
Daten / Restraints / Parameter	4714/0/75	10111/0/475
Goodness-of-fit an F^2	1.065	1.087
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0229,$ $wR_2 = 0.0604$	$R_1 = 0.0721,$ $wR_2 = 0.1920$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0278,$ $wR_2 = 0.0629$	$R_1 = 0.0880,$ $wR_2 = 0.2032$
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.42/-0.33	0.56/-0.27

Neben den bereits vorgestellten Addukten **108**, **111**, **113** und **114** konnte auch ein Addukt mit Kohlenstoffdioxid isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Verbindung **119** kristallisierte während der Kristallselektion mit Hilfe des *X-Temp 2 Systems*^[98] bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ auf dem Objektträger in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.34 dargestellt, wobei nur Wasserstoffatome, denen eine strukturbildene Wechselwirkung zugesprochen werden kann, dargestellt wurden.

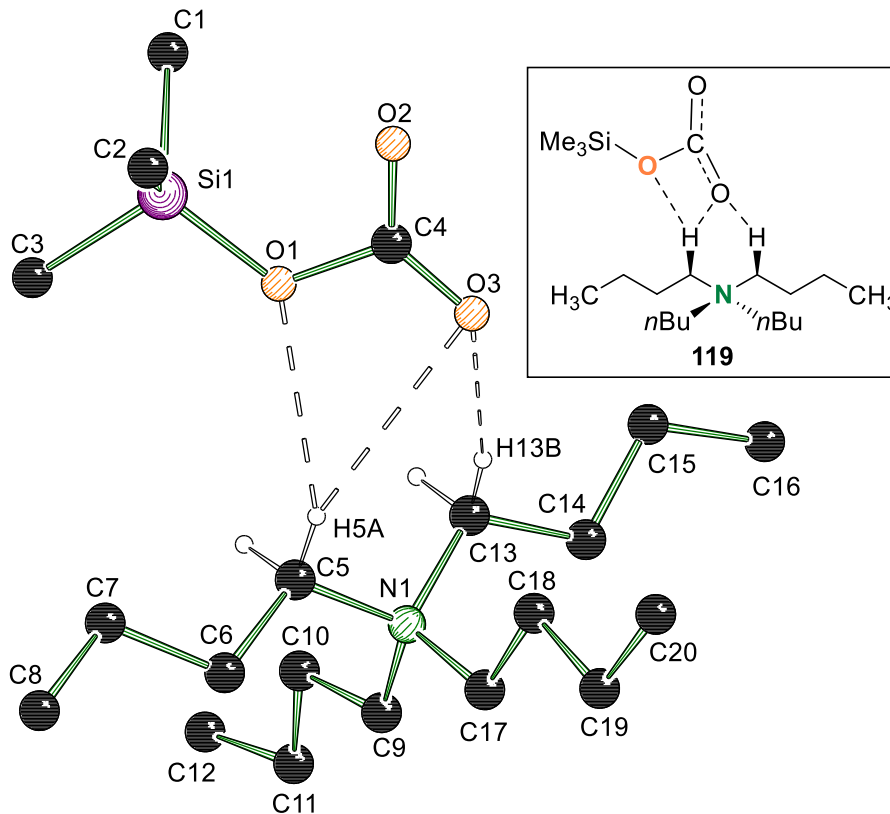


Abbildung 4.34: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des CO₂-Silanolat-Addukts **119** im Kristall. Aus Übersichtsgründen werden nur die Wasserstoffatome dargestellt, denen eine strukturgebende Wechselwirkung zugesprochen werden kann. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.718(2), Si1–C1 1.875(2), Si1–C2 1.856(4), Si1–C3 1.850(3), O1–C4 1.399(3), O2–C4 1.234(2), O3–C4 1.227(3), N1–C5 1.514(3), N1–C9 1.518(3), N1–C13 1.522(2), O1···H5A 2.6812(6), O3···H5A 2.9231(10), O3···H13B 2.2395(7); C5–N1–C13 105.82(14), C5–N1–C17 111.34(16), C9–N1–C13 111.02(16), C9–N1–C17 105.55(14), C17–N1–C13 111.08(15), C6–C5–N1 115.34(15), O1–Si1–C1 110.32(13), O1–Si1–C2 114.24(14), O1–Si1–C3 102.91(15), C2–Si1–C1 112.12(16), C3–Si1–C1 107.52(15), C3–Si1–C2 109.13(18), C4–O1–Si1 116.41(14), O2–C4–O1 114.13(18), O3–C4–O1 115.26(18), O3–C4–O2 130.6(2), C5–N1–C9 112.14(15), O1···H5A–C5 137.948(14), O3···H5A–C5 143.957(4), O3···H13B–C13 166.228(7).

In Abbildung 4.34 ist das Addukt aus metallfreiem Silanolat mit Kohlenstoffdioxid gezeigt, letzteres wurde vermutlich während der Kristallselektion aus der Umgebung aufgenommen. Dabei koordiniert das Sauerstoffzentrum des Silanolats das Kohlenstoffzentrum des Kohlenstoffdioxids, dies zeigt sich auch durch die längere O1–C4-Bindungslänge von 1.399(3) Å im Vergleich zu den Bindungslängen von O3–C4 (1.227[3] Å) und O2–C4 (1.234[2] Å). Zusätzlich wird das Silanolat durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit den Protonen der Butylgruppe stabilisiert. Aus dem gleichen Versuchsansatz konnte außerdem noch ein Kohlensäure-Addukt (**120**) isoliert werden, welches ebenfalls während der Kristallselektion mit Hilfe des *X-Temp 2 Systems* bei –80 °C auf dem Objektträger kristallisierte. Verbindung **120** kristallisierte in Form farbloser Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.35 dargestellt, wobei nur Wasserstoffatome, denen eine strukturbildene Wechselwirkung

zugesprochen werden kann, dargestellt wurden. Auf Grund der unzureichenden Datenqualität ist lediglich die Diskussion der Atomkonnectivitäten sinnvoll.

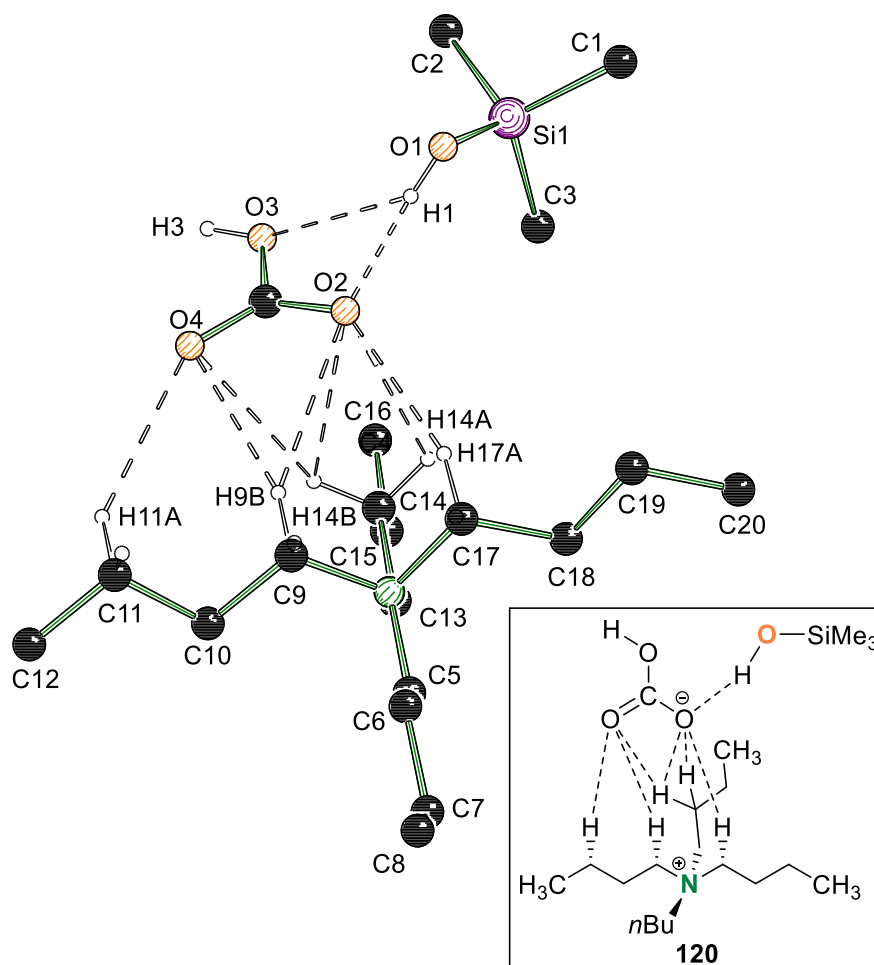


Abbildung 4.35: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Hydrogencarbonat-Silanol-Addukts **120** im Kristall. Aus Übersichtsgründen werden nur die Wasserstoffatome dargestellt, denen eine strukturelle Wechselwirkung zugesprochen werden kann. Auf Grund der unzureichenden Datenqualität ist nur eine Diskussion der Atomkonnectivität sinnvoll.

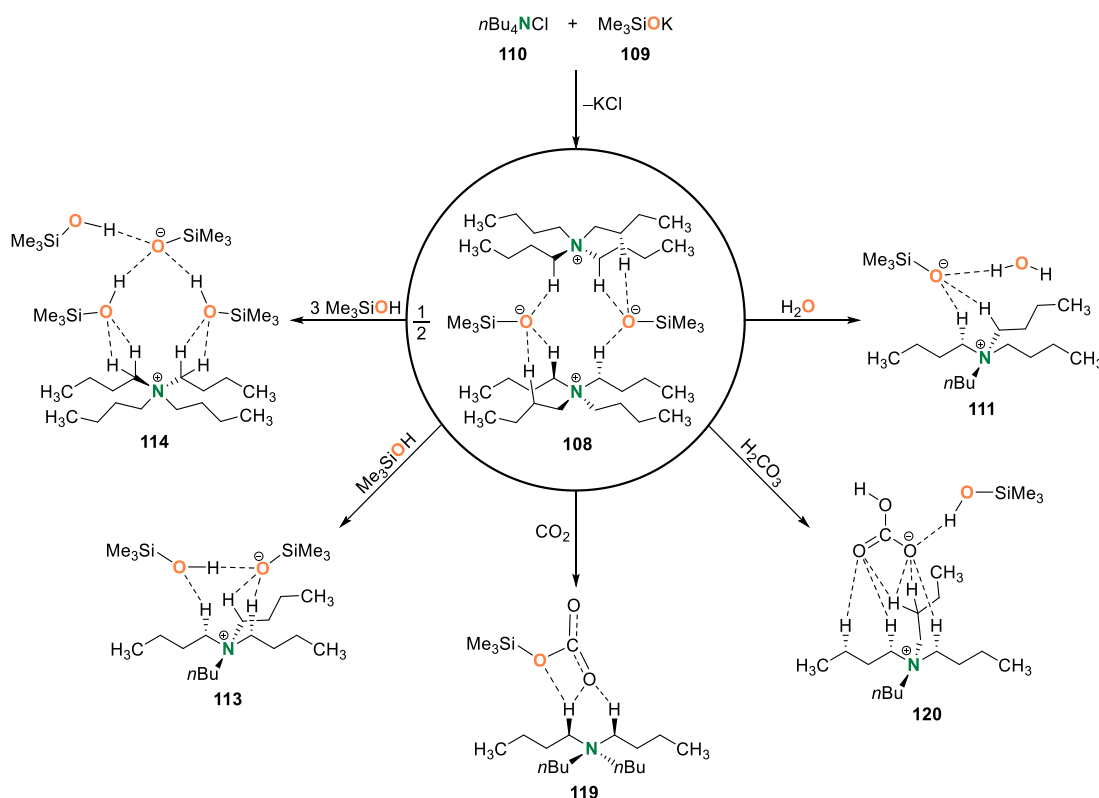
Das in Abbildung 4.35 dargestellte Addukt **120** ist vermutlich ein Produkt aus der Reaktion von Wasser mit Kohlenstoffdioxid unter Bildung von Kohlensäure, welche wiederum, auf Grund ihrer höheren Acidität ($pK_s \sim 6$), das Silanolat zum Silanol ($pK_s \sim 11$) protoniert und schließlich das Addukt **120** bildet. Dabei wird das Anion (Hydrogencarbonat) abermals durch Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Silanol und den Butylgruppen des Ammoniums stabilisiert. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Strukturverfeinerungen für die Addukte **119** und **120** sind in Tabelle 4.27 angegeben.

Tabelle 4.27: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Addukte **119** und **120**.

Verbindung	119	120
Empirische Formel	C ₂₀ H ₄₅ NO ₃ Si	C ₂₀ H ₄₇ NO ₄ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	375.66	393.67
Temperatur [K]	100	100.02
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> [Å]	12.071(5)	9.238(8)
<i>b</i> [Å]	13.747(5)	11.389(9)
<i>c</i> [Å]	15.158(6)	12.956(10)
α [°]	90	97.65(2)
β [°]	108.826(8)	107.203(17)
γ [°]	90	109.212(19)
Zellvolumen [Å ³]	2380.7(16)	1188.8(17)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.048	1.100
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.115	0.121
F(000)	840.0	440.0
Kristallgröße [mm ³]	0.5 × 0.21 × 0.13	0.154 × 0.147 × 0.085
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.648 – 52	4.486 – 53.998
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	29447	28380
Unabhängige Reflexe	4661 [<i>R</i> _{int} = 0.0424, <i>R</i> _{sigma} = 0.0328]	5205 [<i>R</i> _{int} = 0.0914, <i>R</i> _{sigma} = 0.0730]
Daten / Restraints / Parameter	4661/0/273	5205/0/250
Goodness-of-fit an F ²	1.072	1.082
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0567, <i>wR</i> ₂ = 0.1319	<i>R</i> ₁ = 0.0556, <i>wR</i> ₂ = 0.1102
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0766, <i>wR</i> ₂ = 0.1457	<i>R</i> ₁ = 0.0984, <i>wR</i> ₂ = 0.1220
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.48/-0.39	0.39/-0.41

4.3.1 Fazit

Im Rahmen des Kooperationsprojekts mit O'SHEA *et al.* konnte das von ihnen zur Aktivierung von Organotrimethylsilanen genutzte metallfreie Silanolat **108** kristallisiert und dessen Molekülstruktur im Kristall aufgeklärt werden. Dabei ergaben sich weiterhin einige Derivate bzw. Addukte, in denen Moleküle aus Verunreinigungen, Feuchtigkeit oder Umgebung in die Struktur mit eingebaut wurden. Bei den beobachteten Addukt-Strukturen **111**, **113**, **114**, **119** und **120** handelt es sich ebenfalls um metallfreie Silanolate, die zumindest theoretisch dazu in der Lage sein sollten, die von O'SHEA *et al.* beschriebene Reaktion einzugehen. Bestandteil zukünftiger Untersuchungen könnten demnach Reaktivitätsexperimente mit den isolierten Addukten gegenüber Organotrimethylsilanen sein. Auf Grund des von O'SHEA *et al.* beschriebenen Autokatalyse-Zyklus ist es jedoch auch vorstellbar, dass bereits kleine Mengen des reinen metallfreien Silanolats **108** genügen, um die Reaktion zum Abschluss zu bringen.



Schema 4.34: Übersicht aller isolierter metallfreien Silanolate.

Zur Bewertung der Reaktivität kann der Si–O-Abstand herangezogen werden, dabei ist zu erwarten, dass je kürzer der Si–O-Abstand ist, desto mehr Ladung liegt auf dem Sauerstoffzentrum und desto reaktiver ist das Silanolat. Ein Vergleich aller erhaltenen

Silanolat-Derivate zeigt, dass Verbindung **108** mit 1.569(2) Å den kürzesten Si–O-Abstand aufweist und demnach auch die höchste Reaktivität aufzeigen sollte. Doch auch das Silanolat-Wasser-Addukt **111** (1.5880[17] Å) und das Silanol-Silanolat-Addukt **113** (1.5958[12] Å) zeigen kürzere Si–O-Abstände, als sie in Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) (1.60[6] Å^[97]) beobachtet werden können und sollten demnach auch reaktiver sein. In Tabelle 4.28 sind die Si–O-Abstände aller erhaltenen Derivat in aufsteigender Reihenfolge zusammengefasst.

Tabelle 4.28: Vergleich der Si–O-Abstände der erhaltenen Silanolat-Strukturen.

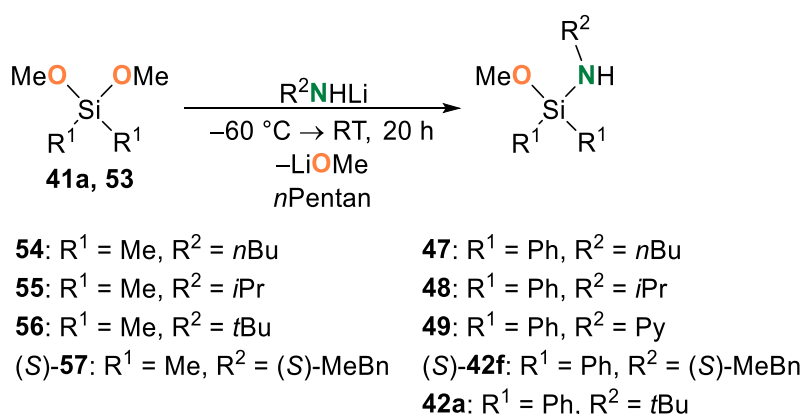
Eintrag	Verbindung	Beschreibung	Si–O-Abstand [Å]
1	108	O'SHEA-Reagenz ^[95]	1.569(2)
2	111	Silanolat-Wasser-Addukt	1.5880(17)
3	113	Silanol-Addukt	1.5958(12)
4	109	Kaliumtrimethylsilanolat	1.60(6) Å ^[97]
5	115	Kaliumsilanolat-Wasser-Addukt	1.6094(4)
6	119	CO ₂ -Addukt	1.718(2)

5 Zusammenfassung

5.1 Alkoxyaminosilane

Der Schwerpunkt dieser Arbeit sollte auf die Entwicklung und Untersuchung von selektiven Substitutionsreaktionen an Siliciumzentren gelegt werden, hin zu Silanbausteinen mit unterschiedlichen reaktiven funktionellen Gruppen. Außerdem sollten grundlegende Methoden und deren Verständnis erweitert werden.

Hierzu wurde ein effektiver Alkoxy-Amin-Austausch mittels primären Amiden entwickelt. Dieser Syntheseweg erlaubt es, hoch selektiv und unabhängig vom sterischen Anspruch der Substituenten Alkoxyaminosilane aufzubauen, bei denen alternative Syntheserouten über Chlorsilane versagen oder nur in mäßigen Ausbeuten bzw. Selektivitäten resultieren.



Schema 5.1: Allgemeine Reaktionsgleichung für den Alkoxy-Amin-Austausch.

Es gelang dabei eine Reihe neuer Vertreter der Stoffklasse der Alkoxyaminosilane darzustellen. Verbindung **48** (*i*Pr) konnte bereits über die entsprechende Chlorsilanvorstufe dargestellt werden,^[79] jedoch mit einer recht geringen Ausbeute von 37%. Über den Alkoxy-Amin-Austausch konnte hingegen eine Ausbeute von 87% erreicht werden. Die Verbindungen **42a**, **(S)-42f** und **49** waren bereits durch Vorarbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis bekannt, wurden jedoch im Hinblick auf ihre Folgechemie weiter untersucht.^[55,58] Für zwei der synthetisierten phenylsubstituierten Alkoxyaminosilane gelang zudem eine strukturelle Aufklärung per Einkristallröntgenstrukturanalyse, welche in Abbildung 5.1 dargestellt sind.

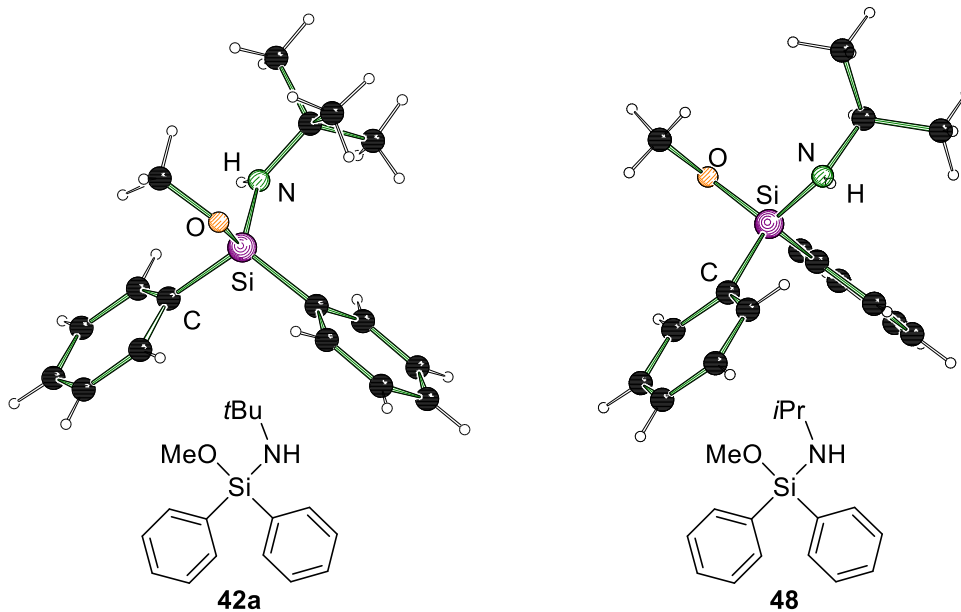
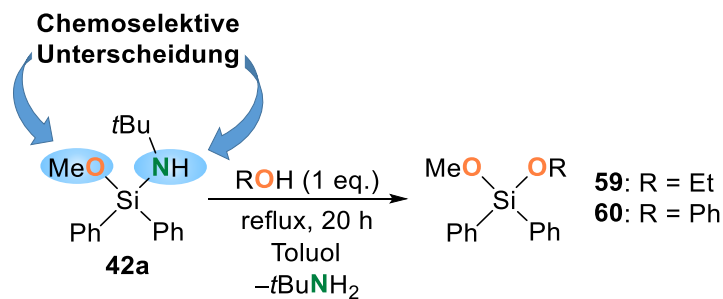


Abbildung 5.1: Molekülstrukturen im Kristall der Verbindungen **42a** und **48**.

Der einfache und effektive Zugang zu Alkoxyaminosilanen ermöglicht außerdem die Synthese von unsymmetrisch substituierten Dialkoxysilanen, da sich die funktionellen Gruppen dieser Stoffklasse chemoselektiv von Alkoholen unterscheiden lassen.



Schema 5.2: Chemoselektive Unterscheidung bei der Alkoholyse des Alkoxyaminosilans **42a**.

Dialkoxysilane lassen sich zwar auch über die Reaktion der entsprechenden Chlorsilanvorstufen mit Alkoholen darstellen und sind somit bereits literaturbekannt, jedoch unterliegt diese Syntheseroute häufig ungewollten Austauschprozessen oder Mehrfachsubstitutionen. Der Syntheseweg über Alkoxyaminosilane nutzt dabei effektiv den hohen Energiegewinn beim Übergang einer Si–N- zu einer Si–O-Bindung aus, wodurch die hohe Selektivität dieser Reaktion zu erklären ist.

5.2 Metallderivate der Alkoxyaminosilane

Neben der Synthese der Alkoxyaminosilane über den bereits vorgestellten Alkoxy-Amin-Austausch wurden Deprotonierungsreaktionen mit verschiedenen Metallalkylverbindungen untersucht. Dabei gelang es, eine Reihe N-metallierter Produkte zu erhalten, die sich einkristallröntgenstrukturanalytisch untersuchen ließen und in Abhängigkeit des eingesetzten Metallalkyls oder des sterischen Anspruchs des Silans unterschiedliche Struktur motive aufwiesen.

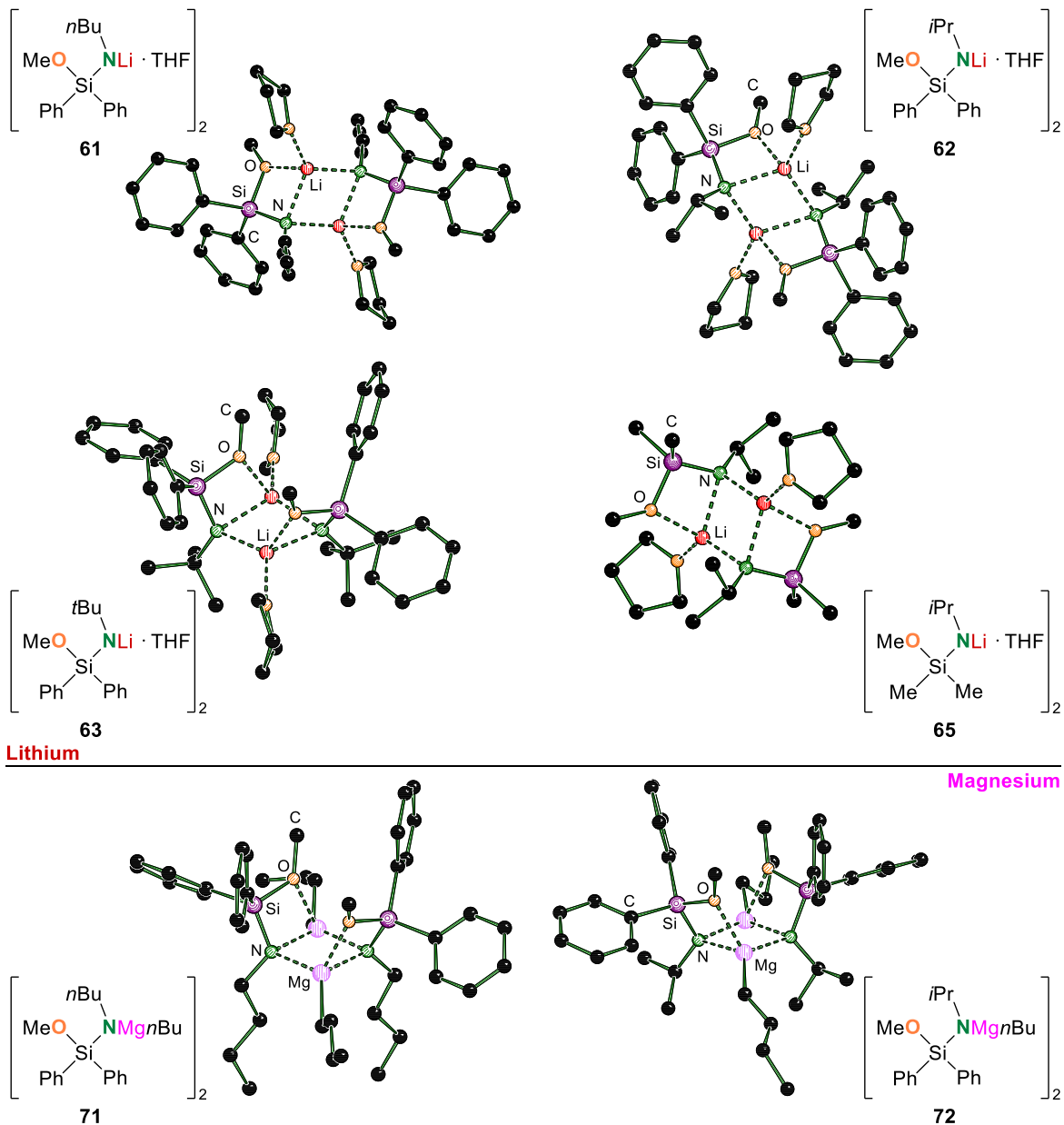
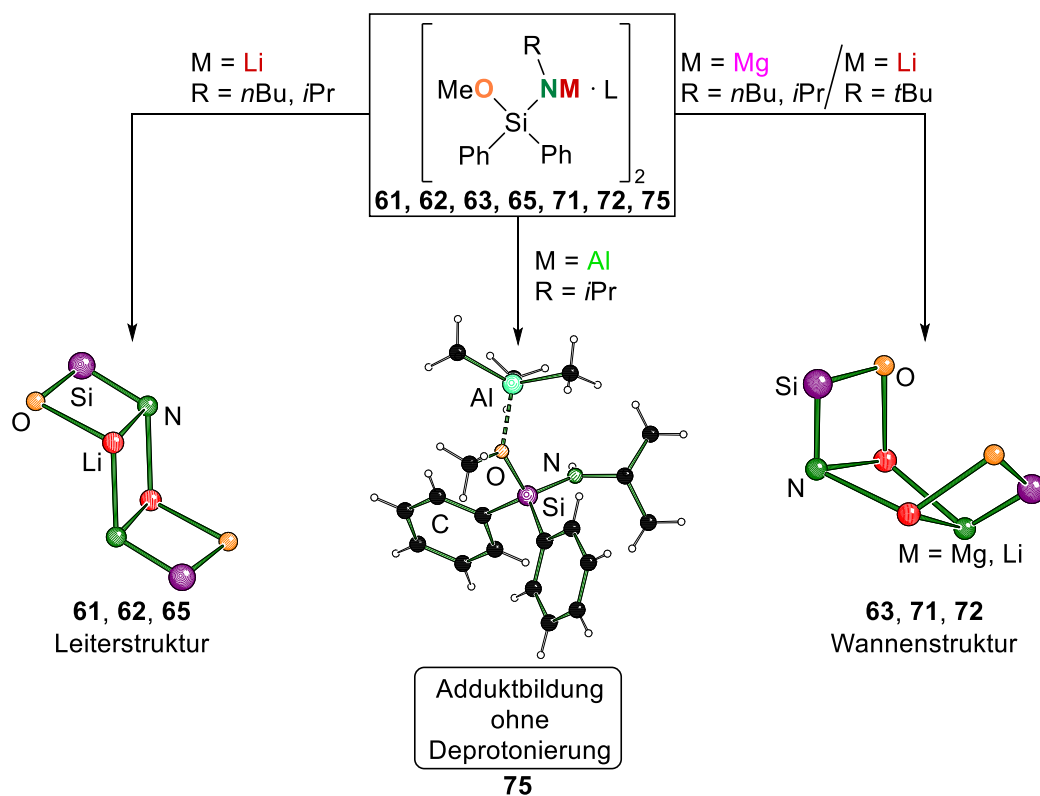


Abbildung 5.2: Molekülstrukturen ausgewählter Metallderivate im Kristall.

Es zeigte sich, dass alle erhaltenen Lithium- und Magnesiumderivate eine dimere Struktur im Festkörper ausbilden, die sich aus drei anellierten Vierringen ergibt. Die Anordnung dieser Vierringe steht jedoch in Abhängigkeit des Metalls bzw. des sterischen Anspruchs der Organofunktion am Stickstoffzentrum. Bei Lithiumderivaten mit geringem sterischen Anspruch an der Aminofunktion wird ein Leiterstrukturmotiv eingenommen, wohingegen beim *tert*Butyl-substituierten Stickstoffzentrum bzw. bei Magnesiumderivaten eine Wannenstruktur eingenommen wird. Durch Variation des Metalls bzw. der Aminosubstituenten lässt sich das erhaltene Strukturmotiv im Kristall steuern. Die Verwendung von Trimethylaluminium als Deprotonierungsreagenz führte zudem zu einer ungewöhnlichen Adduktbildung, bei der das Aluminiumkation durch die Methoxyfunktion koordiniert wird und die Aminofunktion weiterhin protoniert vorliegt.



Schema 5.3: Zusammenfassung der erhaltenen Struktur motive in Abhängigkeit der Substituenten und des Metalls.

Auf Grundlage dieser experimentell erhaltenen Ergebnisse wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um einen tieferen Einblick in die Deprotonierungsreaktionen der untersuchten Alkoxyaminosilane zu erhalten. Dabei ergab sich eine Erhöhung der Energiebarriere von *n*Butyllithium ($+37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) über Dibutylmagnesium ($+65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) zu Trimethylaluminium ($+142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

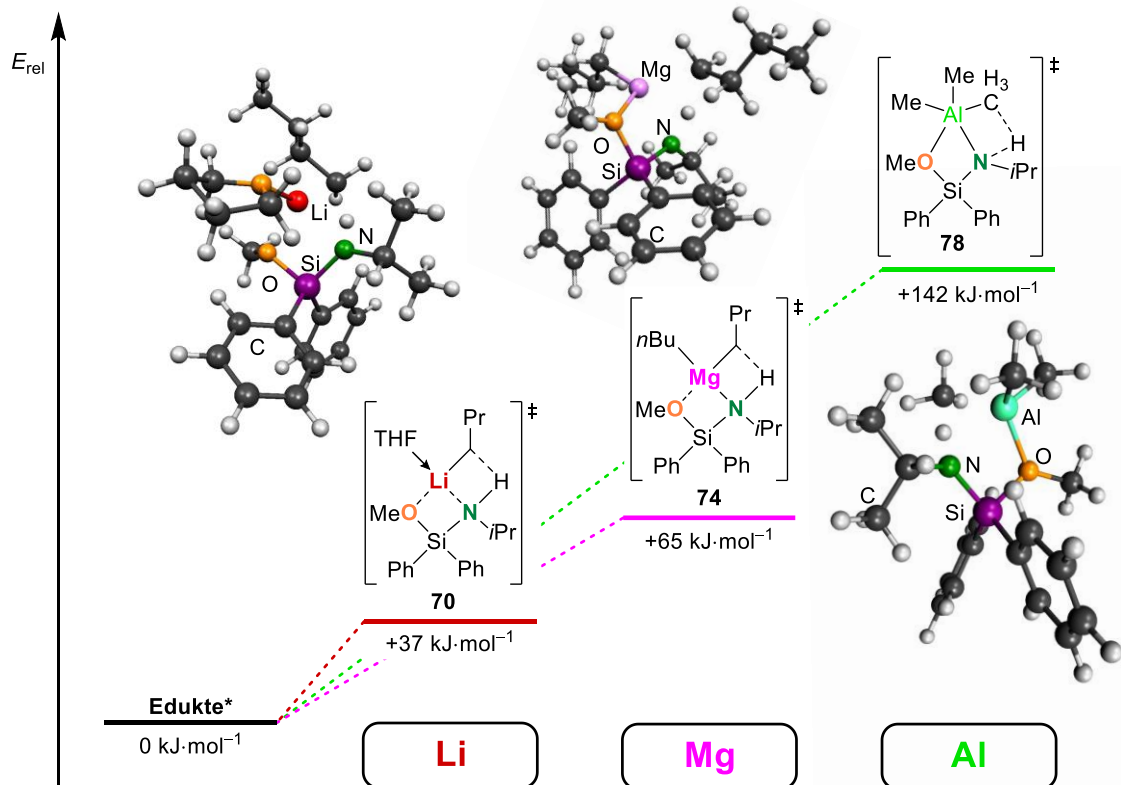
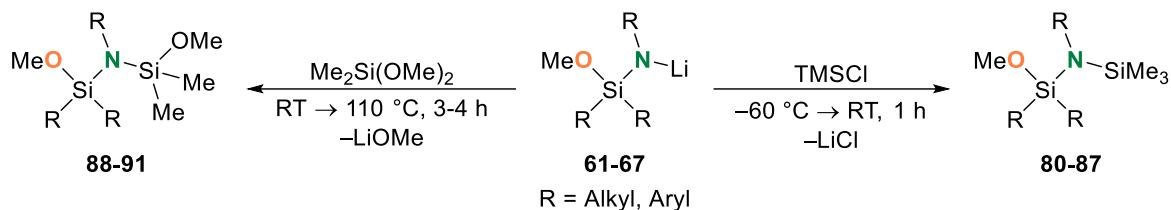


Abbildung 5.3: Berechnete Energiebarrieren für die Deprotonierung des Alkoxyaminosilans **48** in Abhängigkeit des Metallalkyls [M062X/6-31+G(d)].^[85] *Die verschiedenen Edukte unterscheiden sich untereinander in ihren Energien, zur besseren Vergleichbarkeit wurden jedoch alle Edukte als Nullpunkt für die einzelnen Übergangszustände gewählt.

Die unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren für die Deprotonierung durch die verschiedenen Metallalkyle erklären, warum bei der Verwendung von *n*Butyllithium und Dibutylmagnesium experimentell eine Deprotonierung beobachtet werden kann, wohingegen bei der Verwendung von Trimethylaluminium lediglich eine Adduktbildung zu beobachten ist.

Außerdem erlaubt die Metallierung der Alkoxyaminosilane, diese mit verschiedenen Elektrophilen weiter zu funktionalisieren. Als Modellelektrophile kamen dabei Chlortrimethylsilan (**13**) und Dimethoxydimethylsilan (**53**) zum Einsatz.

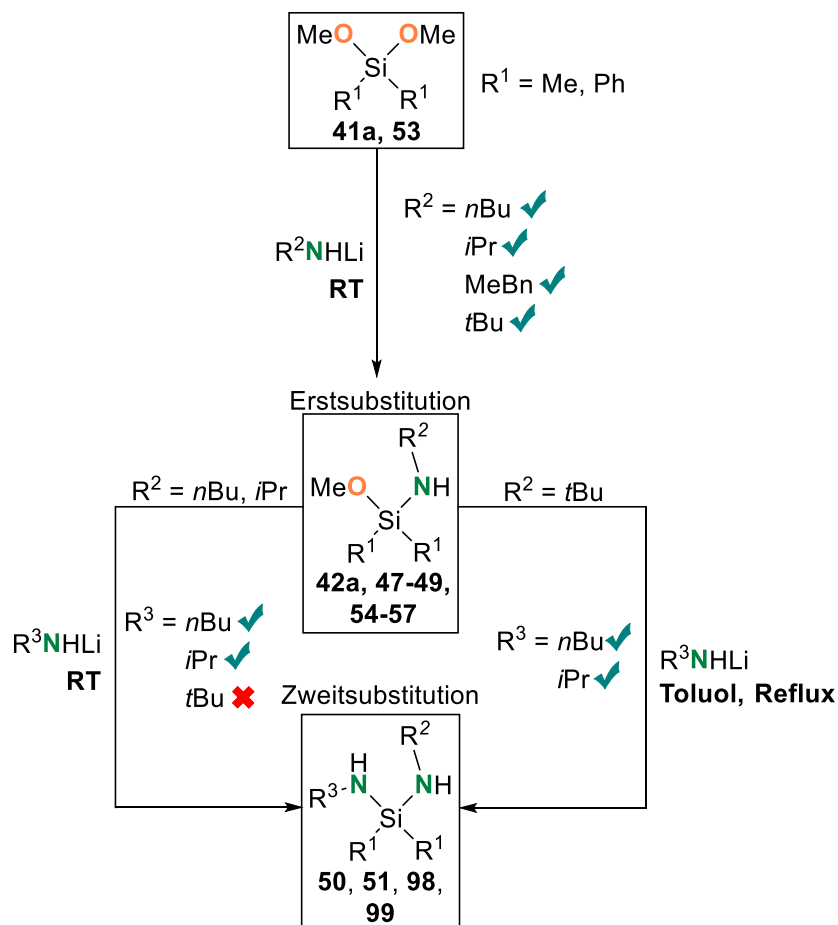


Schema 5.4: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Umsetzung der lithiierten Alkoxyaminosilane mit Dimethoxydimethylsilan (**53**) und Chlortrimethylsilan (**13**).

Auf diese Weise ließen sich eine Reihe neuartiger Disilazane darstellen, die stellvertretend für eine Vielzahl an möglichen N-funktionalisierten Alkoxyaminosilanen stehen, die sich durch Variation des Elektrophils synthetisieren lassen sollten. Zusätzlich dazu wurden Konkurrenzreaktionen wie eine Oligomerisierung quantenchemisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

5.3 Diaminosilane

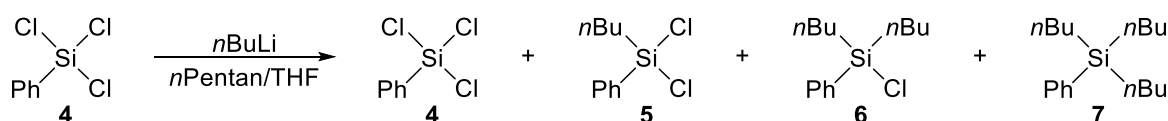
Quantenchemische Berechnungen aus Vorarbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis deuteten bereits daraufhin, dass der Alkoxy-Amin-Austausch dazu genutzt werden kann, um sukzessiv mehrere siliciumgebundene Alkoxygruppen durch Aminofunktionen auszutauschen.^[55,58] Experimentelle Befunde hierzu fehlten jedoch bislang. Die Monosubstitution einer Alkoxygruppe durch ein Amid verläuft bei äquimolaren Mengen unabhängig von sterischen Effekten selektiv. Werden jedoch zwei Äquivalente des Amids eingesetzt, so reagieren bei Raumtemperatur sterisch weniger anspruchsvolle Amide RNHLi (R= *n*Bu, *i*Pr) zum entsprechenden Diaminosilan. Bei höherem sterischen Anspruch ist es nötig, die Zweitsubstitution bei höheren Temperaturen durchzuführen, wobei eine zweifache Substitution durch *tert*Butylamid auch dann nicht möglich ist. Auf diese Weise lassen sich hoch selektiv verschiedene Diaminosilane mit unterschiedlichen Aminofunktionen darstellen, wobei die Steuerung des Substitutionsgrades über die Stöchiometrie ein großer Vorteil gegenüber der Synthese über Chlorsilane darstellt.



Schema 5.5: Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse zur einfachen und zweifachen Substitution siliciumgebundener Alkoxygruppen.

5.4 Selektive Monosubstitution an Chlorsilanen im Mikroreaktor

Die Effektivität der Synthese von Siliciumbausteinen mit verschiedenen Funktionalitäten über Chlorsilanvorstufen leidet häufig, selbst beim Einsatz von äquimolaren Mengen der Reagenzien, unter ungewollten Mehrfachsubstitutionen, welche die Ausbeuten und Selektivitäten der Reaktion herabsetzt. Die Ursache dieser unkontrollierbaren Mehrfachsubstitutionen ist jedoch bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Im Zuge dieser Arbeit sollten daher Untersuchungen zur Chlorsubstitution an Trichlorphenylsilan (**4**) durch *n*Butyllithium angestellt werden, welche sich in einem üblichen Kolben-System nur bei sehr tiefen Temperaturen und unpolaren Lösungsmitteln einigermaßen kontrollieren lässt.



Schema 5.6: Ausgewählte Modellreaktion zur Untersuchung der selektiven Monochloridsubstitution.

Der Fokus dieser Untersuchungen sollte dabei auf die Verbesserung eines möglicherweise unvorteilhaften Reaktions- zu Mischzeit-Verhältnisses gelegt werden, welches in lokalen Lithiumalkylüberschüssen resultieren würde und somit eine mögliche Ursache für die ungewollte Mehrfachsubstitution sein könnte. Dazu wurde die ausgewählte Modellreaktion in einem Durchflussreaktor getestet, da sich im mikrofluidischen System Reaktionsparameter wie Durchmischung, Temperatur usw. leichter und zuverlässiger anpassen lassen.

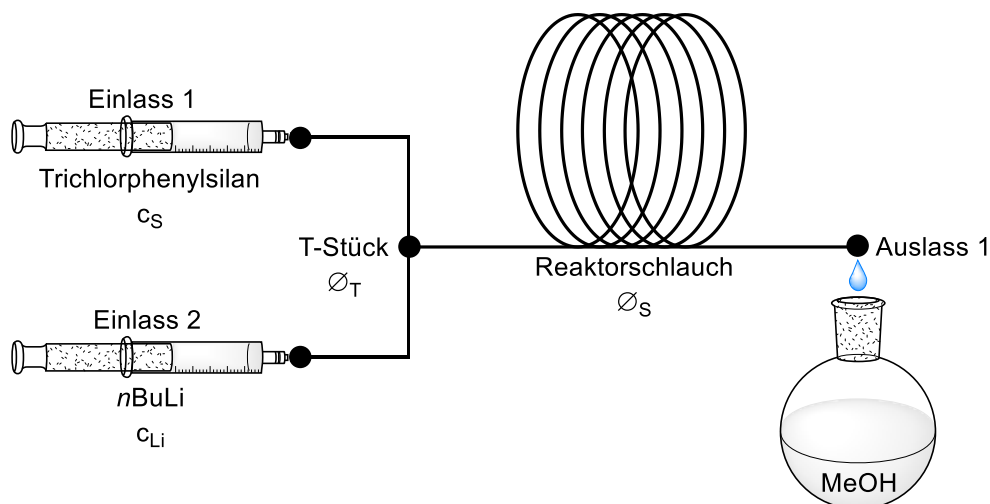


Abbildung 5.4: Allgemeiner Versuchsaufbau der mikrofluidischen Versuchsreihen der Chlorsubstitution an Phenyltrichlorsilan durch *n*Butyllithium.

Die erhaltenen Ergebnisse legen nahe, dass sich die geringe und unzuverlässige Selektivität im Kolben, gerade in polaren Lösungsmitteln, zum Teil aus lokalen Lithiumalkylüberschüssen ergibt, welche aus einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit und einer schlechten Durchmischung im Kolben resultiert. Dem entgegen wirken tiefe Temperaturen und die Durchführung in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*Pentan. Es gelang im mikrofluidischen System die Durchmischung zu optimieren und bei Raumtemperatur sowohl im unpolaren als auch im polaren Milieu unter äquimolaren Mengen eine Selektivität von 63% zu erhalten. Zum Vergleich: Bei der analogen Reaktion im Kolben bei tiefen Temperaturen in *n*Pentan konnte eine Selektivität von 61% erreicht werden und in THF von gerade einmal 18%.

Weiterhin konnte auch bei einer guten Durchmischung im Durchfluss eine leichte Temperaturabhängigkeit bis -44 °C festgestellt werden, was eine weitere Erhöhung der Selektivität bei noch tieferen Temperaturen verspricht.

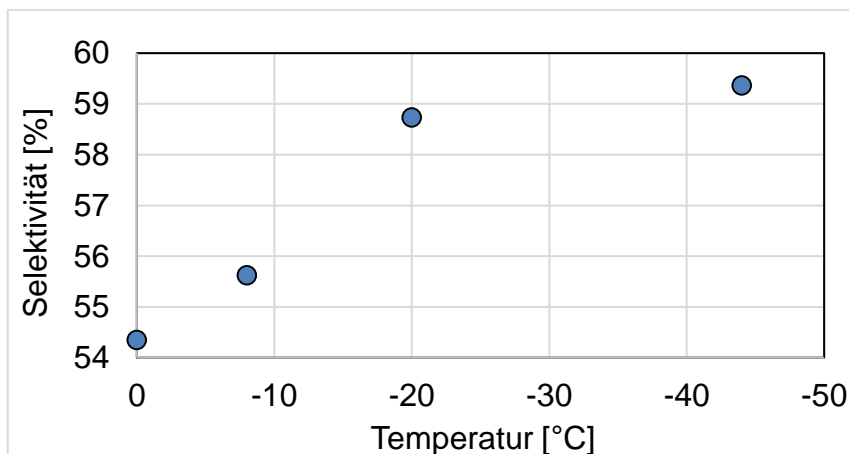


Abbildung 5.5: Diagramm zur Temperaturabhängigkeit der Chlorsubstitution an Phenyltrichlorsilan (**4**) durch *n*Butyllithium. Volumenstrom $V_L = 9$ ml/min pro Reaktand. Silan/*n*BuLi = 0.86 (leichter *n*Butyllithiumüberschuss).

Durch die Verbesserung der Durchmischung war es außerdem möglich, die Kinetik der Reaktion näherungsweise zu bestimmen. Diese legt nahe, dass die Reaktion zwischen Phenyltrichlorsilan (**4**) und *n*Butyllithium durch den elektronischen Einfluss der Chlorsubstituenten auf das Siliciumzentrum bestimmt sein könnte. Die näherungsweise bestimmte Kinetik ergibt bei einer angenommenen Reaktionsordnung von zwei die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Bildung des Monosubstitutionsprodukts **5** von $801 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ und k_2 für die Bildung des Disubstitutionsprodukts **6** von $540 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Das Verhältnis von drei zu zwei entspricht auch dem Verhältnis an Chlorsubstituenten zwischen einem Tri- und Dichlorsilan. Wird jedem Chlorsubstituenten in etwa der gleiche elektronische Einfluss auf das Siliciumzentrum zugesprochen, so könnte hier ein kausaler Zusammenhang bestehen. Durch einen bis zu fünffachen Trichlorsilanüberschuss konnte zudem die Selektivität auf bis zu 94% gesteigert werden, wodurch jedoch offensichtlich der Umsatz geringer ausfällt.

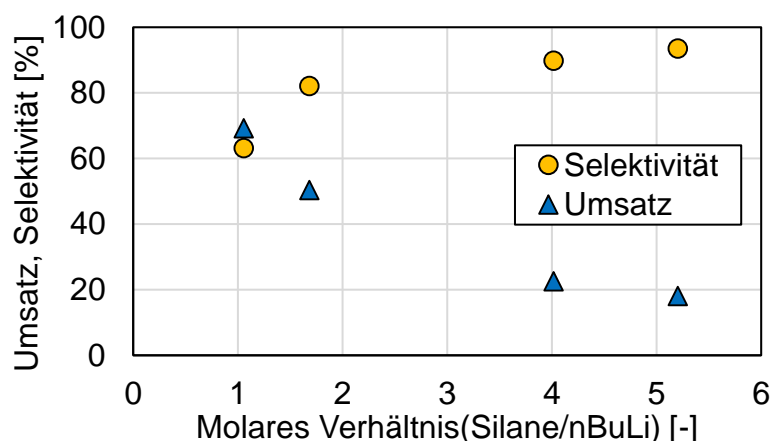
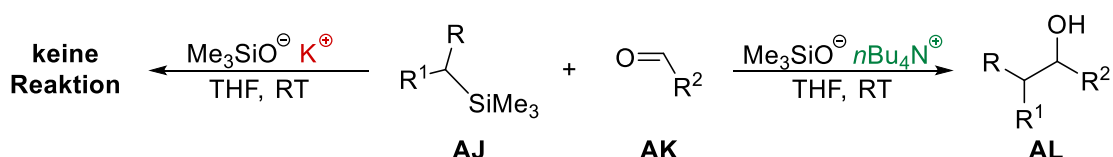


Abbildung 5.6: Diagramm zum Zusammenhang zwischen den molaren Verhältnissen und der Selektivität bzw. des Umsatzes.

Es konnte demnach ein wichtiger Beitrag zum besseren Verständnis der unkontrollierten Mehrfachsubstitution an Chlorsilanen geleistet werden, der sich in einem üblichen Kolben-System aus einer Kombination aus einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit und einer schlechten Durchmischung ergibt. Außerdem konnte die Reaktion durch die Durchführung im Durchfluss optimiert werden, was mildere Temperaturen, eine schnellere Reaktionszeit, höhere Sicherheit und höhere und zuverlässigere Selektivitäten und Ausbeuten erlaubt.

5.5 Organotrimethylsilan-Aktivierung durch Trimethylsilanolat

Die Forschungsgruppe um O'SHEA *et al.* stellte 2014 die Aktivierung von Organotrimethylsilanen (**AJ**) über den Einsatz eines frustrierten Lewis-Paars vor.^[95]



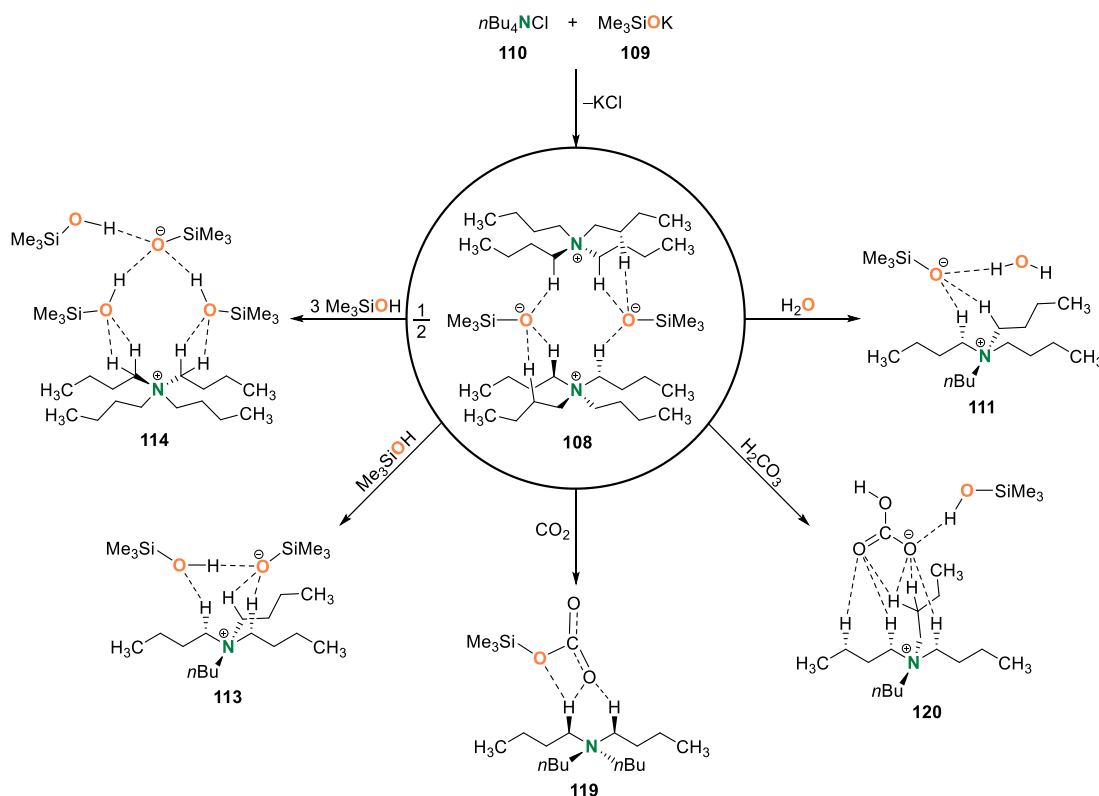
R/R¹ = acetyl, allyl, propargyl, benzyl, heteroaryl, aryl

R² = alkyl, aryl

Schema 5.7: Additionsreaktion von Organotrimethylsilanen (**AJ**) mittels Aktivierung durch Me₃SiO⁻/nBu₄N⁺.^[95]

Im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit O'SHEA *et al.* konnte das von ihnen zur Aktivierung von Organotrimethylsilanen genutzte metallfreie Silanolat **108** kristallisiert und dessen Molekülstruktur im Kristall aufgeklärt werden. Dabei ergaben sich weiterhin einige Derivate bzw. Addukte, in denen Moleküle resultierend aus Verunreinigungen, Feuchtigkeit oder Umgebung in die Struktur mit eingebaut wurden, deren Molekülstrukturen im Kristall ebenfalls aufgeklärt werden konnten. Bei den beobachteten Verbindungen **111**, **113**, **114**,

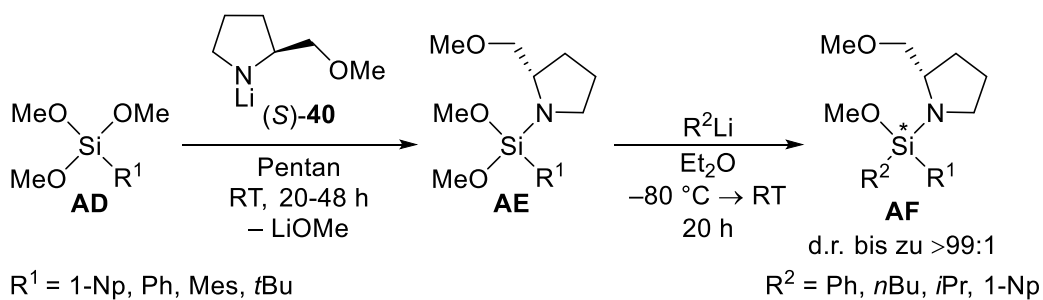
119 und **120** handelt es sich dabei ebenso um metallfreie Silanolate, die zumindest theoretisch ebenfalls den von O'SHEA *et al.* vorgeschlagenen Autokatalyse-Mechanismus eingehen können.



Schema 5.8: Übersicht aller isolierter metallfreien Silanolate.

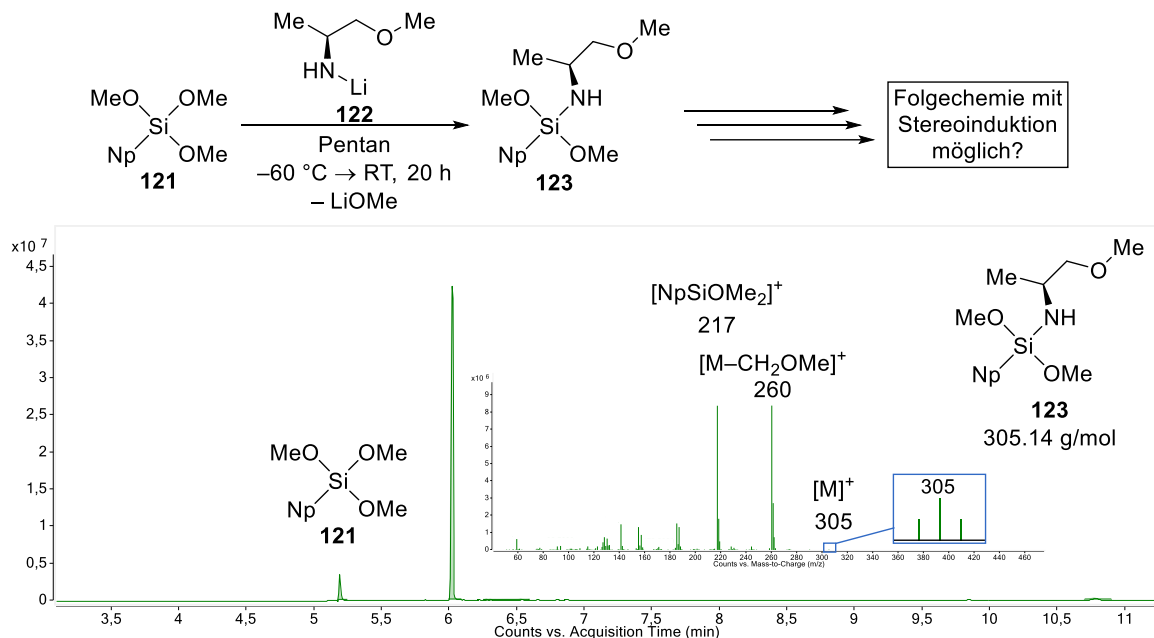
5.6 Zukünftige Untersuchungen

Zukünftige Untersuchungen zu Alkoxyaminosilanen könnten sich auf eine mögliche Stereoiduktion von Si–N-Funktionen ausgehend von reduzierten Aminosäuren beschäftigen. Vorarbeiten von J. O. BAUER zeigten dies bereits eindrucksvoll am Beispiel vom Prolin-Derivat (2S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (**[S]-40**) (SMP).^[2]



Schema 5.9: Substratinduzierte Synthese hoch diastereomerenangereicherter Aminomethoxysilane.^[2]

Erste orientierende Untersuchungen mit einer anderen reduzierten Aminosäure konnten bereits zeigen, dass sich das Alkoxysilan **121** mittels Alkoxy-Amin-Austausch mit (*S*)-1-Methoxy-2-propylamid ([*S*]-**123**) (reduziertes Alanin-Derivat) funktionalisieren lässt.



Schema 5.10: Synthese von **123** ausgehend von einem Aminosäure-Derivat **122** und einem Trialkoxysilan **121**, inklusive des Gaschromatogramms der Reaktionslösung und Zerfallsspektrum des Produkts **123**.

Auch Untersuchungen zur Oberflächenfunktionalisierung mit neuartigen Alkoxyaminosilanen wären auf Grund der chemoselektiven Unterscheidung der Stickstoff- und Sauerstoff-Funktionen sinnvolle und interessante Weiterführungen. Zu den Ergebnissen der Chlorsubstitution durch Lithiumalkyle im Mikroreaktor könnten sich zukünftige Experimente darauf fokussieren, die Temperaturabhängigkeit der Reaktion bei noch tieferen Temperaturen, die Kinetik der Trisubstitution oder weitere Systeme wie z.B. die Substitution an Tetrachlorsilan zu untersuchen. Außerdem könnten die erhaltenen metallfreien Silanolat-Verbindungen zur Darstellung von schwierig zugänglichen metallfreien Carbanionen dienen. Gerade Verbindung **108**, mit einem sehr kurzen Si-O-Abstand von 1.569(2) Å, könnte sich hierfür als Schlüsselverbindung auszeichnen.

6 Experimentalteil

6.1 Arbeits- und Messtechnik

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Auch die Handhabung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre.

6.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen mit Metallorganyleen verwendeten Lösungsmittel *n*Pentan, *n*Heptan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firma *Sigma Aldrich GmbH* und *Acros Organics*. Das für die NMR-Spektroskopie verwendete Lösungsmittel Benzol-*d*⁶ war ein Produkt der Firma *Eurisotop*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetall GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR*, *Wacker* und *Acros Organics*.

6.1.1.4 Kugelrohrdestillation

Verwendet wurde der Kugelrohrverdampfer von *Büchi Glass Oven B-585* mit Glasrohröfen der Firma *Büchi AG*. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

6.1.1.5 Spritzenpumpen

Verwendet wurden zwei verschiedene Typen von Spritzenpumpen. Spritzenpumpen Typ-A sind von der Firma *Landgraf* vom Typ *LA100*. Spritzenpumpen Typ-B sind von der Firma *Lambda Instruments* vom Typ *VIT-FIT*. Welcher Pumpen-Typ verwendet wurde ist der jeweiligen Versuchsvorschrift zu entnehmen.

6.1.1.6 Mikroreaktorschläuche

Verwendet wurden Fluorethylenpropylen (FEP) Schläuche der Firma *Bohlander*, verkauft von *VWR*, mit einem Innendurchmesser von 1 und 0.5 mm und einem Außendurchmesser von 1.6 mm. Der Innendurchmesser des verwendeten Schlauches, ist der jeweiligen Versuchsvorschrift zu entnehmen.

6.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (600 MHz, 400 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ (C₆D₅H, $\delta = 7.16$ ppm); Messtemperatur ca. 24 °C. Die Signalzuordnungen der ¹H-NMR-Spektren wurden z.T. durch COSY-, HSQC- und HMBC-Messungen unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome wurde durch Integration der Signalflächen bestimmt.

¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (100 MHz, 150 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ (C₆D₆, $\delta = 128.4$ ppm); Messtemperatur ca. 24 °C. Die Signalzuordnungen der ¹³C-NMR-Spektren wurden z.T. durch DEPT135-Messungen unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer Avance III HD der Firma *Bruker* (80 MHz, 120 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶, externer Standard: Tetramethylsilan [Si(CH₃)₄, $\delta = 0.0$ ppm]; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulettsignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung ($\{^1\text{H}\}$). Die ²⁹Si-NMR-Spektren zur Quantifizierung der Mikroreaktorversuche wurden mittels der *Inverse-Gated*-Methode (D₁ = 120 sek., SW = 200 ppm, O_{1p} = -5 ppm) aufgenommen.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sxt = Sextett, spt = Septett, dd = Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplett, dq = Dublett vom Quartett, dspt = Dublett vom Septett, m = Multiplett, br = breites Signal.

6.1.2.2 Elementaranalysen

Zur Elementaranalyse wurde das Gerät *vario MICRO cube* der Firma *elementar* verwendet. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

6.1.2.3 Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

Gaschromatograph: *Modell 7890B* der Firma *Agilent*; *HP-5 MS*-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Die verwendeten Temperaturprogramme sind im Einzelnen angegeben; EI-MS: *Mass Selective Detector 5977A* der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si).

6.1.2.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter Flächenzähler-CMOS-Detektor: *Photon100* von *Bruker AXS GmbH* (**42a, 98, 99, 111, 114, 119, 120**); Verwendeter CPAD-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH* (**48, 61, 62, 63, 65, 66, 71, 72, 75, 108, 113, 115**); Röntgenquellen: Mikrofokusquelle $1\mu\text{S}$ Cu bzw. Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Verwendete Programme zur Datensammlung: *APEX3 Suite v2018.7-0* und integrierte Programme *SAINT* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*, die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*.^[99] Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX*².^[100]

Für die Selektion luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle wurde das *X-TEMP 2 System* in Kombination mit einem *SMZ1270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH* verwendet.^[98] Für die Montage wurden *MicroMounts*, *MicroLoops* oder *MicroGrippers* der Firma *MiTeGen* eingesetzt.




Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte anhand des absoluten Strukturparameters (*Flack*-Parameter).

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Prof. Dr. C. Strohmann, Herrn Dr. C. Golz, Frau Dr. K. Louven, Frau L. Knauer, Herr F. Otte und L. Brieger durchgeführt.

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian* Version *G09*, *Revision E.02* durchgeführt, und die Molekülkoordination zuvor mittels *Gaussview* erstellt.^[85] Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (ZPE) umgerechnet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben. Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen, bei Übergangszuständen lag genau eine imaginäre Frequenz vor. Aus Übersichtsgründen erfolgte die Visualisierung der meisten energieoptimierten Strukturen in Form von Lewis-Formeln. Zur Erfassung der dreidimensionalen Anordnung wurde das Programm *Molekel* V. 4.3 verwendet.^[101]

Farblegende für Molekeldarstellungen

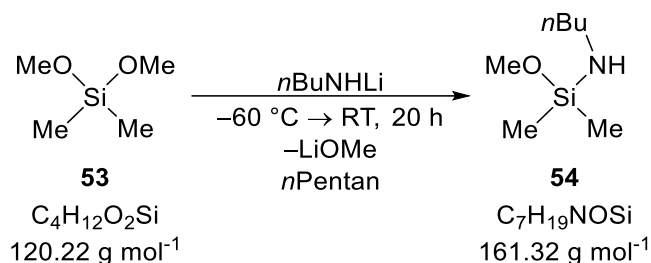
 Wasserstoff (0.7/0.7/0.7)	 Lithium (1/0/0)	 Kalium (0/0/1)
 Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25)	 Stickstoff (0/0.5/0)	 Sauerstoff (1/0.5/0)
 Natrium (1/0.75/0)	 Aluminium (0.25/1/0.625)	
 Silicium (0.5/0/0.5)	 Magnesium (0.875/0.5/1)	

Die RGB-Farbanteile sind in Klammern hinter dem entsprechenden Element angegeben.

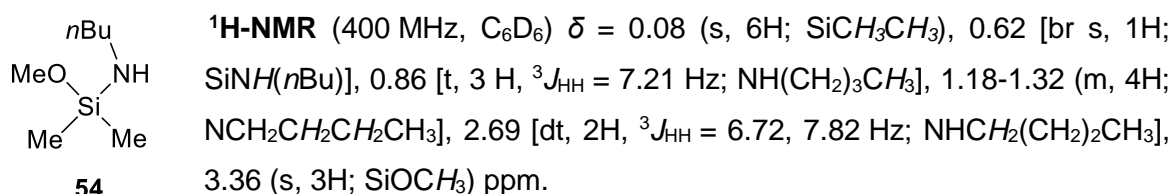
6.2 Synthesen

6.2.1 Synthese der Alkoxyaminosilane

6.2.1.1 Synthese des (*n*Butylamino)methoxydimethylsilans (**54**)



Zu einer Lösung aus *n*Butylamin (3.67 g, 50.2 mmol, 1 eq.) in 150 ml *n*Pentan wurde bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium (20.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 50.0 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Dimethoxydimethylsilan (**53**) (6.04 g, 50.2 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $150 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: 1 atm.) konnte (*n*Butylamino)methoxydimethylsilan (**54**) als farblose Flüssigkeit erhalten werden (5.24 g, 32.5 mmol, 65%).



$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NOSi}$
 $161.32 \text{ g mol}^{-1}$

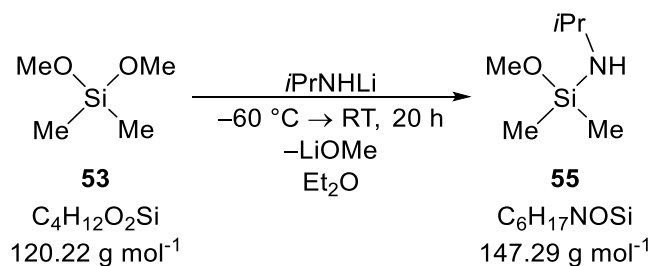
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6) $\delta = -2.7$ (s, 2C; SiCH_3CH_3), 14.5 (s, 1C; $\text{SiNH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 20.6 (s, 1C; $\text{SiNH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 37.7 (s, 1C; $\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 41.7 (s, 1C; $\text{SiNHCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 49.6 (s, 1C; SiOCH_3) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) $\delta = -3.4$ (s, 1Si; Si) ppm.

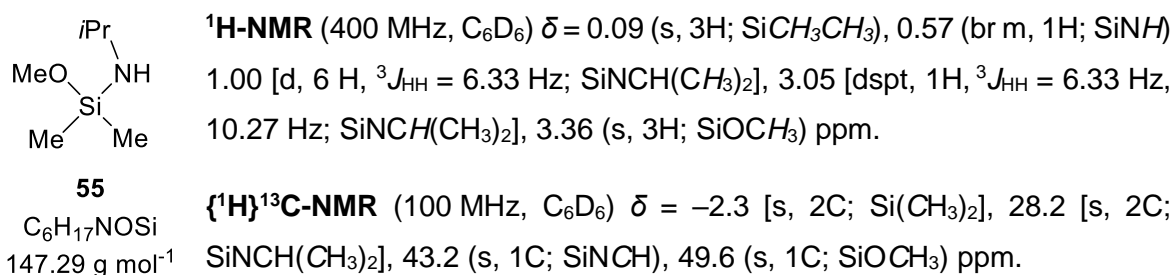
GC/EI-MS [$50 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.5 min) – $290 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) mit $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_{\text{R}} = 4.71$ min): m/z (%) = 161 (11) [$(\text{M})^+$], 146 (39) [$(\text{M} - \text{CH}_3)^+$], 130 (5) [$(\text{M} - \text{OMe})^+$], 118 (100) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)^+$], 104 (11) [$(\text{M} - \text{Bu})^+$], 89 (100) [$(\text{M} - \text{NH}n\text{Bu})^+$], 59 (40) [$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$].

CHN-Analyse Konnte aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung nicht gemessen werden.

6.2.1.2 Synthese des Methoxydimethyl(isopropylamino)silans (55)



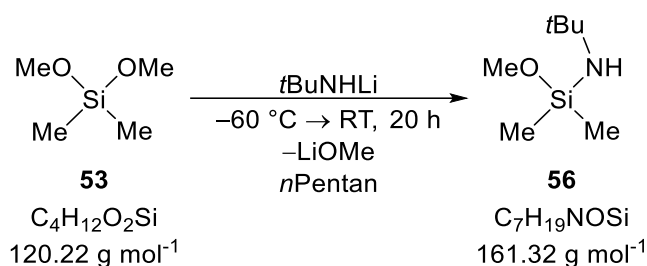
Zu einer Lösung aus *iso*Propylamin (1.45 g, 24.5 mmol, 1 eq.) in 150 ml Et₂O wurde bei –30 °C unter Rühren *n*Butyllithium (10.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 25.0 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf –60 °C gekühlt und Dimethoxydimethylsilan (**53**) (3.06 g, 25.5 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 105 °C, Druck: 1 atm) konnte Methoxydimethyl(isopropyl)silan (**55**) (3.21 g, 21.8 mmol, 80.5%) als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



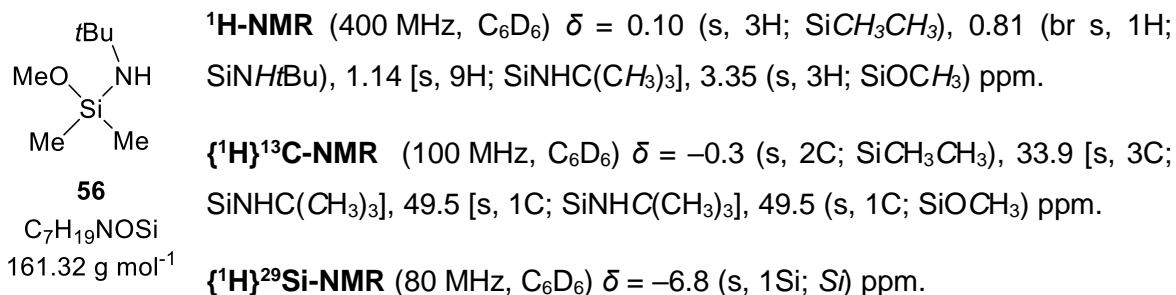
\{^1H\}^{29}Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) $\delta = -4.9$ (s, 1Si; Si) ppm.

GC/EI-MS [50 °C (0.5 min) – 290 °C (2 min) mit 20 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 3.52 min): m/z (%) = 132 (100) [(M – CH₃)⁺], 116 (6) [(M – OMe)⁺], 101 (3) [(M – Me – OMe)⁺], 89 (90) [(M – NH*i*Pr)⁺], 59 (32) [(Me₂SiH)⁺].

CHN-Analyse Konnte aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung nicht gemessen werden.

6.2.1.3 Synthese des (*tert*Butylamino)methoxydimethylsilans (56**)**


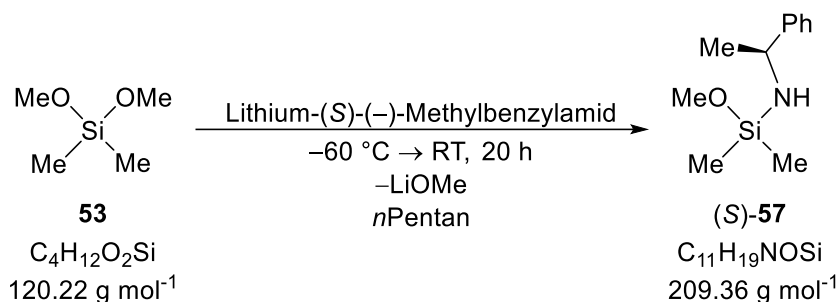
Zu einer Lösung aus *tert*Butylamin (3.63 g, 49.6 mmol, 1 eq.) in 150 ml *n*Pentan wurde bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium (20.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 50.0 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Dimethoxydimethylsilan (**53**) (6.02 g, 50.1 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $130 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: 1 atm) konnte (*tert*Butylamino)-methoxydimethylsilan (**56**) als farblose Flüssigkeit erhalten werden (3.22 g, 19.9 mmol, 40%).



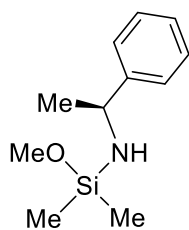
GC/EI-MS [$50 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.5 min) – $290 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) mit $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_R = 3.96 \text{ min}$): m/z (%) = 146 (100) [(M – CH₃)⁺], 130 (4) [(M – OMe)⁺], 114 (36) [(M – Me – OMe – H)⁺], 89 (67) [(M – NHtBu)⁺], 59 (22) [(Me₂SiH)⁺].

CHN-Analyse C₇H₁₉NOSi berechnet: C 52.12%, H 11.87%, N 8.68%; gemessen: C 51.40%, H 12.10%, N: 8.40%.

6.2.1.4 Synthese des (S)-Methoxy(methylbenzylamino)dimethylsilans ([S]-57)



Zu einer Lösung aus (S)-(-)-Methylbenzylamin (6.67 g, 55.0 mmol, 1.1 eq.) in 150 ml *n*Pentan wurde bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium (22.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 55.0 mmol, 1.1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Dimethoxydimethylsilan (**53**) (5.99 g, 42.2 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $90 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $7 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) konnte (S)-**57** als farblose Flüssigkeit erhalten werden (7.03 g, 33.6 mmol, 61%).



(S)-57
 $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOSi}$
 $209.36 \text{ g mol}^{-1}$

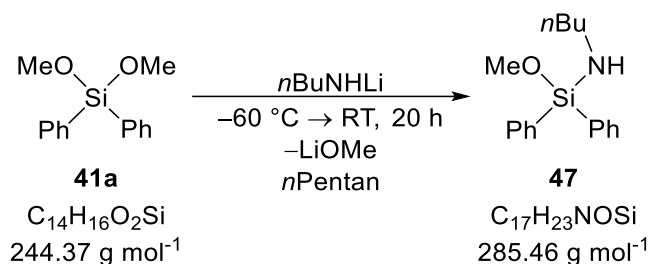
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.09$ (s, 3H; SiCH_3), 0.15 (s, 3H; SiCH_3), 1.36 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.72 \text{ Hz}$; SiNHCHCH_3), 3.34 (s, 3H; SiOCH_3), 4.15 (dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.72 \text{ Hz}$, 9.90 Hz ; NHCHCH_3Ph), $7.24\text{-}7.30$ (m, 5 H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6) $\delta = -2.3$ (s, 2C; SiCH_3CH_3), 28.1 (s, 1C; $\text{SiNHCHCH}_3\text{Ph}$), 49.7 (s, 1C; SiNHCHCH_3), 51.5 (s, 1C; SiOCH_3), 126.4 (s, 2C; $\text{C}_{\text{arom.}}$), 126.9 (s, 1C; C_{para}), 128.9 (s, 2C; $\text{C}_{\text{arom.}}$), 149.6 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

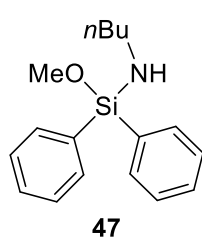
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) $\delta = -4.0$ (s, 1Si; Si) ppm.

GC/EI-MS [$50 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.5 min) – $290 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) mit $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_{\text{R}} = 7.565 \text{ min}$): m/z (%) = 194 (100) [$(\text{M})^+$], 178 (3) [$(\text{M} - \text{OMe})^+$], 162 (32) [$(\text{M} - \text{OMe} - \text{Me} - \text{H})^+$], 132 (14) [$\text{M} - \text{Ph})^+$], 105 (9) [$(\text{PhCHCH}_3)^+$], 89 (83) [$(\text{Me}_2\text{SiOMe})^+$], 59 (31) [$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$].

CHN-Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ berechnet: C 63.11%, H 9.15%, N 6.69%; gemessen: C 63.2%, H 9.4%, N 7.0%.

6.2.1.5 Synthese des (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**47**)


Zu einer Lösung aus *n*Butylamin (1.49 g, 20.4 mmol, 1 eq.) in 150 ml *n*Pentan wurde bei -30°C unter Rühren *n*Butyllithium (7.32 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 18.3 mmol, 0.9 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf -60°C gekühlt und Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) (5.00 g, 20.5 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 135°C , Druck: 1.12 mbar) konnte (*n*Butylamino)-methoxydiphenylsilan (**47**) als farblose Flüssigkeit erhalten werden (4.67 g, 16.4 mmol, 80%).



47
 $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NOSi}$
 $285.46 \text{ g mol}^{-1}$

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.80$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.21 \text{ Hz}$, 3H; $\text{NHC}_3\text{H}_6[\text{CH}_3]$), 1.11 - 1.22 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 7.21 \text{ Hz}$, 7.09 Hz, 2H; $\text{NHC}_2\text{H}_4[\text{CH}_2]\text{CH}_3$), 1.23 - 1.35 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7.09 \text{ Hz}$, 2H; $\text{NHCH}_2[\text{CH}_2]\text{C}_2\text{H}_5$), 2.77 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.21 \text{ Hz}$, 2H; $\text{NH}[\text{CH}_2]\text{C}_3\text{H}_7$), 3.57 (s, 3H; OCH_3), 7.20 - 7.25 (m, 6H; $\text{CH}_{\text{meta,para}}$) 7.78 - 7.84 (m, 4H; CH_{ortho}) ppm.

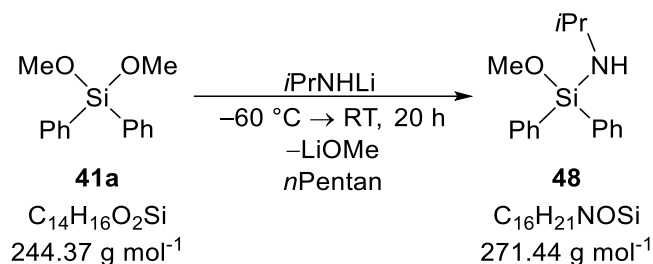
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz, C_6H_6) $\delta = 14.5$ (s, 1C; $\text{NHC}_3\text{H}_6[\text{CH}_3]$), 20.5 (s, 1C; $\text{NHC}_2\text{H}_4[\text{CH}_2]\text{CH}_3$), 37.4 (s, 1C; $\text{NHCH}_2[\text{CH}_2]\text{C}_2\text{H}_5$), 42.0 (s, 1C; $\text{NH}[\text{CH}_2]\text{C}_3\text{H}_7$), 50.6 (s, 1C; OCH_3), 128.5 (s, 4C; $\text{C}_{\text{arom.}}$), 130.4 (s, 2C; $\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.7 (s, 4C; $\text{C}_{\text{arom.}}$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ NMR (80 MHz, C_6H_6) $\delta = -25.6$ (s, 1 Si; Si) ppm.

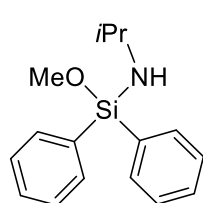
GC/EI-MS [80°C (1 min) – 250°C (5.5 min) mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$], (70 eV, $t_{\text{R}} = 15.1 \text{ min}$): m/z (%) = 285 (3) [(M)⁺], 254 (1) [(M – OMe)⁺], 242 (100) [(M – C_3H_7)⁺], 228 (1) [(M – C_4H_9)⁺], 213 (100) [(M – *n*BuNH)⁺ oder (SiONHPh₂)⁺], 183 (52) [(HSiPh₂)⁺], 105 (15) [(SiPh)⁺].

CHN-Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NOSi}$ berechnet: C 71.53%, H: 8.12%, N: 4.91%; gemessen: C 71.7%, H 8.15%, N: 4.85%.

6.2.1.6 Synthese des (*iso*Propylamino)methoxydiphenylsilans (**48**)



Zu einer Lösung aus *iso*Propylamin (2.66 g, 45.0 mmol, 1 eq.) in 150 ml *n*Pentan wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium (18.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 45.0 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) (10.1 g, 41.2 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $115\text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $7 \cdot 10^{-1}$ mbar) konnte (*iso*Propylamino)-methoxydiphenylsilan (**48**) als farblose Flüssigkeit erhalten werden (9.69 g, 35.7 mmol, 87%). Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in ca. 1 ml *n*Hexan kristallisierte Verbindung **48** in Form farbloser Plättchen aus. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.3 zu finden.

**48**

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NOSi}$
271.44 g mol⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.98$ [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.24$ Hz; SiNCH(CH₃)₂], 1.24 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.27$ Hz; SiNH), 3.07 – 3.19 [dspt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.24$ Hz, 10.39 Hz; SiNCH(CH₃)₂], 3.55 (s, 3H; SiOCH₃), 7.20 – 7.25 (m, 6H; CH_{meta,para}), 7.79 – 7.83 (m, 4H; CH_{ortho}) ppm.

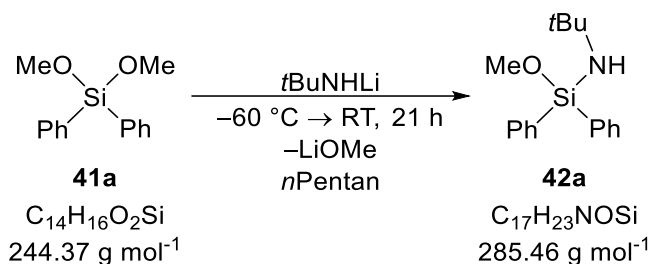
{¹H}¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆) $\delta = 28.0$ [s, 2C; SiNHCH(CH₃)₂], 43.5 [s, 1C; SiNHCH(CH₃)₂], 50.5 (s, 1C; SiOCH₃), 128.5 (s, 4C; C_{meta}), 130.4 (s, 2C; C_{para}), 135.7 (s, 4C; C_{ortho}), 135.9 (s, 2C; C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) $\delta = -27.0$ (s, 1Si; Si) ppm.

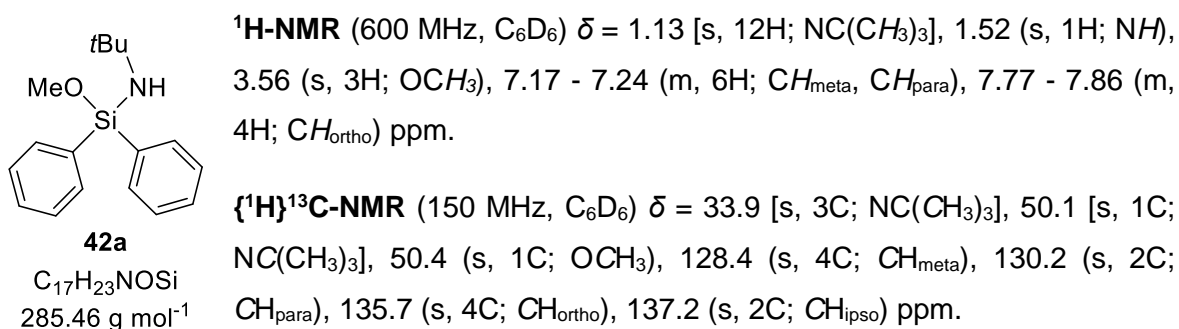
GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 13.2 min): m/z (%) = 271 (2) [(M)⁺], 256 (100) [(M – Me)⁺], 240 (2) [(M – OMe)⁺], 213 (96) [(Ph₂MeOSi)⁺], 183 (43) [(Ph₂SiH)⁺], 77 (3) [(Ph)⁺].

CHN-Analyse C₁₆H₂₁NOSi berechnet: C 70.80%, H: 7.80%, N: 5.16%; gemessen: C 70.95%, H 8.00%, N: 5.40%.

6.2.1.7 Synthese des (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**42a**)



Zu einer Lösung aus *tert*Butylamin (0.900 g, 12.3 mmol, 1 eq.) in 25 ml *n*Pentan wurde bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium (5.00 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 12.5 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) (3.00 g, 12.3 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 21 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $135 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $7 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) konnte (*tert*Butylamino)-methoxydiphenylsilan (**42a**) als farblose Flüssigkeit erhalten werden (1.83 g, 6.41 mmol, 52%). Bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in *n*Pentan kristallisierte Verbindung **42a** in Form weißer Nadeln aus. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.3 zu finden.

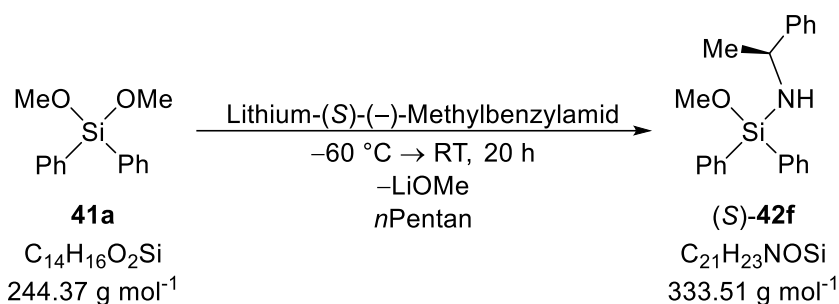


$\mathbf{{}^1\text{H}}\mathbf{{}^{29}\text{Si-NMR}}$ (120 MHz, C₆D₆) $\delta = -29.6$ (s, 1Si; Si) ppm.

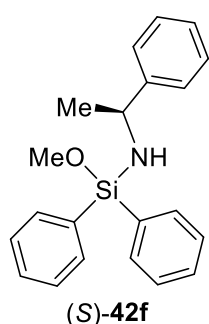
GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_R = 5.57 \text{ min}$): m/z (%) = 270 (100) [(M – Me)⁺], 213 (96) [(M – *t*BuNH)⁺], 183 (53) [(HSiPh₂)⁺], 105 (16) [(SiPh)⁺], 59 (8) [(SiOCH₃)⁺], 77 (4) [Ph⁺].

CHN-Analyse C₁₇H₂₃NOSi berechnet: C 71.53%, H 8.12%, N 4.91%; gemessen: C 71.20%, H 8.15%, N 4.90%.

6.2.1.8 Synthese des (S)-Methoxy(methylbenzylamino)diphenylsilans ((S)-42f)



Zu einer Lösung aus (S)-(-)-Methylbenzylamin (5.46 g, 45.0 mmol, 1.1 eq.) in 150 ml *n*Pentan wurde bei -30 °C unter Rühren *n*Butyllithium (18.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 45.0 mmol, 1.1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf -60 °C gekühlt und Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) (10.3 g, 42.2 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 220 °C, Druck: 7·10⁻¹ mbar) konnte (S)-**42f** als weißer Feststoff erhalten werden (11.8 g, 35.3 mmol, 86%).



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 1.37 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.72 Hz; SiNCHCH₃Ph), 1.88 (d, 1H, ³J_{HH} = 10.9 Hz; SiNH), 3.50 (s, 3H; SiOCH₃), 4.25 (dq, 1H, ³J_{HH} = 6.72 Hz, 10.9 Hz; SiNCHCH₃Ph), 7.14 – 7.33 (m, 11H; CH_{meta}, CH_{para}, NHCHCC_{ortho}), 7.83 – 7.86 (m, 2H; CH_{ortho}, SiPhPh), 7.90 – 7.94 (m, 2H; CH_{ortho}, SiPhPh) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 28.1 (s, 1C; SiNHCHCH₃Ph), 50.7 (s, 1C; SiNHCHCH₃Ph), 51.8 (s, 1C; SiOCH₃), 126.4 (s, 2C; C_{arom.}), 127.0 (s, 1C; C_{arom.}), 128.5 (s, 2C; C_{arom.}), 128.6 (s, 2C; C_{arom.}), 128.9 (s, 2C; C_{arom.}), 130.5 (s, 2C; C_{arom.}), 135.4 (s, 1C; C_{ipso}, SiPh₂), 135.6 (s, 1C; C_{ipso}, SiPh₂), 135.7 (s, 2C; C_{arom.}), 135.7 (s, 2C; C_{arom.}), 135.8 (s, 2C; C_{arom.}), 149.2 (s, 2C; C_{ipso}, CHPh) ppm.

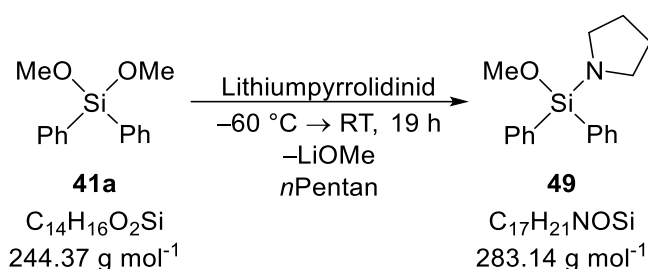
{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = -26.6 (s, 1Si; S) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 18.1 min): m/z (%) = 333 (1) [(M)⁺], 318 (100) [M – Me]⁺, 256 (2) [(M – Ph)⁺], 213 (62) [(Ph₂MeOSi)⁺], 183 (41) [Ph₂SiH]⁺.

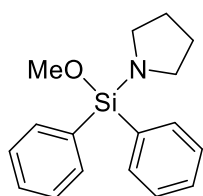
CHN-Analyse C₂₁H₂₃NOSi berechnet: C 75.63%, H 6.95%, N 4.20%; gemessen: C 75.8%, H: 6.95%, N: 4.05%.

Schmelzpunkt 61.7 °C.

6.2.1.9 Synthese des Methoxydiphenyl(pyrrolidino)silans (**49**)



Zu einer Lösung aus Pyrrolidin (1.49 g, 20.9 mmol, 1 eq.) in 150 ml *n*Pentan wurde bei Raumtemperatur unter Rühren *n*Butyllithium (8.18 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 20.5 mmol, 1 eq.) hinzugegeben und für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf –60 °C gekühlt und Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) (5.00 g, 20.5 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 19 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 140 °C, Druck: 1.12 mbar) konnte Methoxydiphenyl(pyrrolidino)silan (**49**) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (5.42 g, 19.1 mmol, 93%).

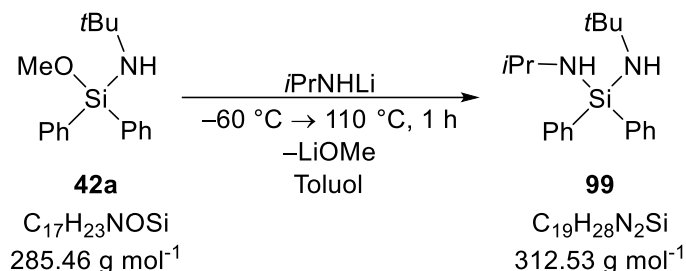


C₁₇H₂₁NOSi
283.14 g mol⁻¹

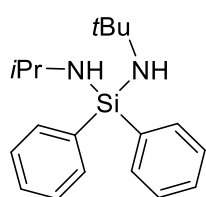
GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 15.4 min): m/z (%) = 283 (63) [(M)⁺], 282 (100) [(M – H)⁺], 252 (213 (71) [(M – Pyrrolidin)⁺], 206 (4) [(M – Ph)⁺], 183 (44) [(HSiPh₂)⁺], 105 (16) [(SiPh)⁺], 77 (3) [Ph⁺], 70 (3) [(Pyrrolidin)⁺].

6.2.2 Synthesen der Diaminosilane

6.2.2.1 Synthese des (*tert*Butylamino)diphenyl(*isopropylamino*)silans (**99**)



Zu einer Lösung aus *iso*Propylamin (0.214 g, 3.62 mmol, 2.1 eq.) in 10 ml Toluol wurde bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium (1.30 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 3.62 mmol, 2.1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und für 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**42a**) (0.500 g, 1.75 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 1 h refluxiert. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $135 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: 1.12 mbar) konnte (*tert*Butylamino)diphenyl(*isopropylamino*)silan (**99**) als weißer Feststoff erhalten werden (0.341 g, 1.10 mmol, 61%). Bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in etwas *n*Pentan kristallisierte Verbindung **99** in Form weißer Nadeln aus. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.6 zu finden.



99

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}$
312.53 g mol⁻¹

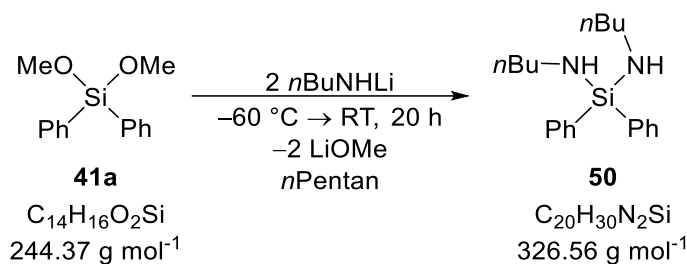
¹H NMR (400 MHz, C₆H₆) $\delta = 1.04$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.36$ Hz, 6H; NHCH[CH₃]₂), 1.19 (s, 9H; NHC[CH₃]₃), 3.28 - 3.42 (dspt, $^3J_{\text{HH}} = 6.36$ Hz, 1H; NHCH[CH₃]₂), 7.18 - 7.28 (m, 6H; CH_{arom.}), 7.71 - 7.80 (m, 4H; CH_{arom.}) ppm.

{¹H}¹³C NMR (100 MHz, C₆H₆) $\delta = 28.1$ (s, 2C; NHCH[CH₃]₂), 34.1 (s, 3C; NHC[CH₃]₃), 43.2 (s, 1C; NHCH[CH₃]₂), 50.2 (s, 1C; NHC[CH₃]₃), 128.3 (s, 4C; C_{arom.}), 129.7 (s, 2C; C_{arom.}), 135.6 (s, 4C; C_{arom.}), 139.8 (s, 2C; C_{arom.}) ppm.

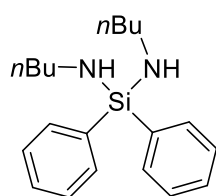
{¹H}²⁹Si NMR (80 MHz, C₆H₆) $\delta = -31.7$ (s, 1Si; Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_{\text{R}} = 15.0$ min): m/z (%) = 312 (6) [(M⁺)], 297 (100) [(M – Me)⁺], 254 (22) [(M – *i*PrNH)⁺], 240 (79) [(M – *t*BuNH)⁺], 197 (27) [(SiPh₂NH)⁺], 183 (35) [(HSiPh₂)⁺], 105 (11) [(SiPh)⁺], 77 (3) [Ph⁺].

CHN-Analyse Konnte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit nicht gemessen werden.

6.2.2.3 Synthese des Di(*n*butylamino)diphenylsilans (**50**)

Zu einer Lösung aus *n*Butylamin (2.40 g, 32.8 mmol, 2 eq.) in 150 ml *n*Pentan wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium (12.4 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 32.8 mmol, 2 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Dimethoxydiphenylsilan (**41a**) (4.00 g, 16.4 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $150\text{ }^\circ\text{C}$, Druck: 1.12 mbar) konnte Di(*n*butylamino)diphenylsilan (**50**) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (2.18 g, 6.76 mmol, 41%).

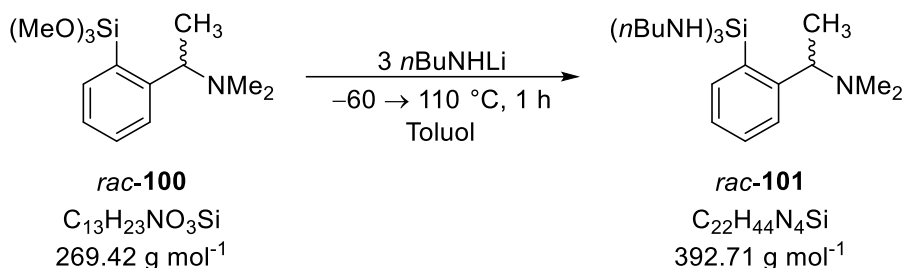
**50**C₂₀H₃₀N₂Si326.56 g mol⁻¹

¹H NMR (600 MHz, C₆D₆) δ = 0.85 (t, ³J_{HH} = 7.24 Hz, 6H; [CH₃]₂), 1.02 (t, ³J_{HH} = 7.43 Hz, 2H; [NH]₂), 1.26 (dq, ³J_{HH} = 7.24 Hz, 7.61 Hz 4H; [CH₂CH₃]₂), 1.38 (quin, ³J_{HH} = 7.34 Hz, 7.61 Hz, 4H; [CH₂CH₂C₂H₅]₂), 2.90 (q, ³J_{HH} = 7.34 Hz, 4H; {NH[CH₂]₂}, 7.22 - 7.28 (m, 6H; CH_{arom.}), 7.75 (m, 4H; CH_{arom.}) ppm.

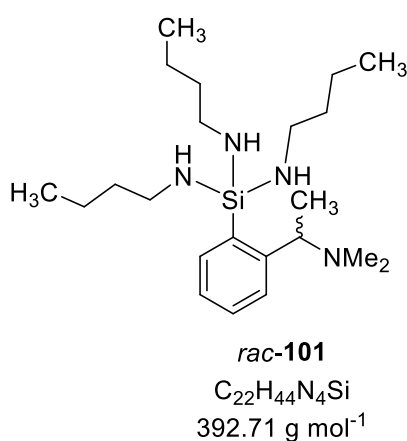
{¹H}¹³C NMR (150 MHz, C₆D₆) δ = 14.6 (s, 2C; [CH₃]₂), 20.7 (s, 2C; [CH₂CH₃]₂), 37.5 (s, 2C; [CH₂C₂H₅]₂), 41.9 (s, 2C; [NHCH₂]₂), 128.4 (s, 4C; C_{arom.}), 129.9 (s, 2C; C_{arom.}), 135.5 (s, 4C; C_{arom.}), 138.3 (s, 2C; C_{arom.}) ppm.

{¹H}²⁹Si NMR (120 MHz, C₆D₆) δ = -25.5 (s, 1Si; Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, *t*_R = 17.4 min): *m/z* (%) = 326 (11) [(*M*)⁺], 283 (100) [(*M* – C₃H₇)⁺], 254 (82) [(*M* – *n*BuNH)⁺], 212 (51) [(SiPh₂[NH]₂)⁺], 183 (73) [(HSiPh₂)⁺], 105 (15) [(SiPh)⁺], 77 (2) [Ph⁺].

6.2.2.4 Synthese des Triaminosilans *rac*-101


Zu einer Lösung aus *n*Butylamin (0.180 g, 2.46 mmol, 3 eq.) in 20 ml Toluol wurde bei $-30 \text{ } ^\circ\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium (1.00 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 2.5 mmol, 3 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf $-60 \text{ } ^\circ\text{C}$ gekühlt und *o*-(Trimethoxysilyl)-*N,N*-dimethylphenylethylenamin (*rac*-100) (0.210 g, 0.779 mmol, 1 eq.) hinzugegeben, anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 1 h refluxiert. Daraufhin wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $220 \text{ } ^\circ\text{C}$, Druck: $7 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) konnte *rac*-*o*-(Trinbutylaminosilyl)-*N,N*-dimethylphenylethylenamin (*rac*-101) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (0.200 g, 0.509 mmol, 69%).



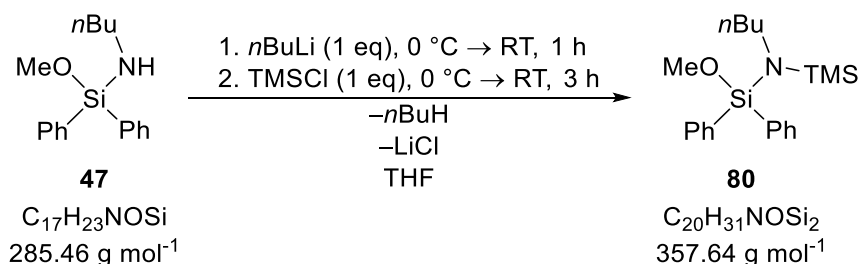
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.92$ [t, $^3J_{\text{HH}} = 7.34 \text{ Hz}$, 9H; $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.09 \text{ Hz}$, 3H, $[\text{NH}]_3$), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.72 \text{ Hz}$, 3H; CHCH_3), 1.37 [sxt, $^3J_{\text{HH}} = 7.09 \text{ Hz}$, 7.34 Hz, 6H; $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.48 [quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.09 \text{ Hz}$, 7.34 Hz, 6H; $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 2.19 (s, 6H; $\text{N}[\text{CH}_3]_2$), 2.99 [q, $^3J_{\text{HH}} = 7.09 \text{ Hz}$, 7.34 Hz, 6H; $[\text{NHCH}_2]_3$], 4.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.60 \text{ Hz}$, 1H; CHCH_3), 7.22 - 7.36 (m, 2H; CH_{meta}), 7.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.46 \text{ Hz}$, 1H; CH_{ortho}), 7.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.97 \text{ Hz}$, 1H; CH_{para}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) $\delta = 14.7$ [s, 3C; $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 16.7 (s, 1C; CHCH_3), 20.9 [s, 3C; $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 37.9 [s, 3C; $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 42.3 [s, 3C; $[\text{NHCH}_2]_3$], 42.6 [s, 2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 63.8 (s, 1C; CHCH_3), 126.6 (s, 1C; CH_{meta}), 127.6 (s, 1C; CH_{meta}), 129.6 (s, 1C; CH_{para}), 136.5 (s, 1C; CH_{ortho}), 139.0 (s, 1C; C_{ipso}), 151.2 (s, 1C; C_{ortho}) ppm.

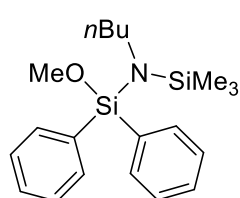
GC/EI-MS Konnte auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit nicht gemessen werden.

6.2.3 Deprotonierungsreaktionen

6.2.3.1 Silylierung des (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**47**)



Zu einer Lösung aus (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**47**) (0.514 g, 1.80 mmol, 1 eq.) in 10 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *n*Butyllithium (0.750 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 1.88 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf –60 °C runtergekühlt, Chlortrimethylsilan (0.240 g, 2.21 mmol, 1.2 eq.) hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurden die flüchtigen Substanzen entzogen und der Rückstand in *n*Pentan aufgenommen. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat abermals unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 210 °C, Druck: 7·10⁻¹ mbar) konnte (*n*Butyl(trimethylsilyl)amino)methoxydiphenylsilan (**80**) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (0.613 g, 1.71 mmol, 95%).



80
 $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NOSi}_2$
 $357.64 \text{ g mol}^{-1}$

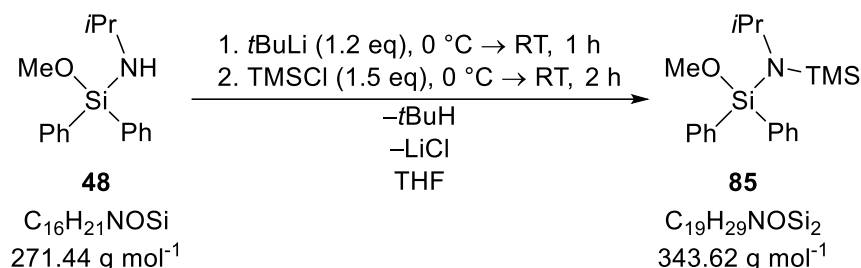
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.24$ [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.86 [t, 3H, ³J_{HH} = 7.34 Hz; SiN(CH₂)₃CH₃], 0.97 [sxt, 2H, ³J_{HH} = 7.21 Hz, 7.34 Hz; SiN(CH₂)₂CH₂CH₃], 1.41 [quin, 2H, ³J_{HH} = 7.21 Hz, 7.46 Hz; SiNCH₂CH₂CH₂CH₃], 2.91 [m, 2H; SiNCH₂(CH₂)₂CH₃], 3.49 (s, 3H; SiOCH₃), 7.21 – 7.24 (m, 6H; CH_{meta}, CH_{para}), 7.77 – 7.80 (m, 4H; CH_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆) $\delta = 2.4$ [s, 3C; SiNSi(CH₃)₃], 14.2 [s, 1C; SiN(CH₂)₃CH₃], 20.9 [s, 1C; SiN(CH₂)₂CH₂CH₃], 37.5 (s, 1C; SiNCH₂CH₂CH₂CH₃), 45.3 [s, 1C; SiNCH₂(CH₂)₂CH₃], 51.4 (s, 1C; SiOCH₃), 128.5 (s, 2C; C_{arom.}), 130.3 (s, 4C; C_{arom.}), 136.1 (s, 4C; C_{arom.}), 136.6 (s, 2C; C_{ipso}) ppm.

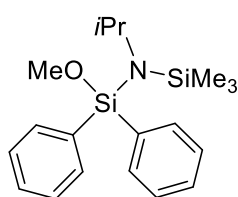
{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) $\delta = -19.7$ (s, 1Si), 6.5 (s, 1Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_R = 15.7$ min): m/z (%) = 342 (16) [(M–Me)⁺], 314 (100) [(M–CH₂CH₂CH₃)⁺], 298 (1) [(M–CH₂CH₂CH₃–Me, 213 (35) [(M–NH*n*Bu)⁺], 183 (49) [(M–NH*n*Bu–OMe)⁺], 73 (8) [(Me₃Si)⁺].

6.2.3.2 Silylierung des Methoxydiphenyl(isopropylamino)silans (**48**)



Zu einer Lösung aus Methoxydiphenyl(isopropylamino)silan (**48**) (0.503 g, 1.85 mmol, 1 eq.) in 10 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *tert*Butyllithium (1.20 ml einer 1.9 M Lösung in *n*Pentan, 2.28 mmol, 1.2 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf –60 °C runtergekühlt, Chlortrimethylsilan (0.332 g, 3.06 mmol, 1.65 eq.) hinzugegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurden die flüchtigen Substanzen entzogen und der Rückstand in *n*Pentan aufgenommen. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat abermals unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 175 °C, Druck: 7·10⁻¹ mbar) konnte Methoxydiphenyl(isopropyl(trimethylsilyl)-amino)silan (**85**) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (0.576 g, 1.68 mmol, 91%).



85

C₁₉H₂₉NOSi₂
343.62 g mol⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 0.21 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.22 [d, 6H, ³J_{HH} = 6.72 Hz; SiNCH(CH₃)₂], 3.37 (s, 3H; SiOCH₃), 3.45 (spt, 1H, ³J_{HH} = 6.72 Hz; SiNCHCH₃Ph), 7.21 – 7.26 (m, 6H; CH_{meta}, CH_{para}), 7.79 – 7.81 (m, 4H; CH_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 3.5 [s, 3C, Si(CH₃)₃], 26.4 [s, 2C; SiNCH(CH₃)₂], 48.0 [s, 1C; SiNCH(CH₃)₂], 51.3 (s, 1C; SiOCH₃), 128.3

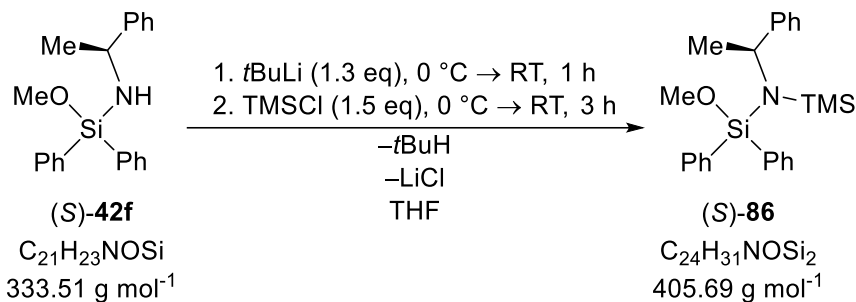
(s, 4C; C_{arom.}), 130.2 (s, 2C; C_{para}), 136.2 (s, 4C; C_{arom.}), 137.5 (s, 2C; C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = –19.9 (s, 1Si), 3.5 (s, 1Si) ppm.

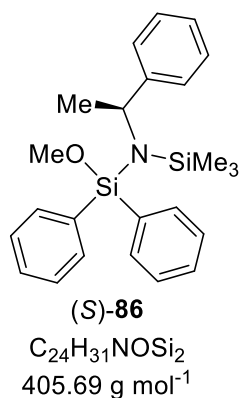
GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_R = 15.7$ min): m/z (%) = 328 (100) [(M – Me)⁺], 312 (1) [(M – OMe)⁺], 270 (1) [(M – Me₃Si)⁺], 239 (1) [(M – Me₃Si – OMe)⁺], 224 (47) [(M – Me₃Si – OMe – Me)⁺], 183 (49) [(Ph₂SiH)⁺], 73 (7) [(Me₃Si)⁺].

CHN-Analyse C₁₉H₂₉NOSi₂ berechnet: C 66.41%, H 8.51%, N 4.08%; gemessen: C 66.9%, H 8.7%, N 3.95%.

6.2.3.3 Silylierung des (S)-Methoxy(methylbenzylamino)diphenylsilans ([S]-42f)



Zu einer Lösung aus (S)-Methoxy(methylbenzylamino)diphenylsilan ([S]-42f) (0.500 g, 1.50 mmol, 1 eq.) in 10 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *tert*Butyllithium (1.00 ml einer 1.9 M Lösung in *n*Pentan, 1.90 mmol, 1.27 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf –60 °C runtergekühlt, Chlortrimethylsilan (0.250 g, 2.30 mmol, 1.53 eq.) hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurden die flüchtigen Substanzen entzogen und der Rückstand in *n*Pentan aufgenommen. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat abermals unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Eine Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 240 °C, Druck: 7·10⁻¹ mbar) war nur bedingt möglich, da nur ein Rohprodukt von (S)-86 (0.508 g, 1.68 mmol) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden konnte.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.18$ [s, 9H; SiNSi(CH₃)₃], 1.55 [d, 3H, ³J_{HH} = 6.97 Hz; SiNCHCH₃Ph], 3.32 (s, 3H; SiOCH₃), 4.61 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.81 Hz, NCH), 7.13 – 7.27 (m, 9H; CH_{meta}, CH_{para}), 7.40 – 7.45 (m, 2H; NCHCC_{ortho}), 7.75 – 7.80 (m, 4H; CH_{ortho}, SiPh₂) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆) $\delta = 3.8$ [s, 3C; Si(CH₃)₃], 23.5 (s, 1C; SiNCHCH₃Ph), 51.6 (s, 1C; SiNCH), 53.3 (s, 1C; SiOCH₃), 126.7, 128.1, 128.2, 128.3, 130.2, 130.2, 136.2, 136.4, 147.1 (s, 24C; C_{arom})

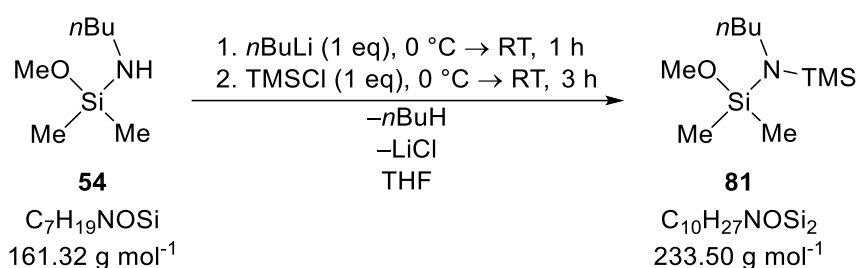
ppm. Die aromatischen Signale können aufgrund der Komplexität des Spektrums nicht eindeutig zugeordnet werden.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) $\delta = -19.6$ (s, 1Si), 5.5 (s, 1Si) ppm.

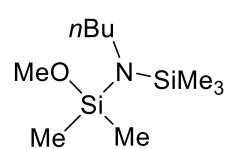
GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_{\text{R}} = 19.7$ min): m/z (%) = 405 (2) [(M)⁺], 390 (86) [(M – Me)⁺], 373 (11) [(M – Me – H)⁺], 332 (11) [(M – Me₃Si)⁺], 327 (74) [(M – Ph – H)⁺], 286 (97) [(M – Me – PhCHCH₃)⁺], 213 (22) [(Ph₂SiOMe)⁺], 183 (100) [(Ph₂SiH)⁺].

CHN-Analyse $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NOSi}_2$ Konnte aufgrund der Nebenprodukte nicht gemessen werden.

6.2.3.4 Silylierung des (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**54**)



Zu einer Lösung aus (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**54**) (0.301 g, 1.87 mmol, 1 eq.) in 10 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *n*Butyllithium (0.750 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 1.88 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf –60 °C runtergekühlt, Chlortrimethylsilan (0.217 g, 2.00 mmol, 1.1 eq.) hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurden die flüchtigen Substanzen entzogen und der Rückstand in *n*Pentan aufgenommen. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat abermals unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 180 °C, Druck: 1 atm) konnte (*n*Butyl(trimethylsilyl)amino)methoxydiphenylsilan (**81**) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (0.220 g, 0.942 mmol, 51%).



81
 $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{NOSi}_2$
 233.50 g mol^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.19$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.22 [s, 9H; $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.86 [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.34$ Hz; $\text{SiN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 1.17 [sxt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.21$ Hz, 7.34 Hz; $\text{SiN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.43 (quin, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.21$ Hz; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 2.78 [m, 2H; $\text{SiNCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 3.32 (s, 3H; SiOCH_3) ppm.

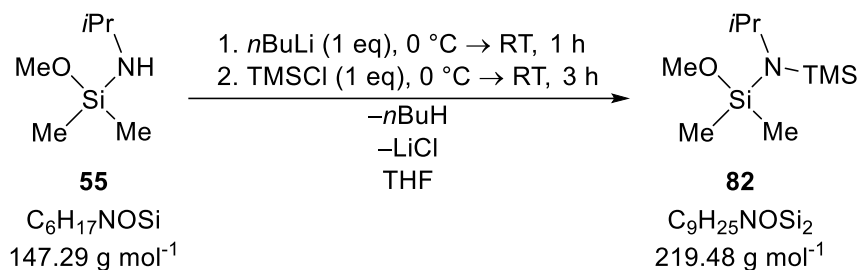
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6) $\delta = -2.1$ (s, 2C; $\text{MeOSiCH}_3\text{CH}_3$), 0.2 [s, 3C; $\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3$], 12.6 [s, 1C; $\text{SiN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 19.1 [s, 1C; $\text{SiN}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$], 36.3 (s, 1C; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 43.2 (s, 1C; SiOCH_3), 47.9 [s, 1C; $\text{SiNCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.9$ (s, 1Si), 5.1 (s, 1Si) ppm.

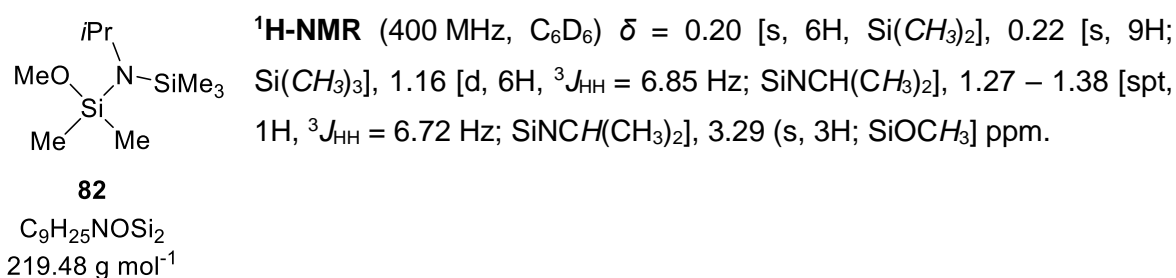
GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_{\text{R}} = 3.37$ min): m/z (%) = 233 (1) [(M)⁺], 218 (54) [(M – Me)⁺], 204 (1) [(M – 2Me)⁺], 190 (100) [(M – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)⁺], 160 (30) [(M-SiMe₃)⁺], 59 (28) [(Me₂SiH)⁺].

CHN-Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{NOSi}_2$ Konnte aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung nicht gemessen werden.

6.2.3.5 Silylierung des Methoxydimethyl(isopropylamino)silans (**55**)



Zu einer Lösung aus Methoxydimethyl(isopropylamino)silan (**55**) (0.507 g, 3.44 mmol, 1 eq.) in 10 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *n*Butyllithium (1.40 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 3.50 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf –60 °C runtergekühlt, Chlortrimethylsilan (0.372 g, 3.42 mmol, 1 eq.) hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurden die flüchtigen Substanzen entzogen und der Rückstand in *n*Pentan aufgenommen. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat abermals unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 140 °C, Druck: 1 atm) konnte Methoxydiphenylisopropyl(trimethylsilyl)amino)silan (**82**) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (0.464 g, 2.11 mmol, 61%).



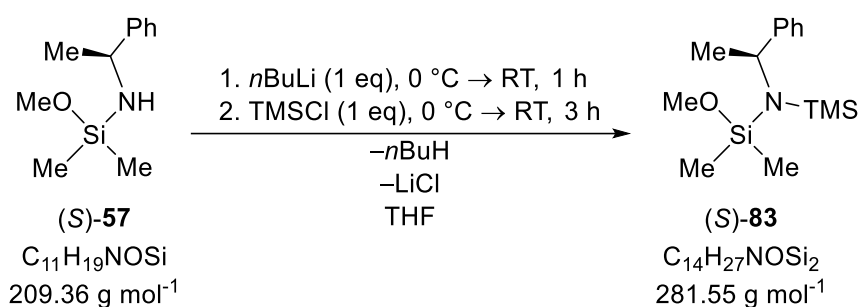
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6) $\delta = 2.2$ (s, 2C; SiCH_3CH_3), 3.3 [s, 3C; $\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_2$], 26.5 [s, 2C; $\text{SiNCH}(\text{CH}_3)_2$], 47.3 (s, 1C; SiOCH_3), 49.7 [s, 1C; $\text{SiNCH}(\text{CH}_3)_2$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.7$ (1Si), 2.5 (1Si) ppm.

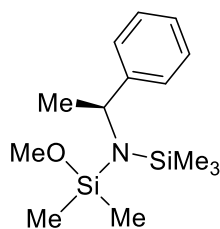
GC/EI-MS [50 °C (0.5 min) – 290 °C (2 min) mit 20 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_{\text{R}} = 5.77$ min): m/z (%) = 219 (4) [M^+], 204 (100) [($\text{M}-\text{Me}$)⁺], 188 (7) [($\text{M}-\text{OMe}$)⁺], 146 (6) [($\text{M}-\text{SiMe}_3$)⁺], 130 (11) [($\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}i\text{Pr}$)⁺], 100 (100) [($\text{Me}_2\text{SiN}i\text{Pr}$)⁺], 89 (20) [(Me_2SiOMe)⁺].

CHN-Analyse Konnte aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung nicht gemessen werden.

6.2.3.6 Silylierung des (S)-Methoxy(methylbenzylamino)dimethylsilans ([S]-57)



Zu einer Lösung aus (S)-Methoxy(methylbenzylamino)dimethylsilan ([S]-57) (0.507 g, 2.42 mmol, 1 eq.) in 10 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *n*Butyllithium (1.00 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 2.50 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf –60 °C runtergekühlt, Chlortrimethylsilan (0.261 g, 2.40 mmol, 1 eq.) hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurden die flüchtigen Substanzen entzogen und der Rückstand in *n*Pentan aufgenommen. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat abermals unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 140 °C, Druck: 1 atm) konnte (S)-(Methylbenzyl-(trimethylsilyl)amino)methoxydimethylsilan ([S]-83) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (0.515 g, 1.83 mmol, 77%).

(S)-**83**

$C_{14}H_{27}NOSi_2$
281.55 g mol⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 0.12 – 0.13 [m, 6H; Si(CH₃)₂], 0.27 – 0.28 [m, 9H; SiNSi(CH₃)₃], 1.60 [d, 3H, ³J_{HH} = 6.97 Hz; SiNCHCH₃Ph], 3.35 (s, 3H; SiOCH₃), 4.42 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.72 Hz; SiNCHCH₃Ph), 7.25 – 7.30 (m, 3H; CH_{meta}, CH_{para}), 7.50 – 7.51 (m, 2H; CH_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 1.5 (s, 2C; SiCH₃CH₃), 3.1 [s, 3C; SiNSi(CH₃)₃], 23.7 [s, 2C; SiNCH(CH₃)₂], 23.7 (s, 1C; SiNCHCH₃Ph), 49.9 (s, 1C; SiOCH₃), 52.4 (s, 1C; SiNCHCH₃Ph), 126.7 (s, 1C; C_{para}), 127.6 (s, 2C; C_{ortho}), 128.5 (s, 2C; C_{meta}), 147.7 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

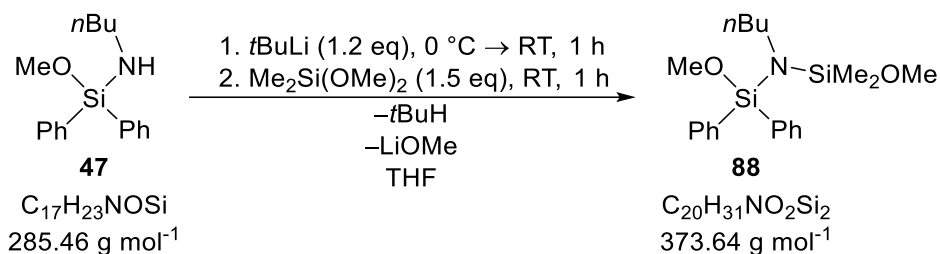
{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 2.1 (s, 1Si), 4.9 (s, 1Si) ppm.

GC/EI-MS [50 °C (0.5 min) – 290 °C (2 min) mit 20 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 9.31 min): m/z (%) = 281 (5) [(M)⁺], 266 (88) [(M – Me)⁺], 250 (6) [(M – OMe)⁺], 204 (15) [(M – Ph)⁺], 162 (100) [(M – PhCH₂CH₃ – Me)⁺], 89 (18) [(Me₂SiOMe)⁺], 59 (25) [(Me₂SiH)⁺].

CHN-Analyse C₁₄H₂₇NOSi₂ berechnet: C 59.73%, H 9.67%, N 4.98%; gemessen: C 59.80%, H 10.00%, N 5.15%.

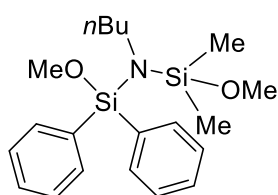
6.2.4 Silylierung der Alkoxyaminosilane mit Dimethoxydimethylsilan

6.2.4.1 Silylierung des (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**47**)



Zu einer Lösung aus (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**47**) (0.516 g, 1.81 mmol, 1 eq.) in 10 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *t*Butyllithium (1.10 ml einer 1.9 M Lösung in *n*Pentan, 2.09 mmol, 1.2 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurde Dimethoxydimethylsilan (**53**) (0.261 g, 2.40 mmol, 1 eq.) hinzugegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurden die flüchtigen Substanzen entzogen und der Rückstand in *n*Pentan aufgenommen. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat abermals unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur:

200 °C, Druck: $7 \cdot 10^{-1}$ mbar) konnte Verbindung **88** als farblose Flüssigkeit erhalten werden (0.503 g, 1.35 mmol, 75%).


88

$C_{20}H_{31}NO_2Si_2$
373.64 g mol⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 0.23 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.67 [t, 3 H; ³J_{HH} = 7.34 Hz; N(CH₂)₃CH₃], 0.99 [sxt, 2 H, ³J_{HH} = 7.34 Hz, 7.46 Hz; N(CH₂)₂CH₂CH₃], 1.49 (quin, 2H, ³J_{HH} = 7.58 Hz, 8.07 Hz; NCH₂CH₂), 2.99 [t, 2H, ³J_{HH} = 8.19 Hz; NCH₂(CH₂)₂CH₃], 3.37 [s, 3H; Si(CH₃)₂OCH₃], 3.50 (s, 3H, Ph₂SiOCH₃), 7.20 – 7.25 (m, 6H; CH_{meta,para}), 7.77 – 7.84 (m, 4H; CH_{ortho}) ppm.

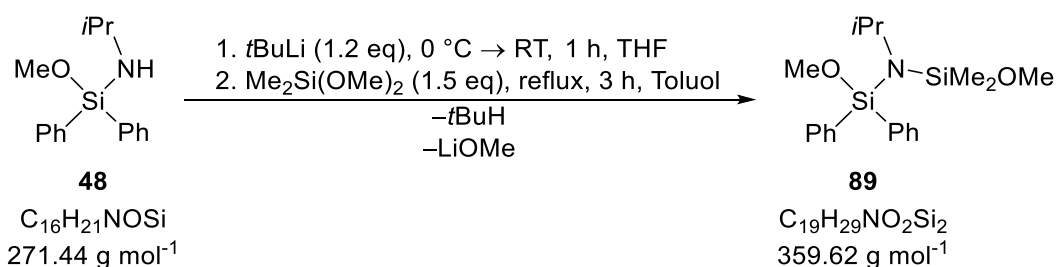
{¹H}¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = -0.2 (s, 2C; SiOCH₃CH₃CH₃), 14.2 [s, 1C; N(CH₂)₃CH₃], 21.0 [s, 1C; N(CH₂)₂CH₂CH₃], 37.3 (s, 1C; NCH₂CH₂CH₂CH₃), 44.7 [s, 1C; NCH₂(CH₂)₂CH₃], 50.3 [s, 1C; Si(CH₃)₂OCH₃], 51.5 (s, 1C; Ph₂SiOCH₃), 128.4 (s, 4C; C_{arom.}), 130.4 (s, 2C; C_{arom.}), 136.2 (s, 4C; C_{arom.}), 136.3 (s, 2C; C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = -20.0 (s, 1Si), 1.6 (s, 1Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 16.2 min): m/z (%) = 358 (8) [(M – Me)⁺], 342 (2) [M – OMe]⁺, 330 (100) [(M – CH₂CH₂CH₃)⁺], 284 (1) [(M – SiOCH₃CH₃CH₃)⁺], 213 (28) [(Ph₂SiOMe)⁺], 183 (41) [(Ph₂SiH)⁺], 89 (7) [(Me₂SiOMe)⁺].

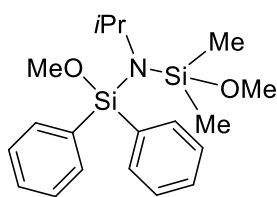
CHN-Analyse C₂₀H₃₁NO₂Si₂ berechnet: C 64.29%, H 8.36%, N 3.75%; gemessen: C 64.30%, H: 8.50%, N 3.65%.

6.2.4.2 Silylierung des Methoxydiphenyl(isopropylamino)silans (**48**)



Zu einer Lösung aus Methoxydiphenyl(isopropylamino)silan (**48**) (0.500 g, 1.84 mmol, 1 eq.) in 10 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *t*Butyllithium (1.20 ml einer 1.9 M Lösung in *n*Pentan, 2.28 mmol, 1.2 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Substanzen unter vermindertem Druck der Reaktionslösung entzogen und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Darauf wurde Dimethoxydimethylsilan (**53**) (0.333 g, 2.77 mmol,

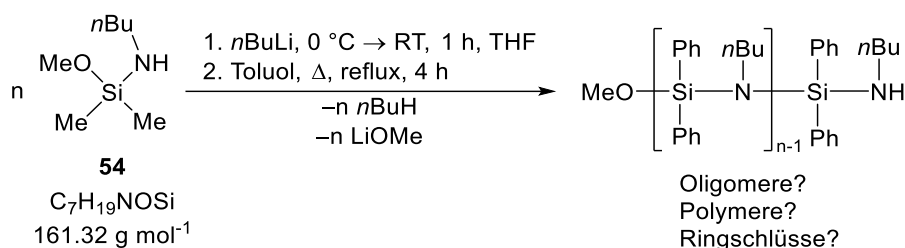
1.5 eq.) hinzugegeben und für 3 h unter Reflux gekocht. Die Reaktion wurde dabei mittels GC-MS verfolgt.

**89**

$C_{19}H_{29}NO_2Si_2$
359.62 g mol⁻¹

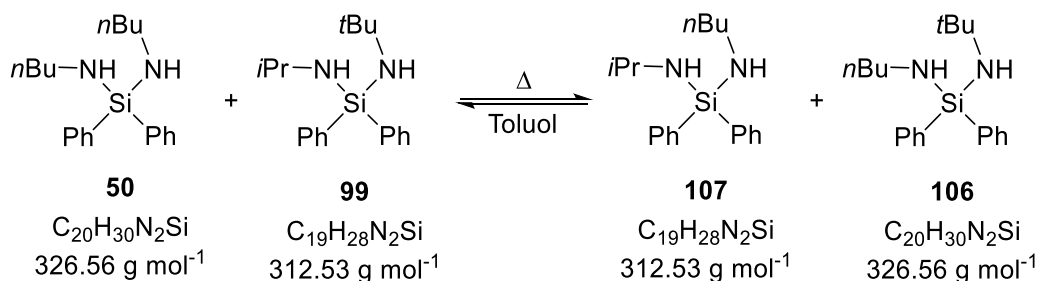
GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_R = 16.2$ min): m/z (%) = 344 (100) [(M – Me)⁺], 328 (3) [M – OMe)⁺], 313 (4) [(M – Me – OMe)⁺], 270 (1) [(M – SiMe₂OMe)⁺], 282 (20) [(M – Ph)⁺], 213 (12) [(Ph₂SiOMe)⁺], 183 (65) [(Ph₂SiH)⁺].

6.2.4.3 Polymerisierung durch Erhitzen des lithiierten Alkoxyaminosilans **54**



Zu einer Lösung aus (*n*Butylamino)methoxydimethylsilan (**54**) (0.205 g, 1.27 mmol, 1 eq.) in 20 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *n*Butyllithium (0.500 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 1.25 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Substanzen unter vermindertem Druck der Reaktionslösung entzogen, der Rückstand in Toluol aufgenommen und für 4 h unter Reflux gekocht. Die Reaktion wurde dabei mittels GC-MS verfolgt und zeigte, dass Verbindung **54** vollständig abreagiert ist.

6.2.5 Austauschreaktion zwischen Aminosilanen

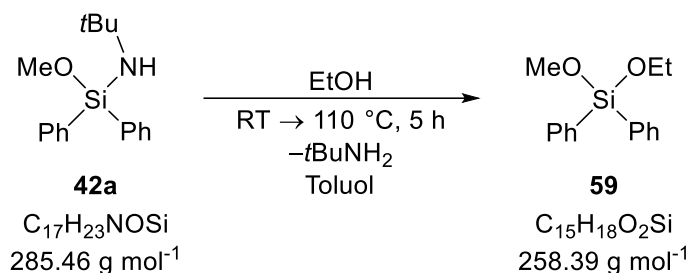


Di(*n*butylamino)diphenylsilan (**50**) (0.0780 g, 0.239 mmol, 1 eq) und (*iso*Propylamino)(*tert*-butylamino)diphenylsilan (**99**) (0.0720 mg, 0.230 mmol, 1 eq.) wurden in 2 ml Toluol gelöst.

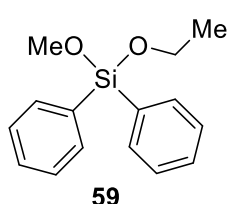
Die Reaktionslösung wurde 23 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 1 h refluxiert. Eine regelmäßige Reaktionskontrolle erfolgte über GC/MS.

6.2.6 Alkoholyse ausgewählter Alkoxyaminosilane

6.2.6.1 Alkoholyse des (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**42a**) mit Ethanol



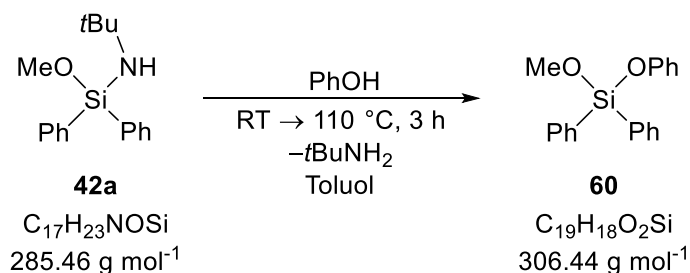
Zu einer Lösung aus (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**42a**) (0.503 g, 1.76 mmol, 1 eq.) in 10 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren Ethanol (0.0860 g, 1.87 mmol, 1.1 eq.) hinzugegeben und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung für 5 h refluxiert. Die Reaktionskontrolle und Produktidentifizierung erfolgte dabei über GC-MS.



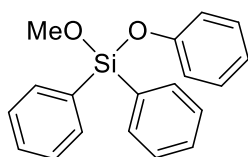
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$
258.39 g mol⁻¹

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C/min], (70 eV, t_R = 12.11 min): m/z (%) = 258 (12) [M^+], 243 (1) [($M - \text{Me}$)⁺], 227 (1) [($M - \text{OMe}$)⁺], 213 (26) [($M - \text{OEt}$)⁺], 180 (100) [($M - \text{C}_6\text{H}_6$)⁺], 197 (7) [($M - \text{EtOH} - \text{CH}_3$)⁺], 77 (20) [Ph^+].

6.2.6.2 Alkoholyse des (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**42a**) mit Phenol



Zu einer Lösung aus (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**42a**) (0.506 g, 1.77 mmol, 1 eq.) in 10 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren Ethanol (0.154 g, 1.64 mmol, 0.9 eq.) hinzugegeben und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung für 3 h refluxiert. Die Reaktionskontrolle und Produktidentifizierung erfolgte dabei über GC-MS.

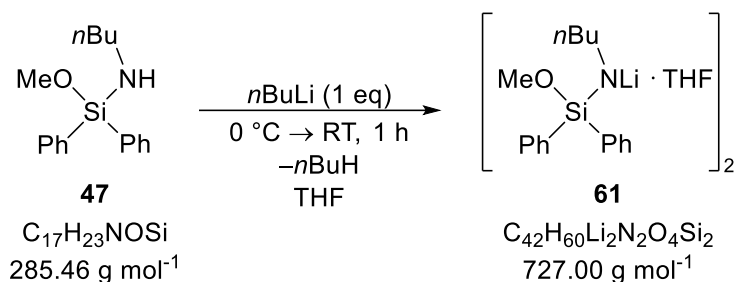
**60**

$C_{19}H_{18}O_2Si$
306.44 g mol⁻¹

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C/min], (70 eV, t_R = 16.80 min): m/z (%) = 306 (100) [M^+], 275 (5) [($M - OMe$)⁺], 229 (36) [($M - Ph$)⁺], 213 (100) [($M - OPh$)⁺], 183 (54) [($HSiPh_2$)⁺], 77 (15) [Ph^+].

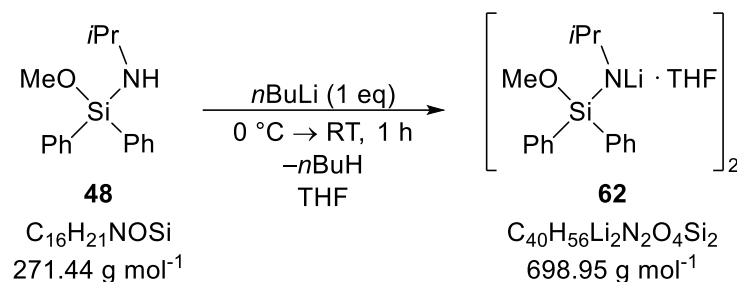
6.2.7 Metallierung verschiedener Aminomethoxysilane

6.2.7.1 Lithiierung des (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**47**)



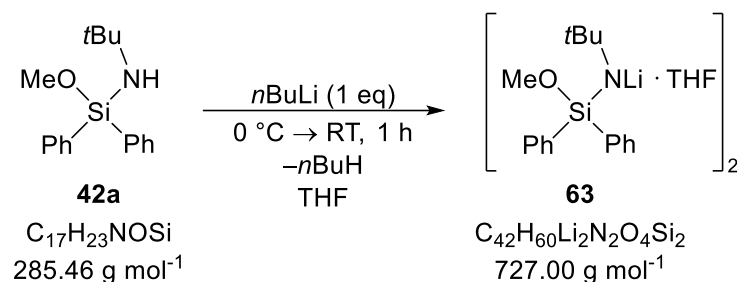
Zu einer Lösung aus (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**47**) (0.204 g, 0.715 mmol, 1 eq.) in 2 ml THF wurde bei 0 °C *n*Butyllithium (0.300 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 0.750 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde zügig auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurde der Großteil des Lösungsmittels unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit etwas *n*Pentan überschichtet, durch anschließende Lagerung für 24 h bei –80 °C kristallisierte Verbindung **61** in Form farbloser Blöcke aus. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.4 zu finden.

6.2.7.2 Lithiierung des Methoxydiphenyl(*isopropylamino*)silans (**48**)



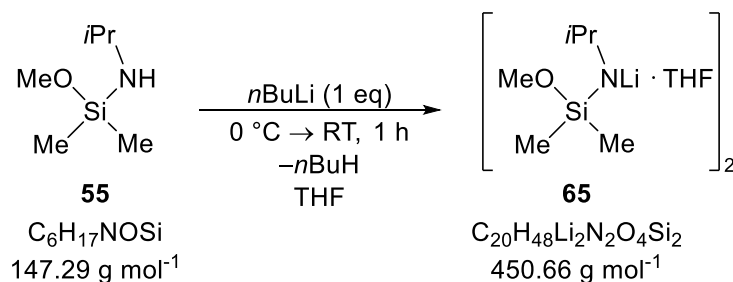
Eine Lösung aus Methoxydiphenyl(*isopropylamino*)silan (**48**) (0.207 g, 0.763 mmol, 1 eq.) in 2 ml THF wurde bei 0 °C vorsichtig mit *n*Butyllithium (0.300 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 0.750 mmol, 1 eq.) überschichtet. Die Reaktionslösung wurde zügig auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h stehen gelassen. Durch anschließende Lagerung für 24 h bei Raumtemperatur kristallisierte Verbindung **62** in Form farbloser Blöcke aus. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.4 zu finden.

6.2.7.3 Lithiierung des (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**42a**)



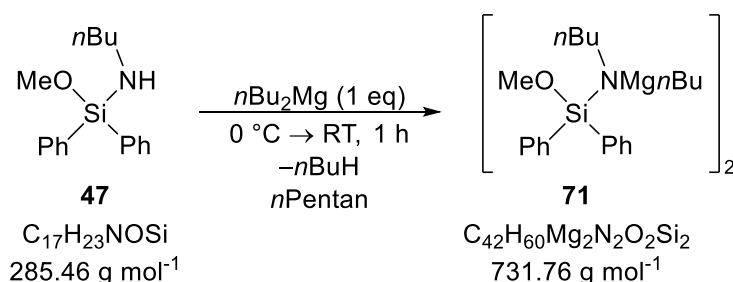
Zu einer Lösung aus (*tert*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**42a**) (0.217 g, 0.760 mmol, 1 eq.) in 2 ml THF wurde bei 0 °C *n*Butyllithium (0.280 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 0.700 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde zügig auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h stehen gelassen, dabei kristallisierte Verbindung **63** in Form farbloser Blöcke. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.4 zu finden.

6.2.7.4 Lithiierung des Methoxydimethyl(*isopropylamino*)silans (**55**)



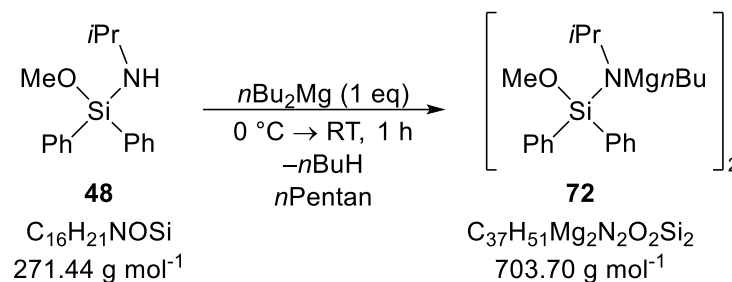
Eine Lösung aus Methoxydimethyl(*isopropylamino*)silan (**55**) (0.105 g, 0.713 mmol, 1 eq.) in 2 ml THF wurde bei 0 °C vorsichtig mit *n*Butyllithium (0.270 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 0.675 mmol, 1 eq.) überschichtet. Die Reaktionslösung wurde zügig auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h stehen gelassen. Die Reaktionslösung wurde zügig auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h stehen gelassen, dabei kristallisierte Verbindung **65** in Form gelber Blöcke aus. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.4 zu finden.

6.2.7.5 Metallierung des (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilans (**47**) mit *Di**n*butylmagnesium



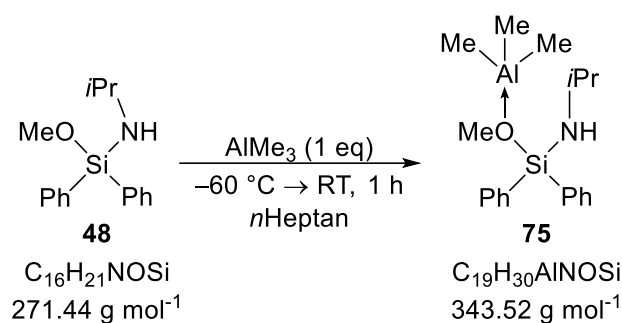
Zu einer Lösung aus (*n*Butylamino)methoxydiphenylsilan (**47**) (0.208 g, 0.729 mmol, 1 eq.) in 2 ml *n*Pentan wurde bei 0 °C *Di**n*butylmagnesium (0.740 ml einer 1 M Lösung in *n*Heptan, 0.740 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde zügig auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 24 h bei –80 °C gelagert, wodurch Verbindung **71** in Form farbloser Blöcke kristallisierte. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.4 zu finden.

6.2.7.6 Metallierung des Methoxydiphenyl(*isopropylamino*)silans (**48**) mit *Di*nbutylmagnesium



Eine Lösung aus Methoxydiphenyl(*isopropylamino*)silan (**48**) (0.207 g, 0.763 mmol, 1 eq.) in 2 ml *n*Pentan wurde bei 0 °C vorsichtig mit *Di*nbutylmagnesium (0.740 ml einer 1 M Lösung in *n*Heptan, 0.740 mmol, 1 eq.) überschichtet. Die Reaktionslösung wurde zügig aufgetaut und anschließend bei Raumtemperatur gelagert, wodurch Verbindung **72** in Form farbloser Blöcke kristallisierte. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.4 zu finden.

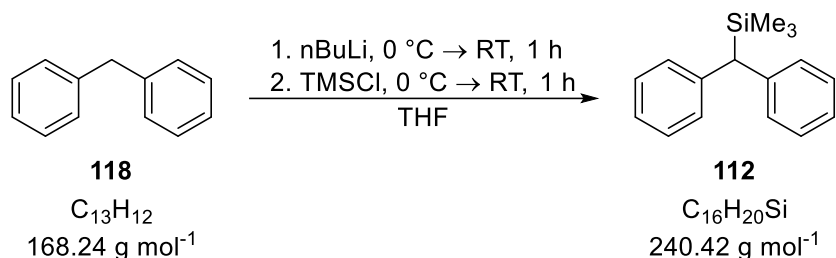
6.2.7.7 Metallierung des Methoxydiphenyl(*isopropylamino*)silans (**48**) mit Trimethylaluminium



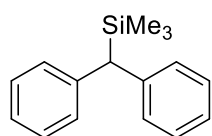
Zu Methoxydiphenyl(*isopropylamino*)silan (**48**) (0.200 g, 0.737 mmol, 1 eq.) wurde bei –60 °C vorsichtig Trimethylaluminium (0.369 ml einer 2 M Lösung in *n*Heptan, 0.738 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde zügig auf Raumtemperatur aufgetaut, wodurch ein weißer Niederschlag ausfiel. Durch vermindertem Druck wurde der Suspension das Lösungsmittel entzogen und der Rückstand in *n*Pentan aufgenommen. Durch anschließende Lagerung für 24 h bei –80 °C kristallisierte Verbindung **75** in Form farbloser Blöcke aus. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.1.4 zu finden.

6.2.8 Synthesen zur Organotrimethylsilan-Aktivierung durch metallfreies Silanolat

6.2.8.1 Synthese des (Diphenylmethyl)trimethylsilans (**112**)



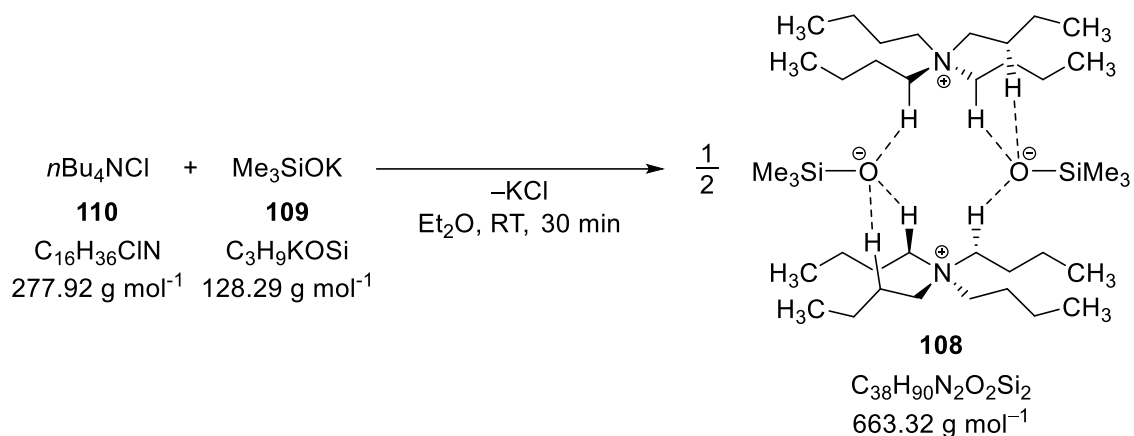
Zu einer Lösung aus Diphenylmethan (**118**) (5.00 g, 29.7 mmol, 1 eq.) in 30 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren *n*Butyllithium (11.9 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 29.8 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung wieder auf 0 °C runtergekühlt, Chlortrimethylsilan (**13**) (3.17 g, 29.2 mmol, 1 eq.) hinzugegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 10 ml Wasser extrahiert und die wässrige Phase drei Mal mit 10 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: 140 °C, Druck: $7 \cdot 10^{-1}$ mbar) konnte (Diphenylmethyl)-trimethylsilan (**112**) als weißer Feststoff erhalten werden (5.08 g, 21.1 mmol, 72%).



112
 $C_{16}H_{20}Si$
 $240.42 \text{ g mol}^{-1}$

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min) mit $40 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$], (70 eV, t_R = 5.27 min): m/z (%) = 240 (60) [(M)⁺], 225 (13) [(M – Me)⁺], 73 (100) [(SiMe₃)⁺].

6.2.8.2 Kristallisation des Tetrabutylammoniumtrimethylsilanolats (108)



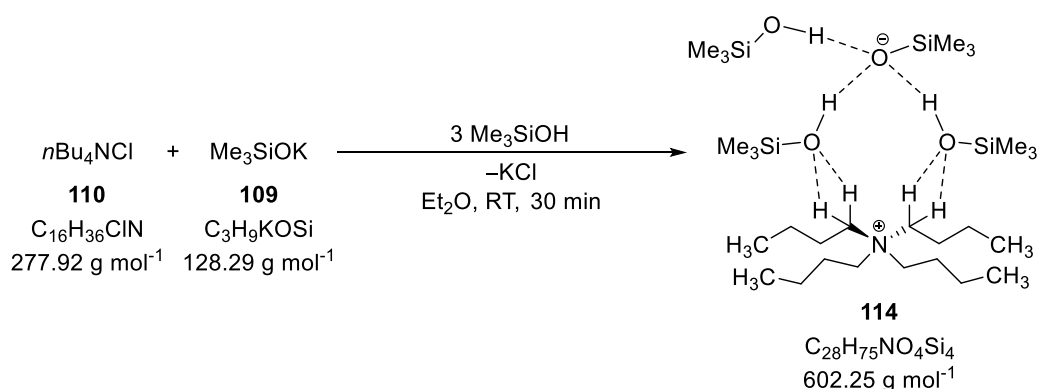
Zu einer Lösung aus Tetrabutylammoniumchlorid (**110**) (0.242 g, 0.871 mmol, 1 eq.) in 3 ml Diethylether wurde Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) (0.150 g, 1.17 mmol, 1.3 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff inert abfiltriert und das Filtrat zum vorgelegten Diphenylmethyl(trimethyl)silan (0.200 g, 0.830, 1 eq.) hinzugegeben. Danach wurden dem Reaktionsgemisch zügig unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile, inklusive Lösungsmittel, entzogen, der Rückstand in Toluol aufgenommen und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Aus dem Produktgemisch kristallisierte dabei Tetrabutylammoniumtrimethylsilanolat (**108**) in Form von farblosen Blöcken aus. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.3 zu finden.

6.2.8.3 Weitere erhaltene Molekülstrukturen

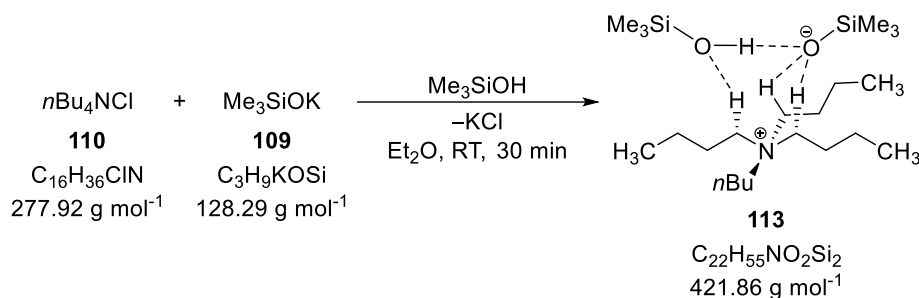
Im Zuge der Bemühungen die Struktur von Tetrabutylammoniumtrimethylsilanolat aufzuklären, konnten einige ungewollte Derivate kristallisiert werden. Diese werden im Folgenden aufgezeigt, wobei die Rolle von Reagenzien die nicht in der Molekülstruktur selbst eingebaut sind, nicht immer aufgeklärt ist. Der Vollständigkeit und Nachvollziehbarkeit halber, werden diese jedoch immer mit angegeben.

Unter Anwesenheit von Feuchtigkeit:

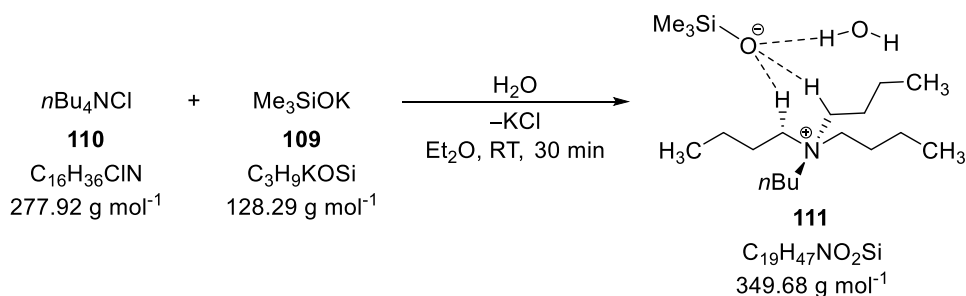
Verbindung 114 in Raumgruppe P2₁/n



Zu einer Lösung aus Tetrabutylammoniumchlorid (**110**) (0.278 g, 1.00 mmol, 1 eq.) in 3 ml Diethylether wurde Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) (0.128 g, 1.00 mmol, 1 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff inert abfiltriert und das Filtrat zum vorgelegten Diphenylmethyl(trimethyl)silan (**112**) (0.240 g, 1.00, 1 eq.) gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch zügig auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt und anschließend bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dabei kristallisierte Verbindung **114** in Form von farblosen Blöcken. Die Quelle der Protonen kann nicht eindeutig ausgemacht werden, plausible Erläuterungsversuche und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Kapitel 4.3 zu finden.

Verbindung **113** in Raumgruppe $P2_1/n$


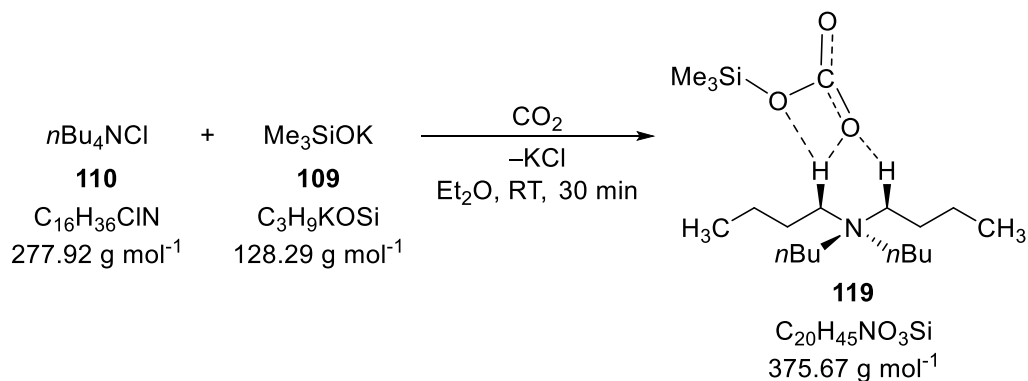
Zu einer Lösung aus Tetrabutylammoniumchlorid (**110**) (0.280 g, 1.01 mmol, 1 eq.) in 3 ml Diethylether wurde Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) (0.129 g, 1.01 mmol, 1 eq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff inert abfiltriert und das Filtrat zum vorgelegten Diphenylmethyl(trimethyl)silan (**112**) (0.260 g, 1.08 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Danach wurden dem Reaktionsgemisch zügig unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile, inklusive Lösungsmittel, entzogen, der Rückstand in Toluol aufgenommen und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Dabei kristallisierte Verbindung **113** in Form von farblosen Blöcken. Die Quelle des Silanols kann nicht eindeutig ausgemacht werden, plausible Erläuterungsversuche und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Kapitel 4.3 zu finden.

 Verbindung **111** in Raumgruppe $P2_1/n$


Zu einer Lösung aus Tetrabutylammoniumchlorid (**110**) (0.278 g, 1.00 mmol, 1 eq.) in 6 ml Diethylether wurde Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) (0.128 g, 1.00 mmol, 1 eq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff inert abfiltriert und das Filtrat bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Dabei kristallisierte Verbindung **111** in Form von farblosen Blöcken. Die Quelle des Wassers kann nicht eindeutig ausgemacht werden, plausible Erläuterungsansätze und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Kapitel 4.3 gegeben.

Unter Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid:

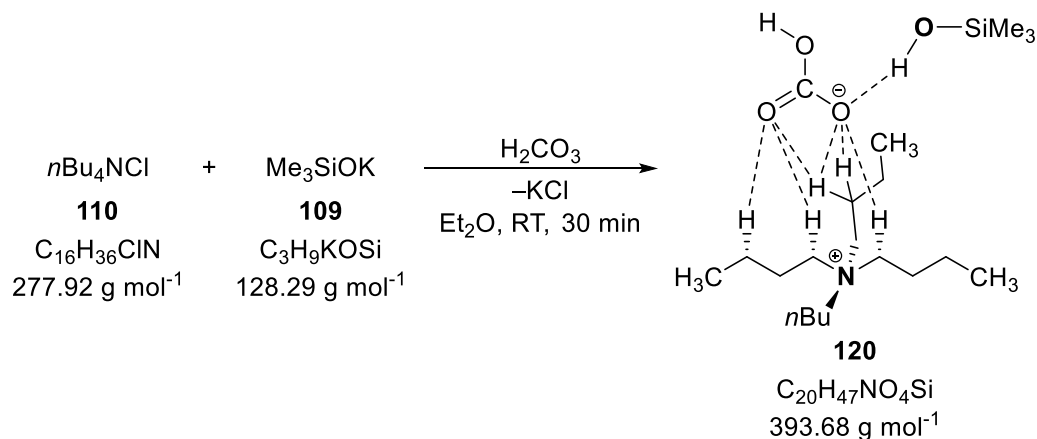
Verbindung **119** in Raumgruppe $P2_1/c$



Zu einer Lösung aus Tetrabutylammoniumchlorid (**110**) (0.278 g, 1.00 mmol, 1 eq.) in 6 ml Diethylether wurde Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) (0.128 g, 1.00 mmol, 1 eq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff inert abfiltriert und das Filtrat bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dabei kristallisierte Verbindung **119** in Form von farblosen Blöcken. Die Quelle des eingebauten Kohlenstoffdioxid-Moleküls, lässt sich nur durch CO_2 aus der Luft erklären. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.3 zu finden.

Unter Anwesenheit von Kohlensäure:

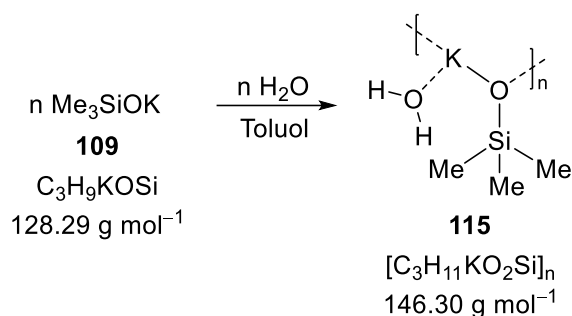
Verbindung **120** in Raumgruppe $P1$



Zu einer Lösung aus Tetrabutylammoniumchlorid (**110**) (0.278 g, 1.00 mmol, 1 eq.) in 6 ml Diethylether wurde Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) (0.128 g, 1.00 mmol, 1 eq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße

Feststoff inert abfiltriert und das Filtrat bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Dabei kristallisierte Verbindung **120** in Form von farblosen Blöcken. Die Quelle des eingebauten Hydrogencarbonat-Moleküls, lässt sich durch CO_2 aus der Luft und Feuchtigkeit erklären. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.3 zu finden.

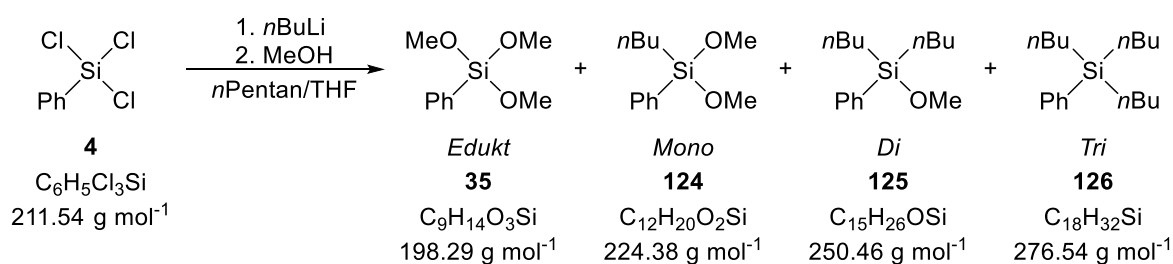
6.2.8.4 Kristallisation des Kaliumtrimethylsilanolat-Addukts mit Wasser (**115**)



Kaliumtrimethylsilanolat (**109**) wurde in einem warmen Ultraschallbad in Toluol gelöst und anschließend langsam auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt und gelagert. Dabei kristallisierte Verbindung **115** in Form farbloser Nadeln. In der Struktur ist der Einbau eines Wassermoleküls erkennbar. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und deren Diskussion sind in Kapitel 4.3 zu finden.

6.2.9 Substitutionreaktionen an Chlorsilanen im Mikroreaktor

6.2.9.1 Allgemeine Versuchsvorschrift der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Silanen im Mikroreaktor



Es wurden zwei Lösungen definierter Konzentrationen vorbereitet, zum einen eine Trichlorphenylsilan-Lösung (**4**) in THF mit der Konzentration c_s und zum anderen eine *n*Butyllithium-Lösung in *n*Pentan oder THF mit der Konzentration c_{Li} . Diese wurden in Spritzen an Einlass 1 und 2 an die Einlassschläuche angeschlossen und die darin enthaltenen Lösungen über Spritzenpumpen (Typ-A oder Typ-B) gefördert. Die Lösungen gelangten über ein T-Stück (Innendurchmesser \varnothing_T : 1.25 mm oder 0.5 mm) weiter zum

Reaktorschlauch (Innendurchmesser \varnothing_s : 1 mm oder 0.5 mm), welcher für den Großteil der Versuchsreihen um ein Stahlgerüst gewickelt wurde und regelmäßige 90 ° Windungen aufwies. Falls nicht anders angegeben betrug die Reaktionstemperatur T der Raumtemperatur. Die Reaktorschlauchlänge L_R betrug, gemessen vom T-Stück bis zum Auslass im geraden ausgewickelten Zustand, 1231 mm. Am Auslass gelangte die Reaktionslösung in ein Gefäß mit über Molsieb getrocknetem Methanol. Die Derivatisierung zum entsprechenden Methoxysilan ermöglichte eine anschließende Auswertung über GC/MS.

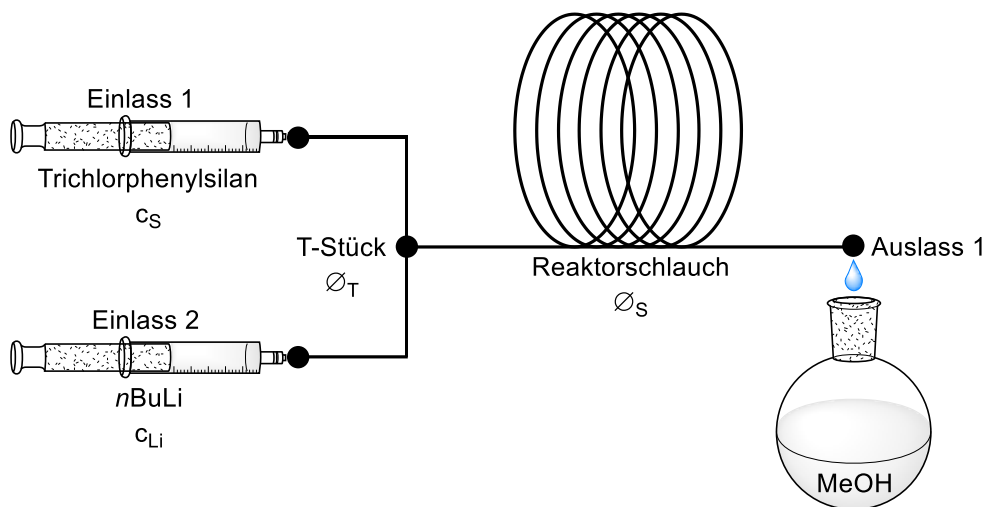
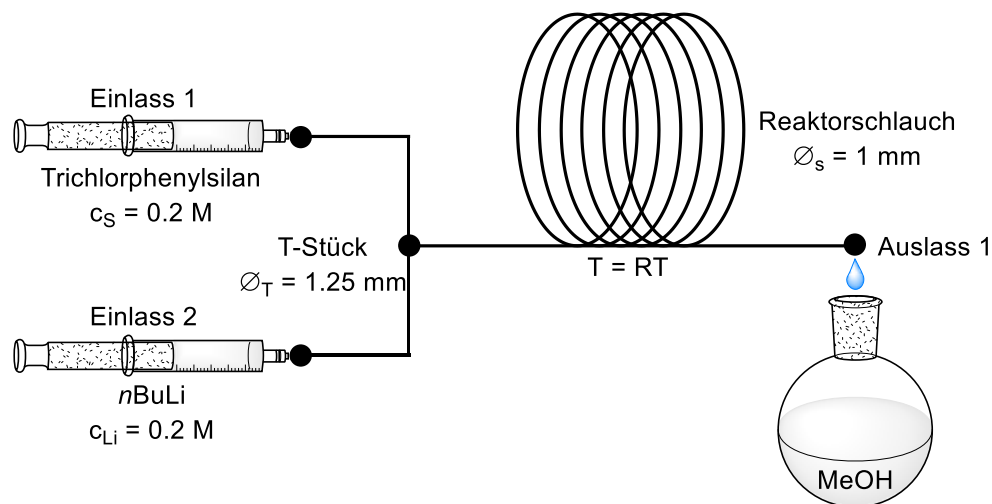


Abbildung 6.1: Skizze des Versuchsaufbaus (oben). Foto vom Versuchsaufbau (mitte), zu sehen sind die Spritzenpumpen, eine vorgeschaltete Kühlung und der Mikroreaktor. Nahaufnahme des gewickelten Mikroreaktorschlauchs (unten).

Im Folgenden werden die einzelnen Versuchsreihen vorgestellt, wobei nur die relevanten Versuchsparameter angegeben werden. Die angegebenen Ausbeuten wurden über die Integration der Signalfächen des GC/MS-Chromatogramms erhalten, wobei ein Korrekturfaktor für jede Verbindung, aufgrund der unterschiedlichen Ionisierbarkeit, über eine NMR-Analyse bestimmt wurde.

6.2.9.2 Erste Versuchsreihe – Variation der Volumenströme



\varnothing_S : 1 mm; \varnothing_T : 1.25 mm; Pumpen-Typ: A; V_L : 0.75 ml/min, 1.5 ml/min, 2.25 ml/min, 3 ml/min, 6 ml/min, 9 ml/min und 15 ml/min; T: RT.

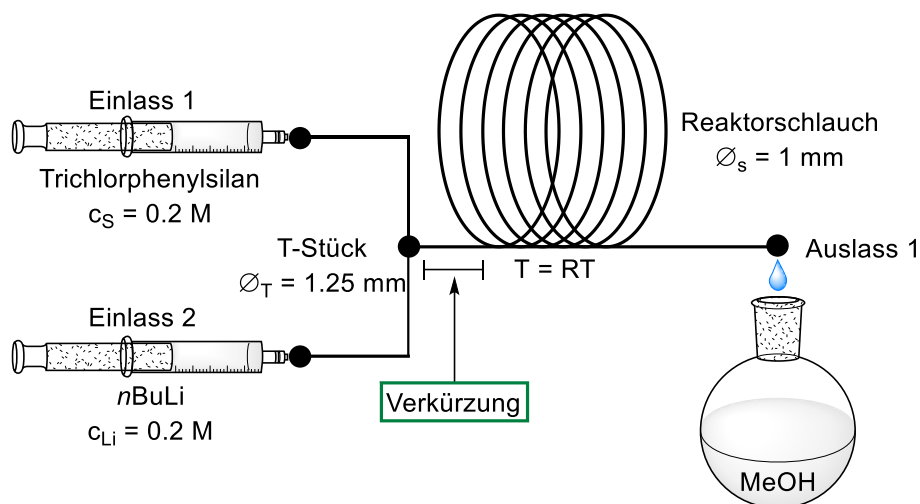
c_S : 0.2 M, 8.48 g gelöst in 200 ml THF, 40.1 mmol, 1 eq.

c_{Li} : 0.2 M, 16.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan verdünnt in 200 ml *n*Pentan, 40 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei Variation der Volumenströme V_L . *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	V_L [ml/min]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	0.75	51	3	25	21
2	1.5	52	6	30	12
3	2.25	44	9	38	9
4	3	50	5	32	13
5	6	40	10	41	9
6	9	41	17	41	1

6.2.9.3 Verkürzung der Strecke zwischen T-Stück und erster Windung



\varnothing_S : 1 mm; \varnothing_T : 1.25 mm; Pumpen-Typ: A; V_L : 9 ml/min und 15 ml/min; T: RT.

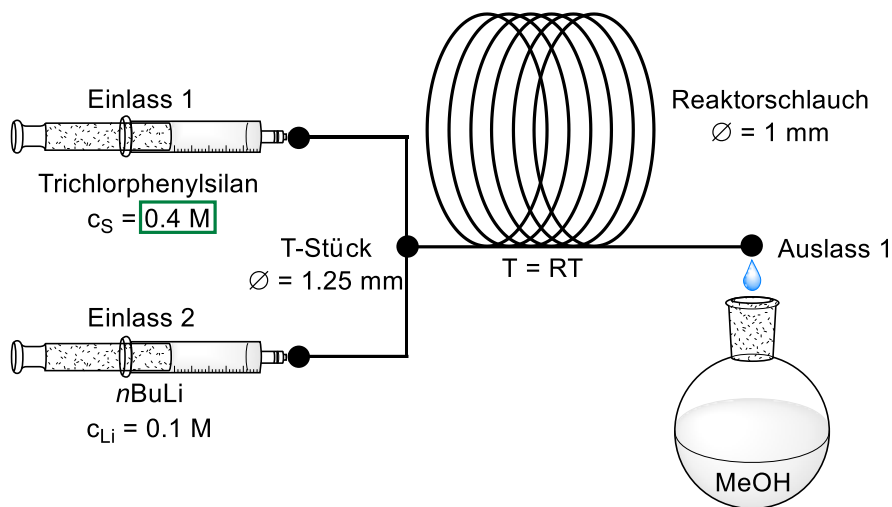
c_S : 0.2 M, 8.48 g gelöst in 200 ml THF, 40.1 mmol, 1 eq.

c_{Li} : 0.2 M, 16.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan verdünnt in 200 ml *n*Pentan, 40 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei Variation der Volumenströme V_L und Verringerung des T-Stück – Mikroreaktor Abstands. *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	V_L [ml/min]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	9	28	32	40	0
2	15	32	36	32	0

6.2.9.4 Untersuchungen zum Einfluss der Chlorsilan-Konzentration



Ø_S: 1 mm; Ø_T: 1.25 mm; Pumpen-Typ: B; V_L: 9 ml/min, 15 ml/min, 20 ml/min, 40 ml/min, 70 ml/min; T: RT.

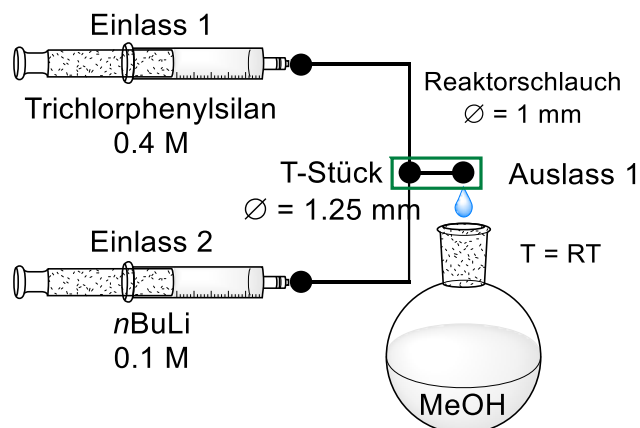
c_S: 0.4 M, 16.9 g gelöst in 200 ml THF, 79.9 mmol, 4 eq.

c_{Li}: 0.1 M, 8.00 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan verdünnt in 200 ml *n*Pentan, 20 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei Variation der Volumenströme V_L und einem Überschuss an Chlorsilan. *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	V _L [ml/min]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	9	78	16	6	0
2	15	77	18	5	0
3	20	77	19	4	0
4	40	77	19	4	0
5	70	78	20	2	0

Entfernung der Reaktorschlauchwindungen bei gleichem Chlorsilanüberschuss



\varnothing_S : 1 mm; \varnothing_T : 1.25 mm; Pumpen-Typ: B; V_L : 9 ml/min; T: RT.

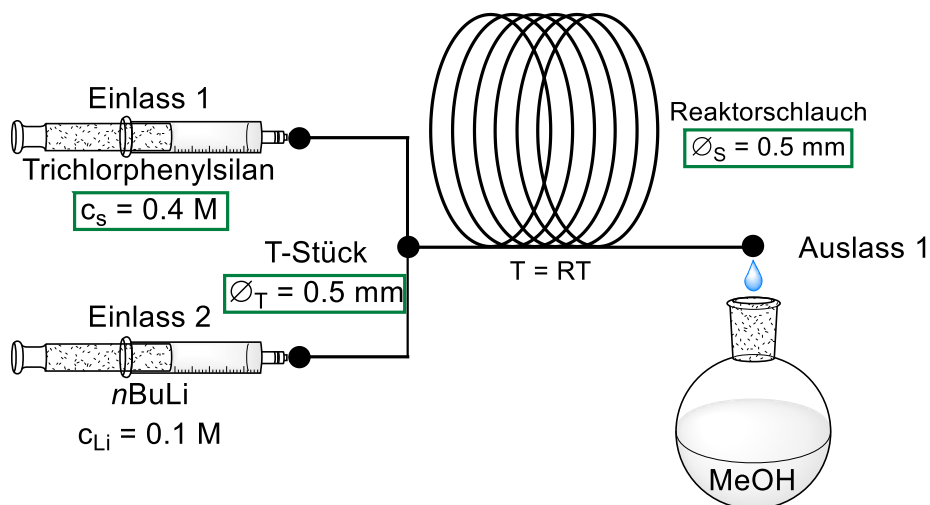
c_S : 0.4 M, 16.9 g gelöst in 200 ml THF, 79.9 mmol, 4 eq.

c_{Li} : 0.1 M, 8.00 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan verdünnt in 200 ml *n*Pentan, 20 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, unter Entfernung der Reaktorwindungen und einem Überschuss an Chlorsilan. *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	V_L [ml/min]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	9	78	17	5	0

Verkleinerung der Reaktormaße \varnothing_S und \varnothing_T



\varnothing_S : 0.5 mm; \varnothing_T : 0.5 mm; Pumpen-Typ: B; V_L : 7.5 ml/min, 9 ml/min, 15 ml/min; T: RT.

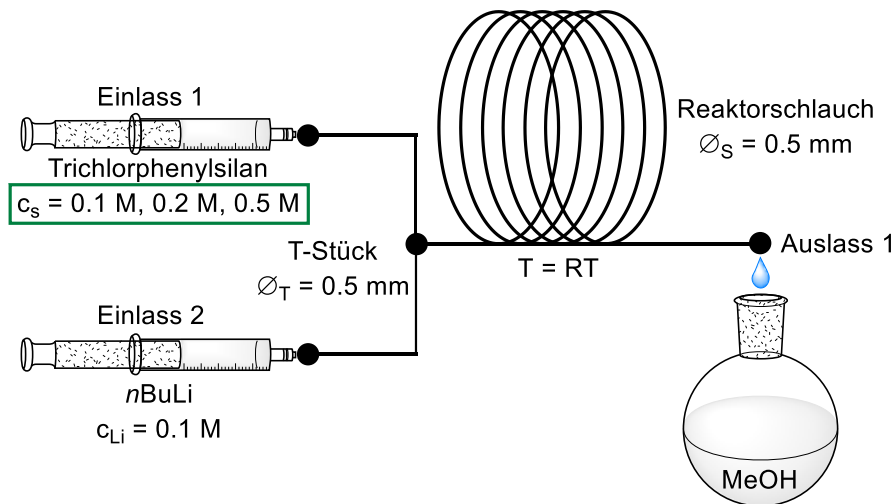
c_s : 0.4 M, 8.46 g gelöst in 100 ml THF, 40.0 mmol, 4 eq.

c_{Li} : 0.1 M, 4.00 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan verdünnt in 100 ml *n*Pentan, 10 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei Variation der Volumenströme V_L und einem Überschuss an Chlorsilan. *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	V_L [ml/min]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	7.5	78	19	3	0
2	9	77	20	2	0
5	15	74	23	3	0

Variation der Silankonzentration c_s bei gleichbleibender n Butyllithiumkonzentration c_{Li}



\varnothing_S : 0.5 mm; \varnothing_T : 0.5 mm; Pumpen-Typ: B; V_L : 9 ml/min; T: RT.

c_s : A: 0.1 M, 3.16 g gelöst in 100 ml THF, 14.9 mmol, 1.5 eq.

B: 0.2 M, 4.23 g gelöst in 100 ml THF, 20.0 mmol, 2 eq.

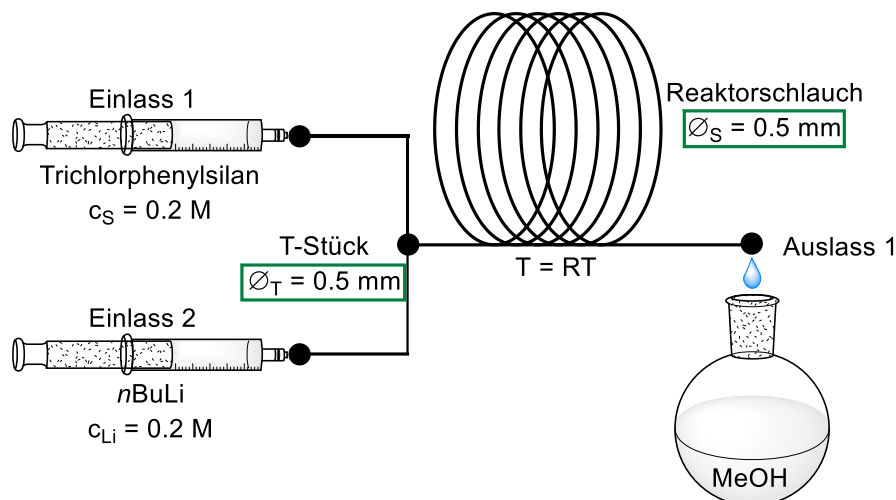
C: 0.5 M, 10.5 g gelöst in 100 ml THF, 49.6 mmol, 5 eq.

c_{Li} : 0.1 M, 8.00 ml einer 2.5 M Lösung in n Hexan verdünnt in 200 ml n Pentan, 20 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch n Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei Variation der Chlorsilankonzentration c_s bei einem Volumenstrom V_L von 9 ml/min. *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	c_s [M]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	0.1	31	44	25	0
2	0.2	50	41	9	0
3	0.5	82	17	1	0

6.2.9.5 Einfluss einer besseren Durchmischung durch Verkleinerung der Reaktorinnendurchmesser



\varnothing_S : 0.5 mm; \varnothing_T : 0.5 mm; Pumpen-Typ: B; V_L : 4.5 ml/min, 9 ml/min, 15 ml/min, 20 ml/min, 25 ml/min; T: RT.

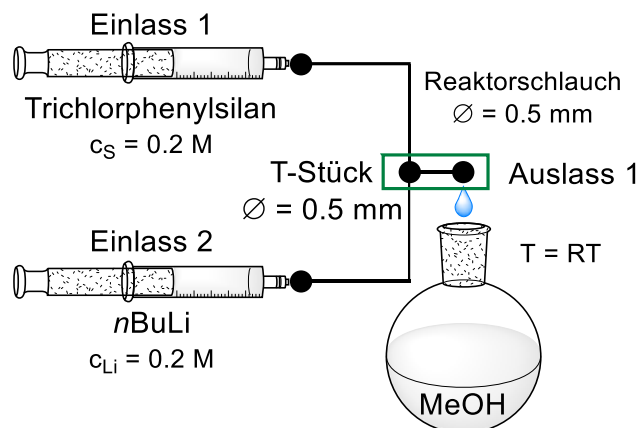
c_S : 0.2 M, 8.48 g gelöst in 200 ml THF, 40.1 mmol, 1 eq.

c_{Li} : 0.2 M, 16.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan verdünnt in 200 ml *n*Pentan, 40 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei Variation der Volumenströme V_L und Verkleinerung der Reaktor- und Mischermaße. ¹Der angegebene Volumenstrom V_L gilt pro Spritze bzw. Reaktand. ²Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	V_L [ml/min] ¹	%Edukt ²	%Mono ²	%Di ²	%Tri ²
1	4.5	44	38	18	0
2	9	42	41	17	0
3	15	43	39	18	0
4	20	42	40	18	0
5	25	40	41	19	0

Entfernung der Reaktorschlauchwindungen bei äquimolarem Reaktandenverhältnis



\varnothing_S : 0.5 mm; \varnothing_T : 0.5 mm; Pumpen-Typ: B; V_L : 20 ml/min; T: RT.

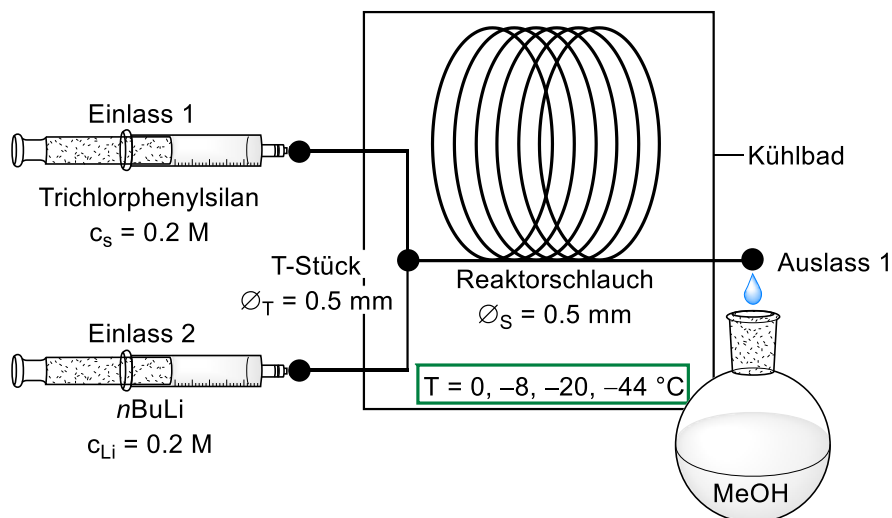
c_S : 0.2 M, 8.48 g gelöst in 200 ml THF, 40.1 mmol, 1 eq.

c_{Li} : 0.2 M, 16.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan verdünnt in 200 ml *n*Pentan, 40 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei konstantem Volumenstrom $V_L = 20$ ml/min und der Entfernung der Reaktorwindungen. *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt. Der angegebene Volumenstrom V_L gilt pro Spritze bzw. Reaktand.

Eintrag	V_L [ml/min]*	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	20	45	40	16	0

6.2.9.6 Temperaturabhängigkeit



\varnothing_S : 0.5 mm; \varnothing_T : 0.5 mm; Pumpen-Typ: B; V_L : 4.5 ml/min, 9 ml/min, 15 ml/min; T: 0 °C, -8 °C, -20 °C, -44 °C.

c_s : 0.2 M, 8.48 g gelöst in 200 ml THF, 40.1 mmol, 1 eq.

c_{Li} : 0.2 M, 16.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan verdünnt in 200 ml *n*Pentan, 40 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.9: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei einem Volumenstrom V_L von 4.5 ml/min und einer Variation der Temperatur T. *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	T [°C]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	0	16	45	39	0
2	-8	13	47	40	0
3	-20	9	49	42	0
4	-44	14	53	33	0

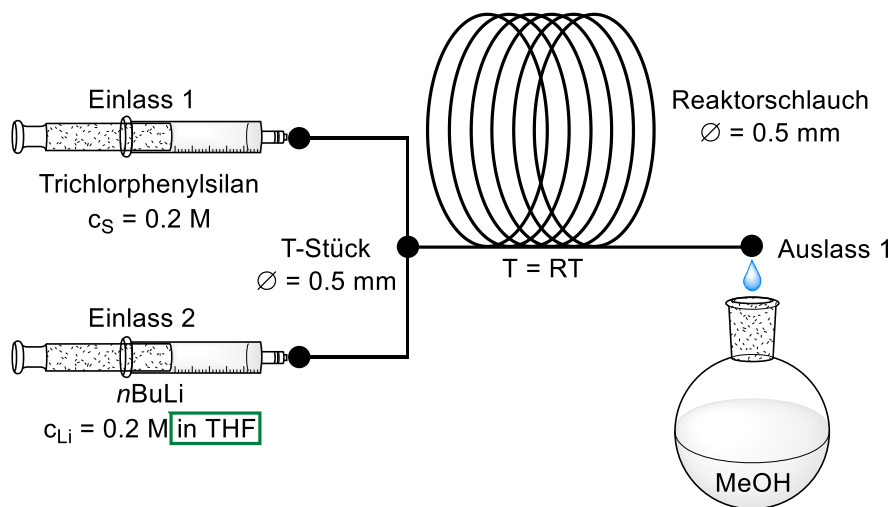
Tabelle 6.10: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Silanen im Mikroreaktor, bei einem Volumenstrom V_L von 9 ml/min und einer Variation der Temperatur T. *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	T [°C]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	0	20	43	37	0
2	-8	17	46	37	0
3	-20	20	47	33	0
4	-44	14	51	35	0

Tabelle 6.11: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei einem Volumenstrom V_L von 15 ml/min und einer Variation der Temperatur T . *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	T [°C]	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	0	19	42	39	0
2	-8	18	44	38	0
3	-20	15	49	38	0
4	-44	14	52	34	0

6.2.9.7 Einfluss des Lösungsmittels



\varnothing_S : 0.5 mm; \varnothing_T : 0.5 mm; Pumpen-Typ: B; V_L : 4.5 ml/min, 9 ml/min, 15 ml/min; T : RT.

c_S : 0.2 M, 4.25 g gelöst in 100 ml THF, 20.1 mmol, 1 eq.

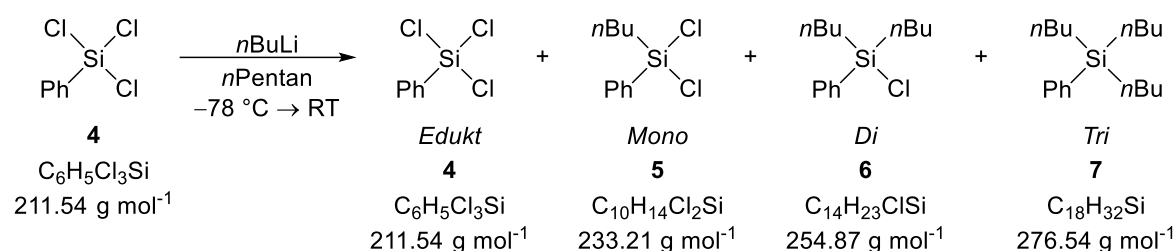
c_{Li} : 0.2 M, 8.00 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan verdünnt in 100 ml THF, 20 mmol, 1 eq.

Tabelle 6.12: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium in THF an Trichlorphenylsilan im Mikroreaktor, bei Variation der Volumenströme V_L . *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	V_L [ml/min]	Edukt%*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	4.5	35	37	28	0
2	9	31	44	25	0
3	15	32	47	21	0

6.2.9.8 Experimente im Kolben

Chlorsubstitution in *n*Pentan durch *n*Butyllithium im Kolben

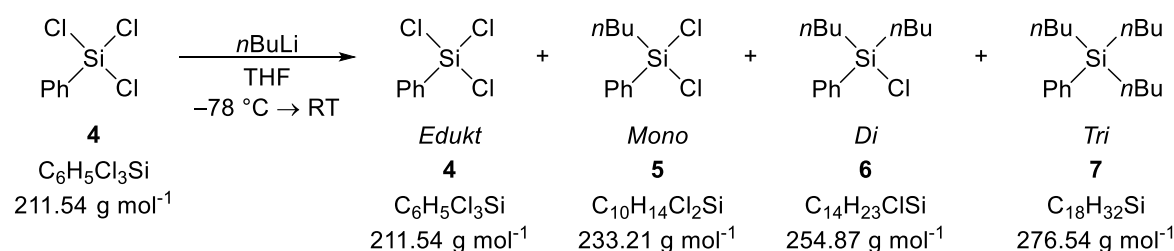


Zu einer Lösung aus Trichlorphenylsilan (**4**) (3.00 g, 14.2 mmol, 1 eq.) in 100 ml *n*Pentan wurde bei -78°C unter Rühren *n*Butyllithium (5.60 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 14.0 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und für 20 h gerührt. Anschließend wurde eine Probe aus der Reaktionslösung entnommen und mit getrocknetem Methanol versetzt. Die Ausbeuten wurden durch Integration der Signalfächen einer GC/MS-Messung der entsprechenden Methoxyderivate bestimmt.

Tabelle 6.13: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium in *n*Pentan an Trichlorphenylsilan im Kolben. *Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	23	47	30	0

Chlorsubstitution in THF durch *n*Butyllithium im Kolben

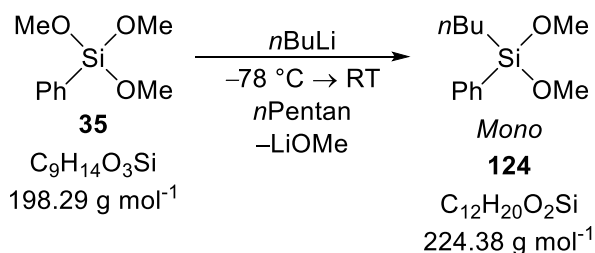


Zu einer Lösung aus Trichlorphenylsilan (**4**) (0.493 g, 2.33 mmol, 1 eq.) in 20 ml THF wurde bei -78°C unter Rühren *n*Butyllithium (0.940 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 2.35 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und für 20 h gerührt. Anschließend wurde eine Probe aus der Reaktionslösung entnommen und mit getrocknetem Methanol versetzt. Die Ausbeuten wurden über die Methoxyderivate der Chlorsilane über GC/MS bestimmt.

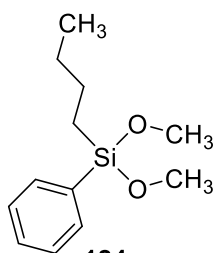
Tabelle 6.14: Ergebnisse der Chlorsubstitution durch *n*Butyllithium in THF an Trichlorphenylsilan im Kolben.
*Ausbeuten wurden mittels GC/MS bestimmt.

Eintrag	%Edukt*	%Mono*	%Di*	%Tri*
1	44	9	37	9

6.2.9.9 Synthese des *n*Butyldimethoxyphenylsilans (**124**)



Zu einer Lösung aus Trimethoxyphenylsilan (**35**) (4.01 g, 20.2 mmol, 1 eq.) in 100 ml *n*Pentan wurde bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ *n*Butyllithium (8.00 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 20.0 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $100 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $7 \cdot 10^{-1}$ mbar) konnte *n*Butyldimethoxyphenylsilan (**124**) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (1.646 g, 7.34 mmol, 36%).



124

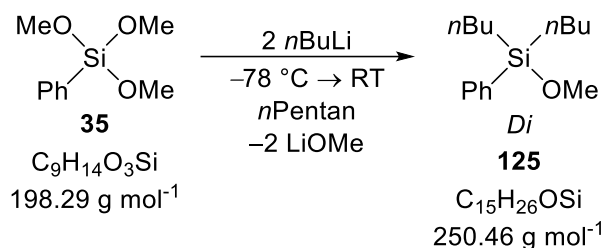
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$
 $224.38 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.81$ (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.34 \text{ Hz}$; CH_2CH_3), $0.84 - 0.93$ (m, 2H; CH_2CH_3), 1.29 (quin, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.34 \text{ Hz}$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.39 - 1.51$ (m, 2H; SiCH_2), 3.43 (s, 6H; OCH_3), $7.18 - 7.27$ (m, 3H; $\text{CH}_{\text{meta,para}}$), $7.67 - 7.78$ (m, 2H, CH_{ortho}) ppm.

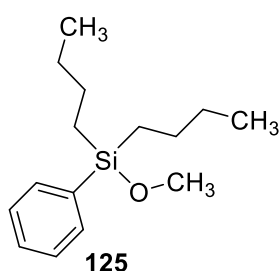
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6) $\delta = 13.0$ (s, 1C; SiCH_2), 14.3 (s, 1C; CH_2CH_3), 25.7 (s, 1C; SiCH_2CH_2), 26.9 (s, 1C; CH_2CH_3), 50.7 [s, 2C; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 128.5 (s, 2C; C_{meta}), 130.6 (s, 1C; C_{para}), 134.4 (s, 1C; C_{ipso}), 135.1 (s, 2C; C_{ortho}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) $\delta = -16.8$ (s, 1Si) ppm.

GC/EI-MS [$80 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min) mit $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$], (70 eV , $t_{\text{R}} = 8.45 \text{ min}$): m/z (%) = 224 (<1) [M^+], 193 (<1) [$(M - \text{OMe})^+$], 167 (100) [$(M - n\text{Bu})^+$], 137 (27) [$(\text{C}_7\text{H}_9\text{OSi})^+$], 77 (1) (Ph^+), 59 (8) (SiOCH_3^+).

6.2.9.10 Synthese des Dinbutylmethoxyphenylsilans (125)


Zu einer Lösung aus Trimethoxyphenylsilan (**35**) (4.00 g, 20.2 mmol, 1 eq.) in 100 ml *n*Pentan wurde bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ *n*Butyllithium (16.1 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 40.3 mmol, 2 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $110 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $7 \cdot 10^{-1}$ mbar) konnte Dinbutylmethoxyphenylsilan (**125**) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (2.45 g, 10.3 mmol, 51%).



$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OSi}$
250.46 g mol⁻¹

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.87$ [t, ³J_{HH} = 7.24 Hz, 6H, (CH₂CH₃)₂], 0.88 [sxt, ³J_{HH} = 7.06 Hz, 4 H, (CH₂CH₃)₂], 1.34 [quin, ³J_{HH} = 7.24 Hz, 7.34 Hz, 4H; Si(CH₂CH₂)₂], 1.38 - 1.50 [m, ³J_{HH} = 7.34 Hz, 4H; Si(CH₂)₂], 3.37 (s, 3H; SiOCH₃), 7.19 - 7.29 (m, 3H; CH_{meta,para}), 7.61 (m, 2H; CH_{ortho}) ppm.

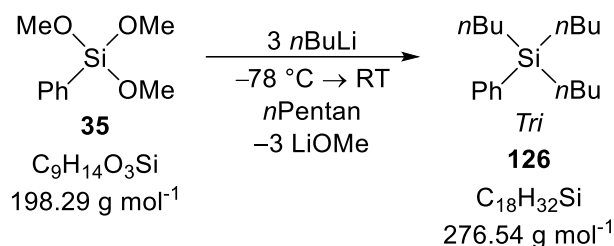
{¹H}¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆) $\delta = 14.0$ [s, 2C; Si(CH₂)₂], 14.3 [s, 2C; (CH₂CH₃)₂], 26.1 [s, 2C; Si(CH₂CH₂)₂], 27.3 [s, 2C; (CH₂CH₃)₂],

51.1 (s, 1C; OCH₃), 128.5 (s, 2C; C_{meta}), 130.1 (s, 1C; C_{para}), 134.7 (s, 2C; C_{ortho}), 137.3 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

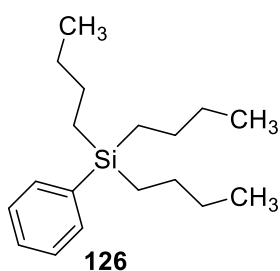
{¹H}²⁹Si-NMR (120 MHz, C₆D₆) $\delta = 7.0$ (s, 1Si; Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C/min], (70 eV, t_R = 10.9 min): *m/z* (%) = 193 (70) [(M – *n*Bu)⁺], 172 (9) [(C₉H₂₀OSi)⁺], 163 (1) [(C₁₀H₁₅Si)⁺], 137 (100) [(C₇H₉OSi)⁺], 77 (<1) (Ph⁺), 59 (9) (SiOCH₃⁺).

6.2.9.11 Synthese des Trinbutylphenylsilans (**126**)



Zu einer Lösung aus Trimethoxyphenylsilan (**35**) (4.00 g, 20.2 mmol, 1 eq.) in 100 ml *n*Pentan wurde bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ *n*Butyllithium (48.0 ml einer 2.5 M Lösung in *n*Hexan, 120 mmol, 6 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und dem Filtrat unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (Temperatur: $125 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $7 \cdot 10^{-1}$ mbar) konnte Trinbutylphenylsilan (**126**) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden (3.33 g, 12.0 mmol, 59%).



$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Si}$
276.54 g mol⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.80 - 0.87$ [m, 6H; (CH₂CH₃)₃], 0.89 [t, 9H, ³J_{HH} = 7.09 Hz; (CH₃)₃], 1.27 - 1.44 [m, 12H; Si(CH₂CH₂)₃], 7.18 - 7.30 (m, 3H, ³J_{HH} = 7.46 Hz; CH_{meta,para}), 7.53 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.76 Hz; CH_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆) $\delta = 13.0$ [s, 3C; Si(CH₂)₃], 14.4 [s, 3C; (CH₂CH₃)₃], 26.9 [s, 3C; Si(CH₂CH₂)₃], 27.6 [s, 3C; (CH₂CH₃)₃], 128.5 (s, 2C; C_{meta}), 129.5 (s, 1C; C_{para}), 134.8 (s, 2C; C_{ortho}), 138.5 (s, 1C; C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) $\delta = -2.2$ (s, 1Si; Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 250 °C (5.5 min) mit 10 °C/min], (70 eV, t_R = 12.7 min): *m/z* (%) = 219 (55) [(M – *n*Bu)⁺], 198 (12) [(C₁₂H₂₆Si)⁺], 163 (100) [(C₁₀H₁₅Si)⁺], 107 (74) [(C₆H₇Si)⁺].

6.2.9.12 Quantifizierung der GC-MS Daten über NMR

Die Fläche eines Signals aus einem Gaschromatogramm, ergibt sich aus der Summe der ionisierten Moleküle. Da sich Moleküle jedoch unterschiedlich gut ionisieren lassen, kann mit einem Chromatogramm nicht direkt eine quantitative Aussage getätigt werden. Kombiniert mit einer quantitativen Analysen-Methode, kann jedoch ein Korrekturfaktor bestimmt werden, mit dessen Hilfe eine quantitative GC-MS Bestimmung möglich ist. Hierfür wurde zunächst ein Gemisch aus den isolierten Verbindungen **35**, **124**, **125** und **126**

hergestellt. Von diesem Gemisch wurde dann sowohl ein Gaschromatogramm, als auch ein ^{29}Si *inverse gated* NMR-Spektrum aufgenommen. Durch Integration der Signale der direkt angeregten ^{29}Si -Kerne, kann das Verhältnis der Verbindungen in der Lösung abgeleitet werden.

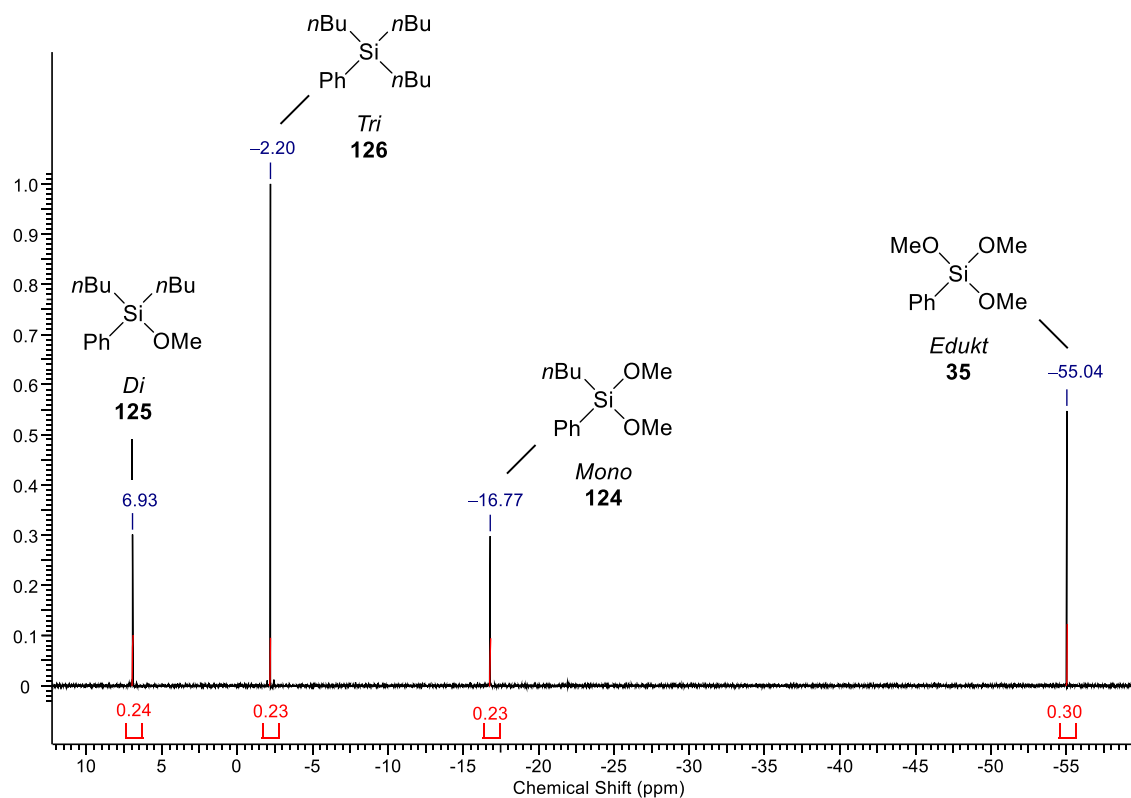


Abbildung 6.2: Integriertes ^{29}Si *inverse gated* NMR-Spektrum eines Gemischs aus Verbindung **35**, **124**, **125** und **126**. D1-Delay = 120 Sekunden, NMR-Lösungsmittel: C_6D_6 .

Daraus ergibt sich, dass das untersuchte Gemisch zu 30% aus Edukt **35**, 23% aus Mono-**124**, 24% aus Di-**125** und 23% aus Tri-Produkt **126** besteht. Ein Teil des homogenen Gemisches wurde entnommen und eine GC/MS-Analyse durchgeführt. Die Integration der Signalfächen ergab den jeweiligen Anteil einer Verbindung an der Gesamtfläche: 15% Edukt **35**, 24% Mono-**124**, 29% Di-**125** und 32% Tri-Produkt **126**. Hier ist deutlich zu sehen, dass der Anteil einer Verbindung an der Gesamtfläche der Signale im Gaschromatogramm nicht übereinstimmt mit den bestimmten Verhältnissen aus dem NMR-Spektrum.

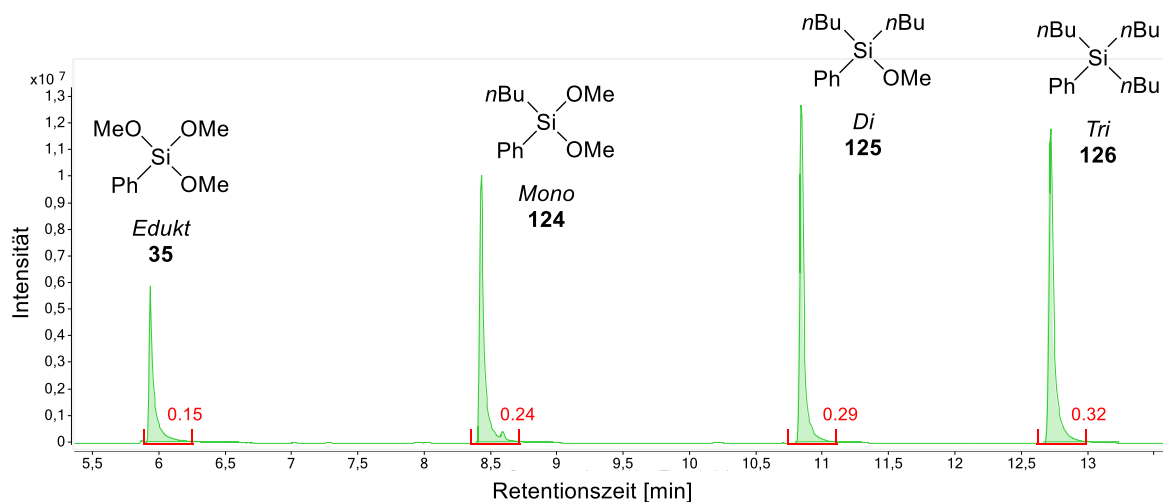


Abbildung 6.3: Gaschromatogramm des untersuchten Gemisches aus **35**, **124**, **125** und **126**.

Dies liegt, wie bereits erwähnt, an der unterschiedlich guten Ionisierbarkeit der Moleküle. Da diese jedoch immer gleich ist, kann mit Hilfe der NMR-Messung ein Korrekturfaktor bestimmt werden, der diesen Fehler ausgleicht. Dadurch ist es möglich GC/MS-Messungen auch quantitativ deuten zu können, zumindest solange nicht das betrachtete System gewechselt wird.

Tabelle 6.15: Flächenanteile der jeweiligen Verbindungen im NMR und GC/MS inklusive des berechneten Korrekturfaktors für die Quantifizierung über GC/MS.

Methode	%Edukt	%Mono	%Di	%Tri
NMR	30	23	24	23
GC/MS	15	24	29	32
Korrektur	2.04	0.944	0.831	0.72

Daraus ergeben sich die in Tabelle 6.15 gezeigten Korrekturfaktoren, die für die einzelnen Versuchsreihen zur Ausbeutebestimmung über GC/MS-Analyse angewendet wurden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7212–7214.
- [2] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8167–8171.
- [3] M. Veith, J. Böhnlein, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 603–607.
- [4] M. Veith, P. Spaniol, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1891–1895.
- [5] D. A. Armitage, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Elsevier Ltd., London, **1982**.
- [6] M. Butts, J. Cella, C. D. Wood, G. Gilette, R. Kerboua, J. Leman, L. Lewis, S. Rubinsztajn, F. Schattenmann, J. Stein, D. Wicht, S. Rajaraman, J. Wengrovius, *Silicones. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2007**.
- [7] H. Kusch, *Chem. Ing. Tech.* **1963**, 35, 448–451.
- [8] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Mater. Sci. Eng. R* **2000**, 26, 97–199.
- [9] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, *Silicon Compounds. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [10] B. W. F. Gilliam, H. A. Liebafsky, A. F. Winslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 801–803.
- [11] G. Barroso, Q. Li, R. K. Bordia, G. Motz, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 1936–1963.
- [12] W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press Inc., New York, **1968**.
- [13] H. Gilman, R. N. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1675–1676.
- [14] L. J. Tyler, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 981.
- [15] S. Scholz, I. Sängler, F. Schödel, M. Bolte, H. W. Lerner, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 44, 50–52.
- [16] L. H. Sommer, L. J. Tyler, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 76, 1030–1033.
- [17] L. H. Sommer, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1030–1033.
- [18] E. M. Dexheimer, L. Spialter, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 22, 1771–1772.
- [19] M. P. Doyle, C. T. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 37, 3777–3782.
- [20] V. Grignard, *Dissertation*, University of Lyon, Lyon, **1901**.
- [21] M. Orchin, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 586–588.
- [22] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, 28, 1598–1605.
- [23] A. F. Reid, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4029–4034.
- [24] W. Dilthey, F. Eduardoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 1139–1142.
-

- [25] N. R. Thomas, *Silicon* **2010**, 2, 187–193.
- [26] F. S. Kipping, *Proc. Chem. Soc.* **1904**, 20, 15–16.
- [27] H. S. Booth, J. F. Suttle, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2658–2660.
- [28] V. S. Chugunov, *Russ. Chem. Bull.* **1952**, 1, 761–762.
- [29] S. D. Rosenberg, J. J. Walburn, H. E. Ramsden, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1606–1607.
- [30] B. Arkles, G. S. Silverman, P. E. Rakita, *Grignard Reagents and Silanes. Reprinted from Handbook of Grignard Reagents*, Taylor & Francis Inc., Boca Roca, **1996**.
- [31] A. Wright, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 307–314.
- [32] A. P. Bento, M. Sola, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2005**, 26, 1497–1504.
- [33] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *Chem. - An Asian J.* **2008**, 3, 1783–1792.
- [34] M. A. Van Bochove, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 2452–2463.
- [35] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2201–2207.
- [36] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5911–5914.
- [37] M. J. S. Dewar, E. Healy, *Organometallics* **1982**, 1, 1705–1708.
- [38] S. D. Brewer, C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3888–3891.
- [39] D. W. Fink, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 760–776.
- [40] J. Haiduc, D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Academic Press Inc., London, **1987**.
- [41] F. Zhang, K. Sautter, A. M. Larsen, D. A. Findley, R. C. Davis, H. Samha, M. R. Linford, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14648–14654.
- [42] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 1077–1088.
- [43] B. C. Abele, *Diplomarbeit*, Universität Saarbrücken, Saarbrücken, **1995**.
- [44] V. P. Colquhoun, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2011**.
- [45] S. G. Koller, R. Martín-Romo, J. S. Melero, V. P. Colquhoun, D. Schildbach, C. Strohmann, F. Villafañe, *Organometallics* **2014**, 33, 7329–7332.
- [46] V. P. Colquhoun, C. Strohmann, *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 1897–1902.
- [47] V. P. Colquhoun, B. C. Abele, C. Strohmann, *Organometallics* **2011**, 30, 5408–5414.
- [48] V. P. Colquhoun, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5034–5036.
- [49] M. Veith, R. Rösler, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, 131–138.
- [50] M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 1–14.
- [51] O. Schmitz-DuMont, D. Merten, D. Eiding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 362–

- 374.
- [52] U. Wannagat, G. Schreiner, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 1372–1375.
- [53] U. Wannagat, P. Geymayer, G. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 135.
- [54] H. Ikeuchi, T. Yano, S. Ikai, H. Sato, J. Yamashita, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *193*, 207–215.
- [55] J. O. Bauer, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [56] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 720–724.
- [57] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2868–2881.
- [58] L. Zibula, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2016**.
- [59] A. Nagaki, H. Yamashita, K. Hirose, Y. Tsuchihashi, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4067–4070.
- [60] S. Zeibi Shirejini, A. Mohammadi, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 292–303.
- [61] J. I. Yoshida, Y. Takahashi, A. Nagaki, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9896–9904.
- [62] T. Wirth, *Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [63] V. Hessel, A. Renken, J. C. Schouten, J. Yoshida, *Micro Process Engineering: A Comprehensive Handbook*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [64] P. Watts, C. Wiles, *Micro Reaction Technology in Organic Synthesis*, CRC Press, New York, **2011**.
- [65] M. B. Plutschack, B. Pieber, K. Gilmore, P. H. Seeberger, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11796–11893.
- [66] V. Hessel, H. Löwe, F. Schönfeld, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 2479–2501.
- [67] F. Reichmann, K. Vennemann, T. A. Frede, N. Kockmann, *Chem. Ing. Tech.* **2019**, *91*, 622–631.
- [68] J. R. Bourne, F. Kozicki, *Chem. Eng. Sci.* **1977**, *32*, 1538–1539.
- [69] E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2004**.
- [70] B. Lin, *Microfluidics Technologies and Applications*, Springer, Heidelberg, **2011**.
- [71] C. S. Marvel, F. D. Hager, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 2323–2328.
- [72] G. Wittig, U. Pockels, *Chem. Ber.* **1938**, *71*, 1903–1912.
- [73] H. Gilman, F. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1843–1846.
- [74] H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 106–109.
- [75] W. Langham, R. Q. Brewster, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 545–549.
- [76] M. A. Ganiek, *Dissertation*, LMU München, München, **2018**.
- [77] L. Bonnafoux, F. R. Leroux, F. Colobert, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1278–1287.
-

- [78] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [79] H. Sakaba, H. Tonosaki, K. Isozaki, E. Kwon, *Organometallics* **2015**, *34*, 1029–1037.
- [80] J. Wattenberg, *Bachelorarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2016**.
- [81] W. Wojnowski, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 377–384.
- [82] M. Achternbosch, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [83] J. Pikies, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, *521*, 173–182.
- [84] M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568–1572.
- [85] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E. 02*, Inc. Wallingford CT, **2009**.
- [86] R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121–3126.
- [87] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334–338.
- [88] B. Eichhorn, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 352–360.
- [89] P. Neugebauer, B. Jaschke, U. Klingebiel, *Recent Developments in the Chemistry of Compounds with Silicon–Nitrogen Bonds. In: PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [90] H.-J. Rakebrandt, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Z. Zak, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 498–500.
- [91] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 425–427.
- [92] K.-D. Steffen, *Angew. Makromol. Chem.* **1972**, *24*, 1–20.
- [93] J. Lim, S. W. Ha, J. K. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 1067–1070.
- [94] V. Passarelli, G. Carta, G. Rossetto, P. Zanella, *Dalt. Trans.* **2003**, 413–419.
- [95] M. Das, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5595–5607.
- [96] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539.

- [97] E. Weiss, H. Gviitzrnacher, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1190–1197.
- [98] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615–619.
- [99] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [100] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [101] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, **2000**.

8 Anhang

Die beigefügte CD enthält sämtliche Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse, den quantenchemischen Rechnungen, sowie die NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen.