

**FUNKTIONALISIERTE SILYLLITHIUM- UND
SILYLKALIUMVERBINDUNGEN:**

Von stereochemischen Fragestellungen zu potentiellen
Startern für anionische Polymerisationen

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. MORITZ ACHTERNBOSCH

geb. am 11. Mai 1995 in Witten

Dortmund 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 14. März 2022.

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN
2. Gutachter: Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof Dr. CARSTEN STROHMANN
2. Prüfer: Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. INSA MELLE

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 13. Mai 2022

Teile dieser Arbeit wurden bereits im Zuge der folgenden Publikation veröffentlicht:

M. Achternbosch, L. Brieger, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 979–983.

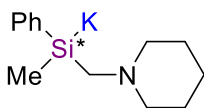
Die Nutzungsrechte des Verlags erlauben die Verwendung des publizierten Bild- und Textmaterials innerhalb dieser Arbeit.

*Meinen Eltern Monika und Stephan
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet*

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die Chemie von Carbanionen ist bis heute in vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten eingehend untersucht worden, was sich auch in der mittlerweile kommerziellen Verfügbarkeit und alltäglichen Anwendung dieser als Reagenzien in Industrie und akademischer Forschung widerspiegelt. Die schweren Homologe der Carbanionen hingegen, die Substanzklasse der Silylanionen, zeigt bis heute deutliches Entwicklungspotential. So hat sich in vielen Arbeiten der letzten nun fast 90 Jahre gezeigt, dass es maßgebliche Unterschiede in Struktur, Reaktivität und Verwendung von Silylanionen gegenüber Carbanionen gibt.

Die Untersuchungen der hier vorliegenden Arbeit konnten wichtige Erkenntnisse zum Verständnis der Chemie von Silylanionen liefern sowie ein neues Anwendungsfeld für diese Verbindungen eröffnen.

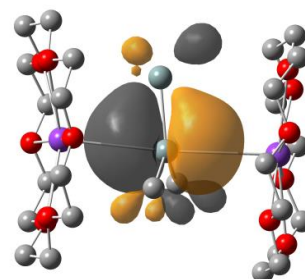
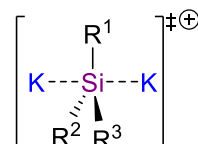


erstes hoch enantiomeren-angereichertes Kaliumsilanid

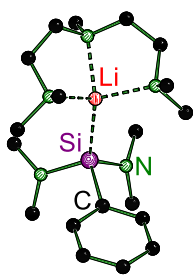
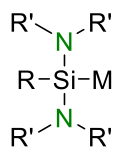
Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein synthetischer Zugang zu einem hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid erschlossen werden. Dieser Zugang ermöglichte nicht nur die Darstellung des ersten bekannten hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids, sondern darüber hinaus experimentelle Untersuchungen zum Einfluss des Metallwechsels von Lithium zu Kalium auf das Racemisierungsverhalten von Silylanionen. Dabei wurde der Fokus auf äußere Einflüsse wie Temperatur, Konzentration und koordinierende Additive gelegt, wobei eine deutlich schnellere Racemisierung für Kaliumsilanide im Vergleich zu bereits bekannten Lithiosilanen beobachtet werden konnte. Die experimentellen Untersuchungen lieferten in Verbindung mit quantenchemischen Berechnungen wichtige Informationen über den Racemisierungsmechanismus und die Unterschiede zwischen den Alkalimetallen Lithium und Kalium. Außerdem konnte mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen der Einfluss von Substituenten auf die Inversion am stereogenen Siliciumzentrum untersucht werden. Dabei gelang es den stabilisierenden Effekt von Silylgruppen durch stabilisierende Wechselwirkung von relevanten Grenzorbitalen zu beschreiben und einen Vergleich von Substituenten durchzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein synthetischer Zugang zu einem hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid erschlossen werden. Dieser Zugang ermöglichte nicht nur die Darstellung des ersten bekannten hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids, sondern darüber hinaus

experimentelle Untersuchungen zum Einfluss des Metallwechsels von Lithium zu Kalium auf das Racemisierungsverhalten von Silylanionen. Dabei wurde der Fokus auf äußere Einflüsse wie Temperatur, Konzentration und koordinierende Additive gelegt, wobei eine deutlich schnellere Racemisierung für Kaliumsilanide im Vergleich zu bereits bekannten Lithiosilanen beobachtet werden konnte. Die experimentellen Untersuchungen lieferten in Verbindung mit quantenchemischen Berechnungen wichtige Informationen über den Racemisierungsmechanismus und die Unterschiede zwischen den Alkalimetallen Lithium und Kalium. Außerdem konnte mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen der Einfluss von Substituenten auf die Inversion am stereogenen Siliciumzentrum untersucht werden. Dabei gelang es den stabilisierenden Effekt von Silylgruppen durch stabilisierende Wechselwirkung von relevanten Grenzorbitalen zu beschreiben und einen Vergleich von Substituenten durchzuführen.

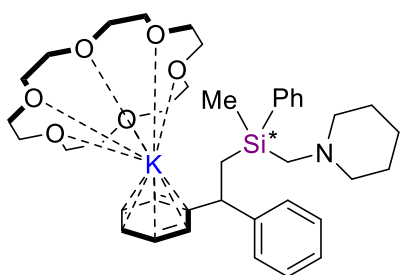


experimentelle & theoretische Untersuchungen zum Racemisierungsverhalten

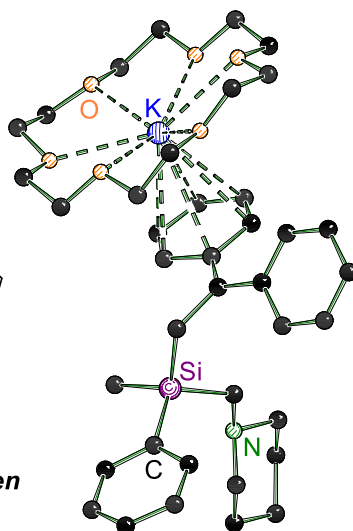


**synthetischer Zugang
strukturelle Untersuchungen**

Neben den Untersuchungen zum Racemisierungsverhalten von Silylanionen mit stereogenen Siliciumzentren wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von aminofunktionalisierten Silylanionen dargestellt. Durch Einführung von Substituenten über Si-N-Bindungen konnte ein universeller Zugang zu funktionalisierten Silylanionen erweitert werden, der es erlaubt diverse Funktionalitäten in die Zielmoleküle zu integrieren, darunter koordinierende Gruppen oder chirale Information. Dies erlaubte darüber hinaus Untersuchungen zum Strukturbildungsverhalten dieser Verbindungen durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und zeigte einen Zusammenhang zwischen Koordination des Alkalimetalls und der strukturellen Eigenschaften.



**mechanistische Untersuchungen
mit stereochemischer Sonde**



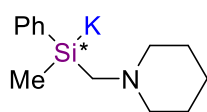
Das hoch enantiomerenangereicherte Kaliumsilanid, welches im ersten Teil dieser Arbeit eingehend untersucht wurde, konnte außerdem als stereochemische Sonde zur Untersuchung der Addition von alkalimetallorganischen Reagenzien an Olefine eingesetzt werden. Dabei konnte durch Addition des Kaliumsilanids an ein Modellsystem eine stereo-

selektive Addition erzielt werden, was wichtige Informationen über den mechanistischen Verlauf dieser fundamentalen Reaktion lieferte. Darüber hinaus zeigten diese Untersuchungen die Möglichkeit auf, auch weitere Silylanionen für die Addition an Olefine zu verwenden. In diesem Zuge wurde die Reaktivität von Silylanionen genutzt, um potentielle Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen zu entwickeln. Im Zuge dessen wurden sowohl Silylanionen direkt als Initiatoren für die anionische Polymerisation von Styrol eingesetzt sowie eine neue Klasse von Initiatoren auf Basis von 1,1-Diphenylethen erschlossen. In beiden Fällen zeigen aminofunktionalisierte Silylanionen im Speziellen hochinteressante Eigenschaften, die es ermöglichen sollten Polymere zu funktionalisieren und nach Bedarf einer reichhaltigen Folgechemie zu unterziehen.

ABSTRACT

The chemistry of carbanions has been investigated in many experimental and theoretical studies, which is reflected in their commercial availability and everyday use as reagents in industrial and academic research. However, the heavy homologues of carbanions, the substance class of silyl anions, still shows considerable potential to date. In the last 90 years, many studies have shown that there are significant differences in their structure, reactivity and use of silyl anions compared to carbanions.

The investigations of the present work have provided important insights into the chemistry of silyl anions and opened up a new field of application for these compounds.

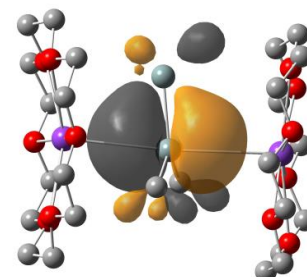
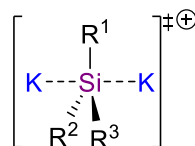


highly enantiomerically enriched potassium silanide

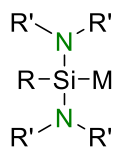
Within this work, a synthetic approach to a highly enantiomerically enriched potassium silanide could be developed. This approach not only enabled the preparation of the first known highly enantiomerically enriched potassium silanide, but also experimental studies on the influence of the metal change from

lithium to potassium on the racemization process of silyl anions. The studies focused on external influences such as temperature, concentration and coordinating additives. A significantly faster racemization was observed for potassium silanides compared to already known lithio silanes. The experimental investigations, in conjunction with quantum chemical calculations, provided important information on the racemization mechanism and the differences between the alkali metals lithium and potassium. In

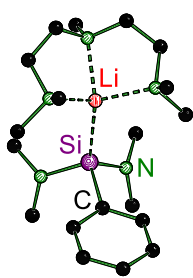
addition, quantum chemical calculations were used to investigate the influence of substituents on the inversion at the stereogenic silicon center. It was possible to describe the stabilizing effect of silyl groups by stabilizing interactions of relevant frontier orbitals and to perform a comparison of different substituents.



experimental & quantumchemical investigations on the racemization mechanism

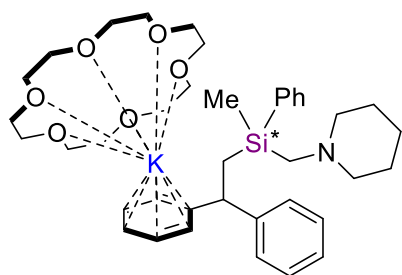


***synthetic access
structural investigations***

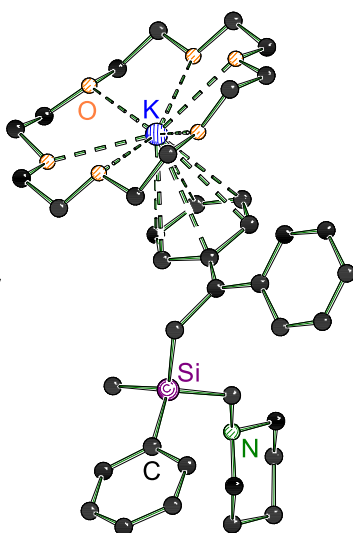


In addition to the studies on the racemization mechanism of silyl anions with stereogenic silicon centers, a series of aminofunctionalized silyl anions was prepared within this work. By introducing substituents via Si-N bonds, a universal approach to functionalized silyl anions could be extended, allowing diverse functionalities to be integrated into the target molecules, including coordinating groups or chiral information. Furthermore, this

allowed investigations of the structure formation behavior of these compounds by single crystal X-ray structure analysis and showed a correlation between coordination of the alkali metal and the structural properties.



***mechanistic investigations
with stereochemical probe***



The highly enantiomerically enriched potassium silanide, which was studied in detail in the first part of this work, could also be used as a stereochemical probe to study the addition of organometallic reagents to olefins. The addition of potassium silanide to a model system allowed a stereoselective addition, which provided important

information on the mechanistic course of this fundamental reaction. In addition, these studies indicated the possibility of using other silyl anions for addition to olefins. In this course, the reactivity of silyl anions was used to develop potential initiators for the anionic polymerization of olefins. In the course of this work, silyl anions were used directly as initiators for the anionic polymerization of styrene, as well as a new class of initiators based on 1,1-diphenylethene was developed. In both cases, aminofunctionalized silyl anions in particular exhibit highly interesting properties that should make it possible to functionalize polymers and enable access to a multitude of following transformations.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2019 bis März 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dortmund unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN angefertigt.

Eine solche Arbeit entsteht nie durch eine Person alleine. Sie ist das Ergebnis von Ideen, Unterhaltungen, gemeinsamen Problemen und gegenseitigem Interesse. Ohne die vielen wunderbaren Menschen, die mich die letzten Jahre begleitet haben wäre diese Arbeit nicht entstanden. Dafür möchte ich mich in diesem Brief ausdrücklich bedanken.

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN für die Möglichkeit ein so spannendes Thema bearbeiten und meine Doktorarbeit dazu anfertigen zu dürfen danken. Ich danke Dir für Dein Vertrauen in mich und die Freiheit in meiner Arbeit, die ich über die letzten Jahre genießen durfte. Auch möchte ich Dir für Dein stets offenes Ohr bei Problemen jeglicher Art danken sowie für die wegweisenden Gespräche, die nicht nur meine wissenschaftliche, sondern auch meine persönliche Entwicklung sehr bereichert haben.

Herrn Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT danke ich für die freundliche und unkomplizierte Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren gilt mein Dank den zentralen Einrichtungen der Fakultät CCB und allen Mitarbeitern der Anorganischen Chemie. Der NMR-Abteilung unter der Leitung von Apl. Prof. Dr. WOLF HILLER möchte ich darüber hinaus für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren danken. Insbesondere gilt mein Dank Herrn BENJAMIN KISSEL für die Mühe einige empfindliche Proben zu messen. Herrn MARKUS HÜFFNER möchte ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit über die letzten Jahre und die zahlreichen Elementaranalysen danken.

Liebes Kristallographen-Team, danke für die zahlreichen Messungen meiner Kristalle. Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN, Dr. LENA KNAUER, LUKAS BRIEGER, REBECCA SCHEEL, ANNA KRUPP und JAN-LUKAS KIRCHHOFF, ihr alle habt unzählige Versuche unternommen das Beste aus meinen nicht selten mikrokristallinen und *schlonzigen* Proben zu machen. Danke für eure Mühe und das Verständnis, dass ich (fast) nie Auftragszettel geschrieben habe.

Ein großer Dank gebührt auch unseren Laboranten, JESSICA WEGGE und TIMO SCHÖNIG sowie Frau MICHAELA MARKERT. Ohne euch wäre ein so reibungsloser Labor- und Arbeitsalltag nicht möglich und der „Laden“ würde kopfstehen. Außerdem möchte ich Dir, TIMO, für den absoluten genialen Kaffee danken, der mir immer eine große Freude bereitet hat.

Ich möchte mich auch bei allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken. Nicht nur für Hilfestellungen bei diversen Problemen, sondern auch für die tolle Atmosphäre während der Arbeit, den Mittagspausen und auf den zahlreichen Ausflügen. Es waren wunderbare Jahre, die ich nicht vergessen werde.

Bei Dir, Dr. LUKAS ZIBULA, möchte ich mich ganz besonders bedanken. Du hast mich während meiner Masterarbeit sehr geprägt und mir vieles beigebracht. Aber nicht nur die Zeit im Arbeitskreis, sondern auch die viele Ausflüge und ausufernden Freitagabende werde ich nicht vergessen. Es war eine tolle gemeinsame Zeit. Achja, außerdem möchte ich Dir danken, dass Du die meisten Abende komplett ausgegeben hast (Ich denke LUKAS BRIEGER und ANDREAS VOß sehen das auch so).

LUKAS BRIEGER, ich möchte mich bei Dir nicht nur für die vielen guten Zeiten auf Dienstreise, Ausflügen oder den Abenden mit VOß und ZIBULA bedanken, sondern auch für die vielen fachlichen Diskussionen, die sehr zu meiner Arbeit beigetragen haben. Du warst für mich stets eine Anlaufstelle bei jeglichen Problemen und ich habe deine Hilfsbereitschaft sehr zu schätzen gelernt. Und arbeite fleißig weiter daran deine Witze immer bis zum Ende durchzuziehen.

RANA SEYMEN, ich möchte Dir für die letzten acht Jahre danken. Für die gemeinsame Lernzeit, die Telefonate, die Zeit in der Uni und viele tiefgründige Gespräche. Außerdem möchte ich Dir und JAN-LUKAS KIRCHHOFF für eure unterhaltsamen Diskussionen beim Mittagessen und in den Kaffeepausen danken. Ich habe dabei sehr viel über Politik und Ernährung gelernt - zumindest theoretisch.

Dr. FELIX LANGENOHL, ich möchte Dir für die *premium* Zeit im Labor und als Büronachbar danken. Wenn gerade einmal keine ultimative 80er-Party im Labor stieg, habe ich unsere Gespräche sehr genossen und schätzen gelernt. Es war mir eine Ehre, Peter.

Mein Dank gilt auch Dir, SOFIE HASENKAMP. Du hast mich während der gesamten Zeit meines Studiums begleitet und alles miterlebt. Auch wenn sich unsere Wege getrennt haben möchte ich nicht leugnen, dass Du mich immer unterstützt hast. Danke für diese Zeit.

Ein riesen Dank geht auch an alle meine Freunde. Ich bin sehr dankbar mit euch Erfolge feiern und Misserfolge vergessen zu können. Ich hoffe, dass wir auch in Zukunft immer füreinander da sein werden und so viele Veränderungen, Meilensteine und unglaubliche Zeiten zusammen erleben können.

FELIX ACHTERNBOSCH, auch Dir möchte ich danken und zwar für so vieles in den letzten nun fast 27 Jahren. Durch die Gewissheit immer auf den Rückhalt meines großen Bruders zählen zu können, kann ich frei und doch geerdet durchs Leben ziehen. Danke, dass ich immer einen Freund in Dir habe.

Zu guter Letzt möchte ich euch, MONIKA und STEPHAN ACHTERNBOSCH danken. Ich bezweifle, dass ich in ein paar Zeilen den Dank formulieren kann, der euch gebührt. Ihr seid nicht nur meine größten Vorbilder, sondern vielmehr mein Kompass, ohne den es mir nicht möglich wäre, in einer stets unvorhersehbar wandelnden Zeit den Kurs zu halten. Deshalb widme ich euch diese Arbeit. In Liebe und Dankbarkeit.

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Ar	aromatischer Rest
B3LYP	BECKE-style 3 Parameter Density Functional Theory unter Verwendung des Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktionals
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
C_{arom}	aromatisches Kohlenstoffatom
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
C_{ipso}	Kohlenstoffatom in <i>ipso</i> -Position
C_{meta}	Kohlenstoffatom in <i>meta</i> -Position
cm	Zentimeter
C_{ortho}	Kohlenstoffatom in <i>ortho</i> -Position
C_{para}	Kohlenstoffatom in <i>para</i> -Position
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
DEPT	engl. <i>distorsionless enhancement by polarization transfer</i> „Verzerrungsfreie Verbesserung durch Polarisationstransfer“
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DME	1,2-Dimethoxyethan/Dimethylether
1,1-DPE	1,1-Diphenylethen
<i>d.r.</i>	engl. <i>diastereomeric ratio</i> „Diastereomerenverhältnis“
E_{A}	Aktivierungsenergie
% <i>ee</i>	engl. enantiomeric excess „Enantiomerenüberschuss“
EI	Elektronenstoßionisation
EN	Elektronegativität
<i>ent</i>	Enantiomer
eq	engl. <i>equivalents</i> „Äquivalente“
<i>e.r.</i>	engl. <i>enantiomeric ratio</i> „Enantiomerenverhältnis“
E_{rel}	relative Energien
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	lat. <i>et alia</i> „und andere“ (Personen)
etc.	lat. <i>et cetera</i> „und so weiter“
eV	Elektronenvolt
FG	funktionelle Gruppe
ΔG	freie GIBBS-Energie
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ΔH	Standardenthalpie

h	engl. <i>hour(s)</i> „Stunde(n)“
H_{arom}	Wasserstoffatom an aromatischem Substituenten
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> „Höchstes besetztes Molekülorbital“
Hz	Hertz
INEPT	insensitive nuclei enhancement by polarization transfer
inv	engl. <i>inverted</i> „invertiert“
$i\text{Pr}$	iso-Propyl
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J	Kopplungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
kcal	Kilokalorien
kJ	Kilojoule
[12]Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
[15]Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
[18]Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
Dibenzo[21]Krone-7	Dibenzo-1,4,7,10,13,16,19-heptaoxacycloheneicosan
KZ	Koordinationszahl
l	Liter
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> „niedrigstes (energetisch) unbesetztes Molekülorbital“
LiDBB	Lithium-4,4'-di- <i>tert</i> -butylbiphenylid
M	Metall/Mol pro Liter
m	Masse
M062X	Minnesota-Hybridfunktional
mbar	Millibar
Me	Methyl
Me ₆ TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MS	Massenspektrometrie

MW	Mikrowellenstrahlung
m/z	Masse pro Ladung
N	Normalität (Äquivalentkonzentration)
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
nm	Nanometer
NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> „Kernspinresonanzspektroskopie“
Np	Naphthyl
PCM	engl. <i>polarizable continuum model</i> „Polarisierbares Kontinuumsmodell“
Ph	Phenyl
PMDTA	Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin
ppm	parts per million
Pr	Propyl
R	Rest
<i>rac</i>	racemisch
Rt	Raumtemperatur
SET	engl. <i>single electron transfer</i> „Einelektronentransfer“
s	Sekunde
SCF	<i>self-consistent field</i>
SHE	engl. <i>standard hydrogen electrode</i> „Standardwasserstoffelektrode“
SI	franz. <i>système international d'unités</i> „Internationales Einheitensystem“
SMP	(2 <i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin
SSRI	engl. <i>selective serotonin reuptake inhibitor</i> „selektiver Serotonin-Wiederaufnahme-Inhibitor“
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Zeit
<i>t</i> _{1/2}	Halbwertszeit
Tab.	Tabelle
TACD	1,4,7,10-Tetraaminocyclododecan
TBTAC	1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butylhexahydro-1,3,5-triazin
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexandiamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-1,2-diamin
<i>t</i> _R	Retentionszeit (Gaschromatographie)
TS	engl. <i>transition state</i> „Übergangszustand“
UV	Ultraviolett
V	Volt
vgl.	vergleiche
vs.	lat. <i>versus</i> „Im Gegensatz zu“

W	Watt
X	Halogensubstituent (sofern nicht anders angegeben)
ZPE	engl. <i>zero-point energy</i> „Nullpunktsenergie“
z.B.	zum Beispiel
°	Grad
#	Nummer

Alle Einheiten, mit Ausnahme Ångström (Å) und °C wurden nach SI-Konvention verwendet. Für die Nomenklatur chemischer Verbindungen wurden die IUPAC-Richtlinien herangezogen. In Fällen, in denen diese nicht eindeutig anwendbar waren, wurde auf eine Fragment-Summenformelschreibweise zurückgegriffen. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Ihnen wurden die Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln (*R*, *S*) in Klammern vorangestellt, wenn diese vollständig bekannt waren. Wenn mehrere Stereozentren in einem Molekül vorhanden sind wurde der Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln das stereogene Element als Index angefügt. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Buchstaben gekennzeichnet. Dreidimensionale Strukturen geben nur dann die absolute Konfiguration wieder, wenn diese auch angegeben ist. Sofern die absoluten Konfigurationen der Verbindungen für die Diskussion nicht weiter von Bedeutung waren, so wurde deren Angabe zum Teil ausgelassen. An einigen Stellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung verzichtet, was an entsprechenden Stellen zusätzlich angegeben ist. Die Begriffe „solvatisiert“ und „koordiniert“ werden, wie in der Literatur üblich, äquivalent verwendet.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Darstellung von Silylanionen	4
2.1.1	Darstellung von Lithiosilanen.....	4
2.1.2	Darstellung von Kaliumsilaniden.....	8
2.1.3	Darstellung von Silyl-Grignardreagenzien.....	12
2.2	Übersicht bekannter enantiomerenreiner und -angereicherter Silylanionen	14
2.3	Inversion von Silylanionen	19
2.3.1	Struktur metallierter Silane im Festkörper und in Lösung.....	19
2.3.2	Mechanismus der Inversion von Silylanionen.....	21
2.4	Funktionalisierte Silylanionen	24
2.4.1	Bindungssituation in heteroatomfunktionalisierten Silylanionen.....	24
2.4.2	Übersicht literaturbekannter funktionalisierter Silylanionen.....	24
2.5	Anionische Polymerisation von Olefinen	30
3	Zielsetzung	34
4	Ergebnisse und Diskussion	37
4.1	Darstellung eines enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids	37
4.1.1	Darstellung der zentralen Eduktsysteme.....	37
4.1.2	Reduktive Si-Si- und Si-C-Bindungsspaltung durch KC_8	40
4.1.3	Reduktive Spaltung des chiralen 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilans mit KC_8	44
4.1.4	Versuche zur nukleophilen Si-Si-Bindungsspaltung des chiralen Disilans 44 mit Alkalimetallalkoxiden.....	46
4.1.5	Untersuchungen zur konfigurativen Stabilität des enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids 97.....	51
4.1.6	Fazit.....	60
4.2	Quantenchemische Berechnungen zur Inversionsbarriere von Kaliumsilaniden	61
4.2.1	Das Modellsystem für die Berechnung der Inversionsbarriere von Kaliumsilaniden.....	61
4.2.2	Einfluss der Substituenten auf die Inversionsbarriere von Kaliumsilaniden.....	63
4.2.3	Fazit.....	76
4.3	Funktionalisierung von Silylanionen über Heteroatoms substituenten	77
4.3.1	Synthese und Reduktion verschiedener aminofunktionalisierter Chlorsilane.....	77
4.3.2	Strukturen der aminofunktionalisierten Lithiosilane.....	80
4.3.3	Epimerisierungsversuch eines aminofunktionalisierten Lithiosilans in Lösung.....	93
4.3.4	Versuch zur diastereoselektiven Kristallisation eines chiralen aminofunktionalisierten Lithiosilans mit (<i>R,R</i>)-TMCDA.....	95

4.3.5	Versuch zur Darstellung eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans über die reduktive Si–C-Spaltung	98
4.3.6	Festkörperstrukturen weiterer Alkalimetallsilanide	100
4.3.7	Fazit	106
4.4	Nukleophile Addition von Silylanionen an Olefine	106
4.4.1	Addition von Silylanionen an die C–C-Doppelbindung von 1,1-Diphenylethen	106
4.4.2	Isolation der metallierten Spezies der nukleophilen Addition an die C–C-Doppelbindung von 1,1-Diphenylethen	107
4.4.3	Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf der nukleophilen Addition mit dem enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid 97 als stereochemische Sonde	111
4.4.4	Versuche zur anionischen Polymerisation von Styrol mit Silylanionen als Initiatoren 121	
4.4.5	Darstellung funktionalisierter Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen	124
4.4.6	Fazit	126
5	Zusammenfassung	127
5.1	Darstellung eines enantiomerenreinen Kaliumsilanids	127
5.2	Funktionalisierung von Silylanionen	132
5.3	Untersuchungen zur Addition von Silylanionen an die C–C-Doppelbindung von Olefinen	135
6	Summary	139
6.1	Synthesis of an enantiopure potassium silanide	139
6.2	Functionalization of silyl anions	143
6.3	Mechanistic investigations on the addition reaction of silyl anions to the C–C-double bond of olefins	145
7	Experimentelles	149
7.1	Arbeits- und Messtechniken	149
7.1.1	Allgemeine Reaktionsbedingungen	149
7.1.2	Analytische Methoden und Messtechnik	150
7.1.3	Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen	152
7.1.4	Geometrien der berechneten stationären Punkte	152
7.2	Synthese der chiralen Disilane und Silylanionen	161
7.3	Synthese der aminofunktionalisierten Chlor- und Lithiosilane	186
7.4	Synthese weiterer metallierter Silane	200
7.5	Synthese der Additionsprodukte an 1,1-Diphenylethen	203
8	Literatur	213

9	Anhang.....	220
10	Eidesstattliche Versicherung (Affidativ)	221

1 Einleitung

In der griechischen Mythologie existiert (in vielen Abwandlungen) die Geschichte des jungen Narziss, der von vielen begehrt wurde aber die Liebe anderer stets ablehnte. Eines



Abbildung 1: Narziss (Ölgemälde), Caravaggio, 1597–1599.

Tages erblickt er sein eigenes Spiegelbild an der Wasseroberfläche einer Quelle und verliebt sich in dieses. Als er erkennt, dass es sich lediglich um sein eigenes Spiegelbild handelt und damit die Unerreichbarkeit seines Liebesobjekts realisiert, nimmt er sich selbst das Leben.

Nun ist der Mythos um Narziss ein besonders dramatischer Zusammenhang zwischen Realität und Spiegelbild. Nichtsdestotrotz ist jeder von uns mit seinem Spiegelbild vertrauter als mit seinem realen Erscheinungsbild. Das wird vor allem daran

liegen, dass man sich selbst zumeist im Spiegel betrachtet, der Spiegel jedoch nicht die reale Erscheinung zeigt. Die rechte Hand wird zur linken, die Haare liegen zur *anderen* Seite oder die Schrift auf dem T-Shirt erscheint spiegelverkehrt.

Als die Wissenschaft zunehmend in der Lage war dreidimensionale Eigenschaften auf molekularer Ebene zu untersuchen entstand ein Verständnis für die Relevanz von Bild und Spiegelbild von Molekülen. Die Eigenschaft, dass Bild und Spiegelbild durch keine Symmetrieeoperation deckungsgleich im Raum angeordnet werden können, wird als *Chiralität* bezeichnet. Dieser Begriff leitet sich vom altgriechischen $\chi\acute{\epsilon}\rho\iota$ (Hand) ab und bedeutet *Händigkeit*. Dies ist kein Zufall, so sind die menschlichen Hände Bild und Spiegelbild, welche sich nicht deckungsgleich anordnen lassen. Man bezeichnet Bild und Spiegelbild auch als *Enantiomere*. Die häufigste Form von Chiralität auf molekularer Ebene ist die zentrale Chiralität. Dabei können Atome, welche vier unterschiedliche Substituenten tragen (sogenannte *Chiralitätszentren*) als Bild und Spiegelbild existieren. Heute sind unzählige Beispiele für das unterschiedliche Verhalten von Enantiomeren bekannt. Beeindruckend ist dies vor allem, da Enantiomere von ihrem Aufbau exakt identisch sind und sich

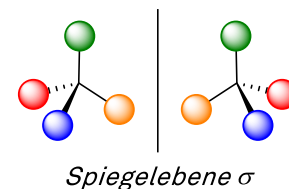


Abbildung 2: Bild und Spiegelbild eines zentral chiralen Moleküls.

lediglich in der räumlichen Anordnung der Substituenten (farbige Kugeln, Abbildung 2) unterscheiden. Die beiden Enantiomere werden nach den sogenannten CAHN-INGOLD-PRELOG-Regeln entsprechend ihrer Anordnung der Substituenten als *R*- oder *S*-konfiguriert bezeichnet.^[1] So ist es möglich die beiden Verbindungen trotz ihres identischen Aufbaus sprachlich voneinander zu unterscheiden.

Ein anschauliches Beispiel für die unterschiedlichen Wirkungen von Enantiomeren ist der Wirkstoff Citalopram, der in vielen Antidepressiva vorkommt und zur Klasse der SSRI (*selective serotonin reuptake inhibitors*) zählt. Erstmals wurde Citalopram durch die dänische Pharmafirma *Lundbeck* hergestellt und vermarktet. Citalopram ist eine 1:1

Mischung der Enantiomere des Moleküls, ein sogenanntes *Racemat*. Einige Jahre nach der Vermarktung von Citalopram zeigte sich, dass die gewünschte Wirkung lediglich durch das (*S*)-Enantiomer hervorgerufen wird und das spiegelbildliche (*R*)-Enantiomer überhaupt keine Wirkung besitzt.^[2]

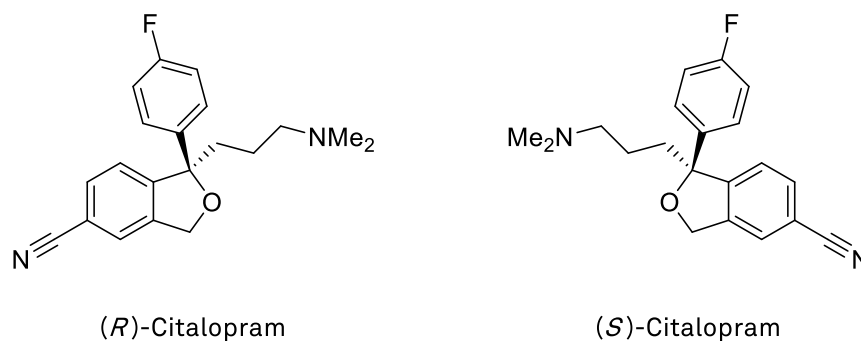


Abbildung 3: Die beiden Enantiomere des Wirkstoffs Citalopram.

So wurde wenige Jahre später der Wirkstoff Escitalopram entwickelt, der lediglich das (*S*)-Enantiomer enthält. Eine neuere Studie von SANCHEZ *et al.* zeigte, dass äquivalente Mengen von Escitalopram (halbe Dosis) im Vergleich zu Citalopram eine höhere Effektivität besitzen.^[3] Daraus schlussfolgerten die Autoren, dass das (*R*)-Enantiomer nicht nur wirkungslos, sondern einen wirkungsmindernden Effekt hat.

Neben dem Beispiel des Citaloprams sind unzählige weitere Beispiele bekannt, in denen enantiomere Verbindungen unterschiedliche Wirkungen haben. Dazu zählen beispielsweise die unterschiedlichen Formen des synthetischen Süßstoffs *Aspartam*, von denen lediglich eine einen süßen Geschmack aufweist^[4] oder die unterschiedlichen Wirkungen der Enantiomere des Wirkstoffs *Thalidomid*, welcher in den 1960er Jahren zum Contergan-Skandal führte. Es ist für die heutige Entwicklung von Wirkstoffen und vielen weiteren im alltäglichen Leben vorkommenden Substanzen also von großer Bedeutung ein umfassendes Wissen von chiralen Molekülen, deren Transformationsprozessen und ihrer selektiven Herstellung zu haben.

Die Notwendigkeit von Reagenzien und Prozessen zur gezielten Darstellung von chiralen Verbindungen hat zu einer großen Anzahl besonders kreativer Lösungsansätze geführt. Synthesen *stereoselektiv* durchführen zu können. Nichtsdestotrotz ist das Teilgebiet der

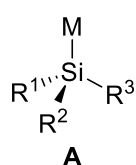


Abbildung 4: Struktur eines chiralen Silylanions.

Stereochemie nach wie vor Gegenstand aktueller Forschungsprojekte.

Die in dieser Arbeit untersuchten Silylanionen, Homologe der Carbanionen, können in hoch enantiomerenangereicherter Form dargestellt werden und zeigen interessante Eigenschaften, die sich deutlich von denen des Kohlenstoffs abheben. Dies sollte die Möglichkeit schaffen derartige Verbindungen als stereochemische Sonden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen zu verwenden und vor allem Informationen darüber zu erhalten, wie die Umwandlung der Enantiomere ineinander funktioniert.

2 Kenntnisstand

Die Verbindungsklasse der Silylanionen, auch *Silanide* genannt, stellen die höheren Homologe der Carbanionen dar. Charakteristisch für diese Verbindungsklasse ist ein dreifach substituiertes Siliciumzentrum mit einem freien Elektronenpaar und einer negativen Ladung.

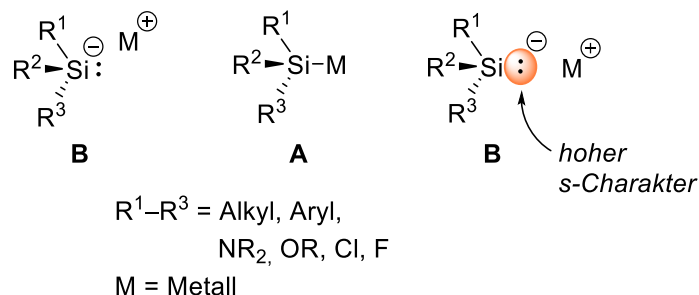
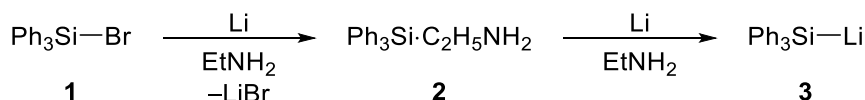


Abbildung 5: Allgemeine Struktur von Silylanionen.

Diese negative Ladung am Silicium wechselwirkt in den überwiegenden Fällen mit einem Kation und wird so kompensiert. Jedoch kann es in einigen Fällen zu einer Ablösung des Gegenkations durch starke Donoren wie Lösungsmittel oder andere Liganden kommen. Typische Substituenten an metallierten Siliciumzentren sind aromatische oder auch aliphatische Organylreste, aber auch Reste wie Aminosubstituenten ($-\text{NR}_2$), Silylreste ($-\text{SiR}_3$), Alkoxygruppen ($-\text{OR}$) oder Halogensubstituenten sind bekannt. Diese werden in Kapitel 2.4 näher vorgestellt. In den meisten Fällen schränkt die Darstellungsmethode jedoch die Auswahl an Substituenten deutlich ein. Durch den konzentrierten s-Charakter im Orbital des freien Elektronenpaares erhöht sich der Pyramidalisierungsgrad der restlichen drei Substituenten im Vergleich zu nicht metallierten Organosilanen und weicht vom herkömmlichen Tetraederwinkel (109.5°) signifikant nach unten ab.

Das erste synthetisierte und charakterisierte Silylanion stellten 1933 KRAUS und EATOUGH vor.^[5] Es gelang ihnen erstmals in einer zweistufigen Synthese Triphenylsilyllithium (**3**) durch Reduktion von Bromtriphenylsilan mittels elementarem Lithiummetall in Ethylamin darzustellen.



Schema 1: Darstellung von Triphenylsilyllithium nach KRAUS und EATOUGH.^[5]

Im Folgenden soll eine Übersicht über die bis heute bekannten Darstellungsmethoden verschiedener Silylanionen gegeben werden. Aufgrund der bis dato zahlreich synthetisierten Silylanionen unterschiedlichster Funktionalisierung, wird hier lediglich eine Auswahl der wichtigsten Synthesemethoden zu den für diese Arbeit relevanten Gegenionen vorgestellt.^[6,7]

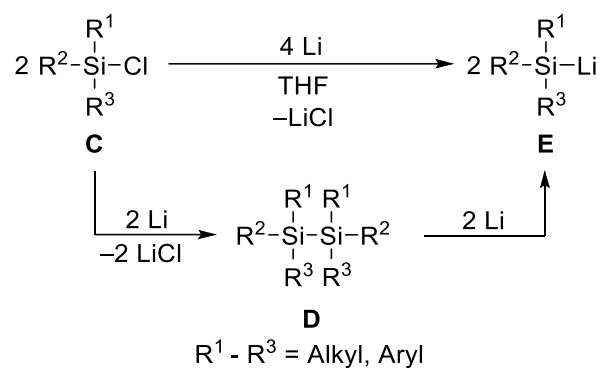
2.1 Darstellung von Silylanionen

2.1.1 Darstellung von Lithiosilanen

Lithiosilane sind die häufigsten in der Literatur vertretenen Silylanionen. Sie finden vielfältige Anwendung in der organischen Synthese als Siliciumnukleophile und dienen häufig als Vorstufen für die Darstellung anderer Metallsilanide.^[8] Die wichtigsten Synthesen von Silylanionen sollen im Folgenden vorgestellt werden, wobei die Deprotonierung von Silanen (Si-H) nur unter besonderen Bedingungen abläuft und daher nicht universell einsetzbar ist. Die fünf wichtigsten Methoden sind:

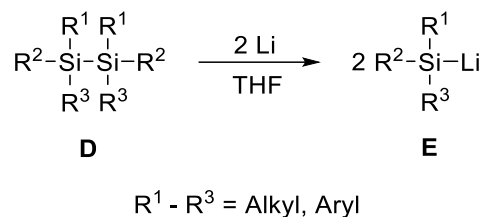
1. Direkte Reduktion von Chlorsilanen mit Lithiummetall
2. Si-Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit Lithium oder starken Nukleophilen
3. Transmetallierung und Metall-Metall-Austausch
4. Si-C-Bindungsspaltung von Organosilanen mit Lithiummetall
5. Deprotonierung von Silanen (Si-H)

Die einfachste und gängigste Methode zur Darstellung ist die direkte Reduktion von Chlorsilanen mit elementarem Lithium, wie sie erstmals von GEORGE *et al.* beschrieben wurde.^[9] Dabei wird das entsprechend substituierte Chlorsilan meist in THF mit elementarem Lithium umgesetzt (vgl. Schema 2).



Schema 2: Reduktive Direktsynthese von Lithiosilanen ausgehend von Chlorsilanen mit Lithiummetall.

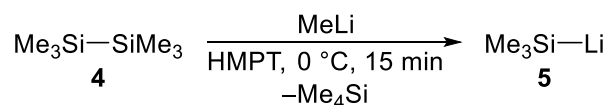
Damit die Reduktion erfolgreich durchgeführt werden kann, muss mindestens ein Phenylsubstituent am Silicium vorhanden sein. Im ersten Schritt der Reaktion erfolgt die Reduktion eines Chlorsilans zum entsprechenden Lithiosilan, welches dann mit dem noch vorhandenen Überschuss Chlorsilan zum symmetrischen Disilan **D** reagiert. Der zweite, deutlich langsamere und somit geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion, ist die Spaltung der Si-Si-Bindung des symmetrischen Disilans **D** unter Bildung des entsprechenden Lithiosilans **E**. Der hier beschriebene Mechanismus nimmt die zweite Darstellungsmethode von Lithiosilanen, die reduktive Disilanspaltung, bereits vorweg. Unter analogen Bedingungen zur reduktiven Direktsynthese kann die Si-Si-Bindung von Disilanen mit elementarem Lithium gespalten und so das entsprechende Lithiosilan erhalten werden.^[10,11]



Schema 3: Reduktive Disilanspaltung mit elementarem Lithium zur Darstellung von Lithiosilanen.

Auch hier besteht die Notwendigkeit, dass an jedem Siliciumzentrum mindestens ein Phenylsubstituent vorhanden ist. Der Vorteil dieser Synthesemethode gegenüber der Direktsynthese aus Chlorsilanen ist, dass eine Lithiosilanlösung erhalten wird, die frei von Lithiumchlorid ist. Je nach Verwendung des Lithiosilans kann dies ein entscheidender Vorteil der reduktiven Disilanspaltung gegenüber der Direktsynthese aus Chlorsilanen sein.

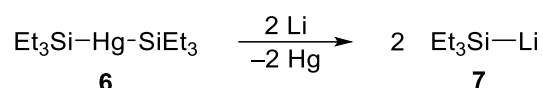
Die Si-Si-Bindung in Disilanen kann jedoch nicht nur unter reduktiven Bedingungen, sondern auch durch starke Nukleophile gespalten werden. Erste Arbeiten, die diese Reaktivität aufzeigten stammen von STILL aus dem Jahr 1976.^[12] Durch die Spaltung von Hexamethyldisilan mit Methyllithium in HMPT konnte erfolgreich Trimethylsilyllithium dargestellt werden.



Schema 4: Nukleophile Spaltung von Hexamethyldisilan (4) mit Methyllithium nach STILL.^[12]

Die von STILL aufgezeigte Reaktivität bietet die Möglichkeit zur Synthese rein alkylsubstituierter Lithiosilane, was über die reduktiven Syntheserouten nicht möglich ist. Jedoch gilt es hier zu beachten, dass stets ein zweites Silan als Koppelprodukt entsteht, welches vom Lithiosilan nur schwer oder gar nicht abgetrennt werden kann.

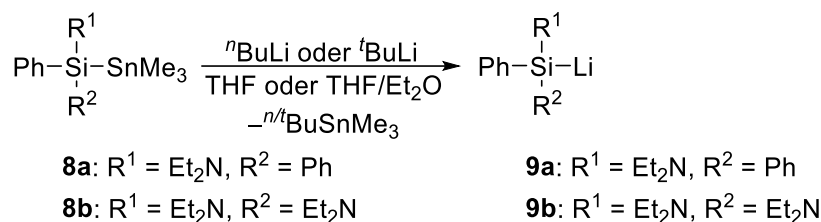
In den Anfängen der Chemie von Lithiosilanen war vor allem die Transmetallierung bzw. der Metall-Metall-Austausch eine häufig angewandte Synthesemethode. Eine Möglichkeit Lithiosilane zu erhalten bietet der Weg über Disilylquecksilberverbindungen. Erste Arbeiten zu dieser Synthesemethode stammen von VYAZANKIN *et al.* aus dem Jahr 1967.^[13]



Schema 5: Darstellung von Triethylsilyllithium durch Transmetallierung von Bis(triethylsilyl)quecksilber nach VYAZANKIN *et al.*^[13]

Sie erhielten das rein alkylsubstituierte Triethylsilyllithium (7) durch Transmetallierung von Bis(triethylsilyl)quecksilber. Mittlerweile sind in der Literatur eine große Auswahl an Beispielen zur Darstellung von Lithiosilanen über diese Syntheseroute zu finden^[14,15],

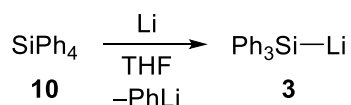
jedoch soll hier lediglich das Beispiel von VYAZANKIN *et al.* zur Veranschaulichung gezeigt werden. Aufgrund der Toxizität von Quecksilber sowie der hohen Empfindlichkeit der Disilylquecksilberverbindungen wird die Transmetallierung heute nur noch in Einzelfällen genutzt, um Lithiosilane herzustellen. Eine alternative Methode bietet der Metall-Metall-Austausch von Stannylsilanen. KAWACHI und TAMAO stellten 1997 einige funktionalisierte Lithiosilane erstmals über den Zinn-Lithium-Austausch von Stannylsilanen mit Lithiumalkylen her.^[16]



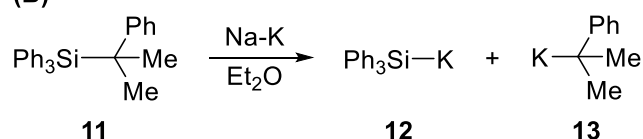
Schema 6: Darstellung von Lithiosilanen **9** durch einen Sn-Li-Austausch nach KAWACHI und TAMAO.^[16]

Deutlich unüblicher ist die Synthese von Lithiosilanen über eine reduktive Si-C-Bindungsspaltung von Organosilanen. Erste Arbeiten zu einer derartigen Reaktivität stammen von BENKESER und SEVERSON sowie PORCHIA *et al.* (Schema 7).^[17,18]

(A)



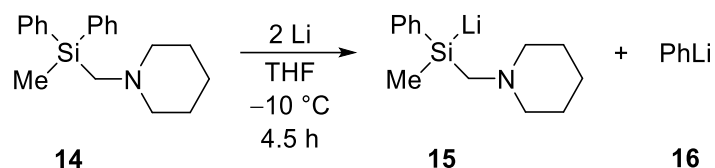
(B)



Schema 7: (A) Si-C-Bindungsspaltung von Tetraphenylsilan mit Lithium und (B) Si-C-Spaltung durch eine Na-K-Legierung.^[17,18]

Ein Grund für die geringe Beachtung von Si-C-Spaltungen zur Synthese von Lithiosilanen sind häufige Selektivitätsprobleme bei der Produktbildung. Meistens führen verschiedene Konkurrenzreaktionen zu komplexen Produktgemischen. Die Spaltung von Tetraphenylsilan (**10**) schließt durch das Substitutionsmuster des Eduktsilans schlichtweg Konkurrenzreaktionen aus. Auch die Si-C-Spaltung des Silans **11** sollte keine Konkurrenzreaktionen zulassen, da die Abgangsgruppe hier gegenüber den restlichen drei Phenylsubstituenten signifikant stabilisiert ist. Nichtsdestotrotz sind in der Literatur einige Beispiele zu reduktiven Si-C-Bindungsspaltungen bekannt.^[19]

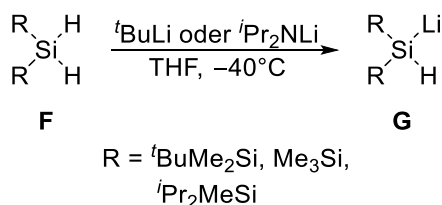
Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis ermöglichten 2005 erstmals Zugang zu funktionalisierten Lithiosilanen über eine selektive Si-C-Spaltung.^[20]



Schema 8: Selektive Si–C-Spaltung mit Lithium als Zugang zu einem funktionalisierten Lithiosilan **15** nach STROHMANN.^[20]

Anders als bei den zuvor vorgestellten Systemen handelt es sich hierbei um ein Eduktsilan **14** mit einer funktionellen Aminomethylgruppe sowie insgesamt drei unterschiedlichen Substituenten. Nichtsdestotrotz verläuft die Reaktion unter hoher Selektivität ab und die Abfangprodukte des Lithiosilans **15** konnten in hohen Ausbeuten von bis zu 91% isoliert werden. Die hier gezeigte Reaktivität wurde wenige Jahre später im eigenen Arbeitskreis genutzt, um erstmalig Zugang zu einem enantiomerenreinen Lithiosilan über eine selektive Si–C-Spaltung zu schaffen.^[21] Diese Arbeit wird im Detail in Kapitel 2.2 vorgestellt.

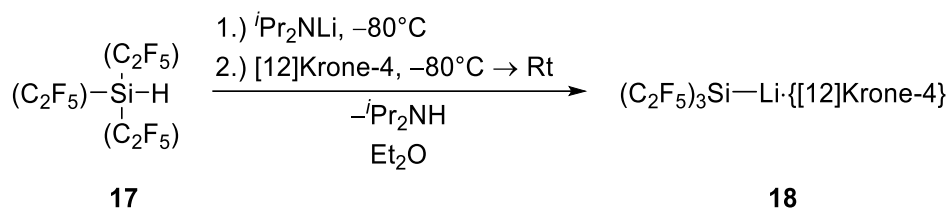
Trotz des geringen synthetischen Potentials, aber der Vollständigkeit halber, soll die Deprotonierung von Silanen (Si–H) kurz vorgestellt werden. IWAMOTO *et al.* berichteten 2002 von der erfolgreichen Deprotonierung verschiedener Silane mit starken Basen wie Lithiumalkylen und Lithiumdiisopropylamid (LDA).^[22]



Schema 9: Deprotonierung einiger (alkylsilyl)substituierter Dihydridosilane mit *t*BuLi und LDA nach IWAMOTO *et al.*^[22]

Zu beachten bei dieser Reaktivität ist jedoch, dass eine Deprotonierung nur möglich ist, sofern das zu deprotonierende Silan **F** stark elektropositiv und sterisch anspruchsvolle Trialkylsilylreste trägt. Versuche mit rein alkyl- oder arylsubstituierten Silanen führten nicht zu der gewünschten Deprotonierung, sondern lediglich zur nukleophilen Substitution eines Hydridsubstituenten. Dies zeigt bereits, dass eine Deprotonierung von Silanen lediglich unter besonderen Umständen möglich ist und somit keine universelle Anwendbarkeit zur Darstellung von Lithiosilanen besitzt.

Ein aktuelleres Beispiel stammt von SCHWARZE *et al.* aus dem Jahr 2016.^[23] Ihnen gelang die Deprotonierung eines Silans mit perfluorierten Alkylgruppen.



Schema 10: Deprotonierung des Tris(pentafluorethyl)silans (**17**) nach SCHWARZE *et al.*^[23]

Als Erklärung für die beobachtete Reaktivität führten die Autoren den stark elektronenziehenden Effekt der Pentafluorethyl-Gruppen an. Das so erhaltene Lithiosilan ist thermolabil und zersetzt sich oberhalb von -80°C unter Bildung von Fluorosilicaten, Tetrafluorethen und Pentafluorethan. Um die Zersetzung zu umgehen und das Silanid zu stabilisieren, setzten sie [12]Krone-4 ein. In diesem Zuge konnte laut den Autoren die Fluorophilie des Lithiumkations gesenkt werden. In der Tat war es so möglich das Lithiosilan **18** als thermisch stabilen Feststoff zu isolieren.

Nichtsdestotrotz handelt es sich bei beiden hier gezeigten Beispielen um Ausnahmen und die Reaktivität kann nicht universell auf Silane übertragen werden.

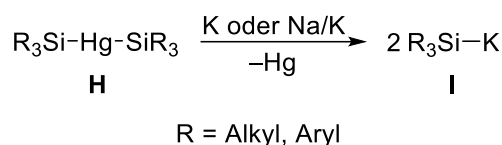
2.1.2 Darstellung von Kaliumsilaniden

Die gängigen Methoden zur Darstellung von Kaliumsilaniden unterscheiden sich nur geringfügig von denen zur Darstellung von Lithiosilanen. Die folgenden vier Methoden sind die in der Literatur am häufigsten anzutreffenden und werden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt:

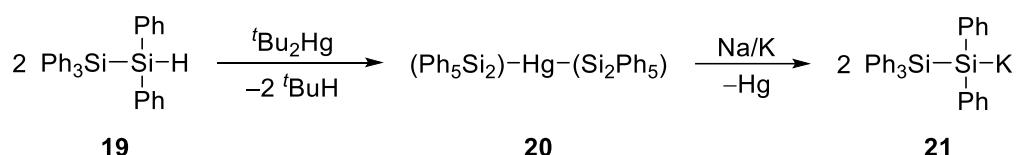
1. Umsetzung von Disilylquecksilberverbindungen mit elementarem Kalium bzw. Na-K-Legierungen
2. Si-Si-Bindungsspaltung von Disilanen bzw. direkte Reduktion von Chlorsilanen mit KC_8
3. Deprotonierung von Hydrosilanen mit Kaliumhydrid
4. Nukleophile Si-Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit Kaliumalkoxiden

Eine recht umständliche und deshalb heutzutage selten verwendete Methode zur Darstellung von Kaliumsilaniden ist die Umsetzung von Disilylquecksilber(II)-Verbindungen mit elementarem Kalium oder einer Na-K-Legierung.^[24,25] Erste Arbeiten, die über derartige Synthesemöglichkeiten berichteten, stammen von HENGGE und MITTER.^[26]

(A)



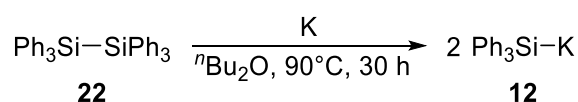
(B)



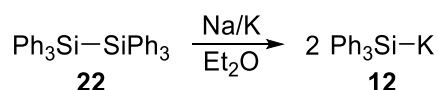
Schema 11: (A) Synthese von Kaliumsilaniden über Disilylquecksilberverbindungen und (B) Beispiel zur Darstellung des Kaliumsilanids **21** nach HENGGE und MITTER.^[26]

Eine weitaus wichtigere Methode zur Darstellung von Kaliumsilaniden ist - analog zur Darstellung von Lithiosilanen - die reduktive Spaltung von Si-Si-Bindungen in Disilanen bzw. die direkte Reduktion von Chlorsilanen. Im Gegensatz zur Reduktion mit Lithiummetall ist elementares Kalium aufgrund des geringeren Reduktionspotentials (Li: -3.04 V, K: -2.92 V)^[27] deutlich reaktionsträger und benötigt harsche Reaktionsbedingungen. GILMAN und WU gelang die Spaltung von Hexaphenyldisilan mit elementarem Kalium bei 90 °C nach 30 h Reaktionszeit (vgl. Schema 12, A).^[28] Um diese langen Reaktionszeiten zu umgehen und hohe Temperaturen zu vermeiden wurde von BROOK und GILMAN über die erfolgreiche Spaltung von Hexaphenyldisilan mit einer Natrium-Kalium-Legierung in Ethylenglycoldimethylether bzw. Ether bei Raumtemperatur berichtet (vgl. Schema 12, B).^[10]

(A)



(B)



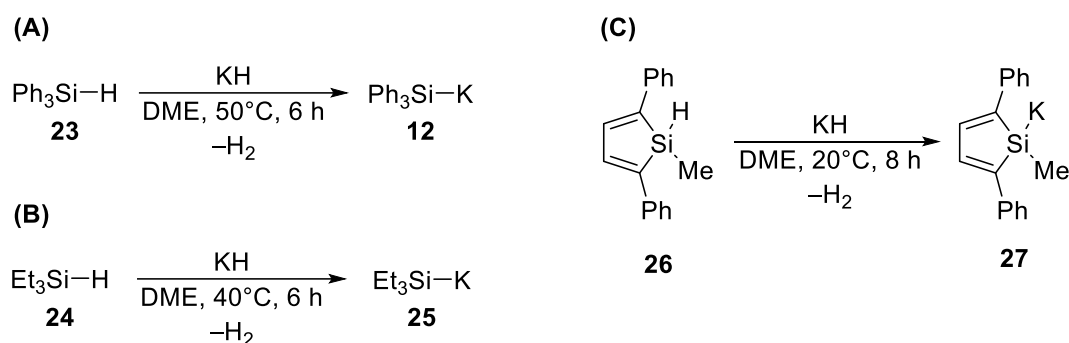
Schema 12: (A) Spaltung von Hexaphenyldisilan mit elementarem Kalium und (B) Spaltung von Hexaphenyldisilan mit einer Na-K-Legierung nach BROOK und GILMAN.^[10,28]

Die aufwändige Herstellung einer Natrium-Kalium-Legierung und die fruchtschädigenden Eigenschaften von Ethylenglycoldimethylether begrenzen die einfache Anwendbarkeit zur Darstellung von Kaliumsilaniden deutlich.

Eine weitaus einfachere und universell einsetzbare Methode wurde von FÜRSTNER und WEIDMANN 1988 vorgestellt.^[29] Sie nutzten statt elementarem Kalium das starke

Reduktionsmittel Kaliumgraphit (KC_8). So gelang ihnen die erfolgreiche Reduktion verschiedener alkyl- und arylsubstituierter Chlorsilane sowie Si–Si-Bindungsspaltung in den analogen Disilanen unter milden Bedingungen in THF. Sämtliche untersuchte Spaltungsreaktionen liefen bereits in wenigen Minuten bei 0 °C ab. Bemerkenswert ist, dass auch Disilane mit ausschließlich aliphatischen Substituenten gespalten werden konnten, wenn auch nach deutlich längerer Reaktionszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur. Die heutzutage kommerzielle Verfügbarkeit von KC_8 sowie die milden Reaktionsbedingungen machen die Synthese von Kaliumsilaniden nach FÜRSTNER im Labormaßstab universell einsetzbar und sehr praktikabel.

Deutlich weniger bedeutend, aber dennoch in der Literatur zu finden, ist die Reaktion von Hydrosilanen mit Kaliumhydrid (KH). CORRIU und GUERIN berichteten von der Synthese verschiedener aryl- und alkylsubstituierter Kaliumsilanide aus den entsprechenden Hydrosilanen mit KH.^[30,31] Die Reaktionen erforderten jedoch Dimethoxyethan oder HMPT als Lösungsmittel.

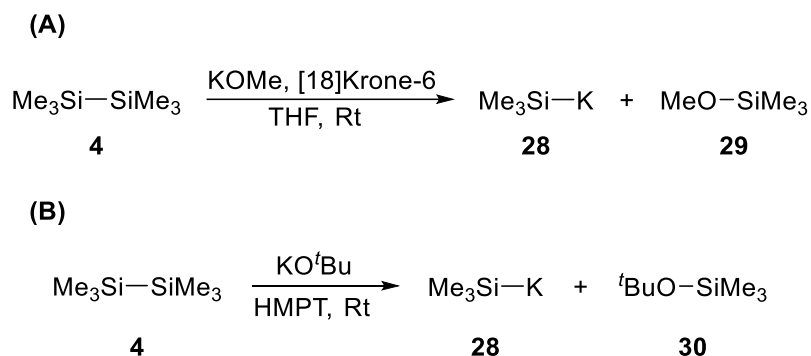


Schema 13: Beispiele einiger Kaliumsilanidsynthesen durch Umsetzung von Hydrosilanen mit Kaliumhydrid nach CORRIU und GUERIN.^[30,31]

Es sei darauf hingewiesen, dass auch hier die gleiche Reaktivität gilt wie bei der Synthese von Lithiosilanen über die Deprotonierung von Hydrosilanen. Der Wasserstoff besitzt signifikanten hydridischen Charakter, was eine Deprotonierung ausschließen sollte. In der Arbeit von CORRIU und GUERIN tragen die Hydrosilane lediglich organische Substituenten, wodurch es zudem nicht zu einer Veränderung der Si–H-Bindung kommt, wie zuvor in Kapitel 2.1.1 zur Deprotonierung von Silanen beschrieben. Spätere Arbeiten von BREFORT *et al.* zum Syntheseversuch eines enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids zeigten, dass es sich hierbei vielmehr um einen nukleophilen Angriff des Hydrids unter Bildung eines pentavalenten Siliciumzentrums mit einer anschließenden Eliminierung von H_2 handelt.^[32] Diese Arbeit wird im Detail in Kapitel 2.2 zu chiralen Kaliumsilaniden vorgestellt.

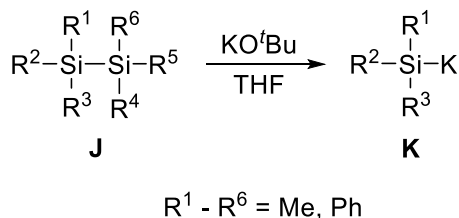
Die Si–Si-Bindungen in Disilanen lassen sich nicht nur wie zuvor dargestellt unter stark reduktiven Bedingungen spalten, sondern auch durch starke Nukleophile. Erste Arbeiten, die diese Reaktivität aufzeigten und zur Synthese von Kaliumsilaniden verwendeten stammen von SAKURAI und KONDO aus dem Jahr 1975.^[33] Ihnen gelang die Synthese von

Trimethylsilylkalium in herkömmlichen Lösungsmitteln wie THF oder Benzol durch Spaltung von Hexamethyldisilan mit KOMe in Gegenwart von [18]Krone-6. Wenige Jahre später berichteten OLAH und HUNADI von einer analogen Darstellungsmethode.^[34] Sie verwendeten jedoch Kaliumtertbutanolat (KO^tBu) als Nukleophil und HMPT als Lösungsmittel.



Schema 14: (A) Nukleophile Disilanspaltung nach SAKURAI *et al.*^[33] und (B) nukleophile Disilanspaltung nach OLAH und HUNADI.^[34]

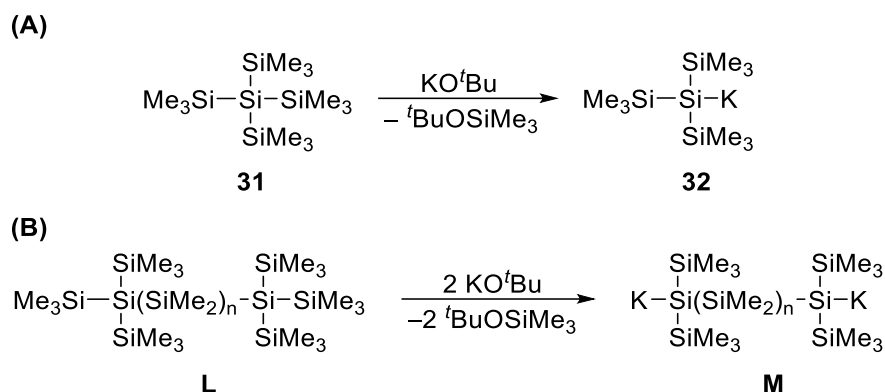
Sowohl die toxischen Eigenschaften von Kronenethern sowie die von HMPT schränken die Einsetzbarkeit dieser Synthesen deutlich ein. Spätere Arbeiten von BUNCEL *et al.* zeigten unter anderem die Möglichkeiten zur Spaltung von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Disilanen mit KO^tBu in THF unter milden Bedingungen auf.^[35]



Schema 15: Nukleophile Disilanspaltung nach BUNCEL unter milden Bedingungen mit KO^tBu.^[35]

Interessant ist hier die Regioselektivität des nukleophilen Angriffs bei unsymmetrisch substituierten Disilanen. Der nukleophile Angriff des Alkoxids erfolgt in der Art und Weise, die zur Bildung des besser stabilisierten Silylanions, also des Silylanions mit mehr aromatischen Substituenten, führt. Zu beachten gilt hier jedoch, dass sicherlich auch ein sterischer Faktor zu dieser Selektivität beiträgt. Das sterisch anspruchsvolle tertiäre Alkoxid greift eher am weniger substituierten Siliciumzentrum an und das Siliciumzentrum mit mehr Aromaten geht als negativ geladene Fluchtgruppe ab. Als einen Indikator für die Relevanz des sterischen Beitrags nannten BUNCEL *et al.* die erhöhte Reaktivität von Ph₃Si-SiMe₃ im Vergleich zu Hexaphenyldisilan. Diese Beobachtungen wurden von BRAUN STREB aus dem eigenen Arbeitskreis aufgegriffen und mit Hilfe von DFT-Rechnungen näher untersucht.^[36] Es konnte beobachtet werden, dass jede zusätzliche Phenylgruppe am metallierten Siliciumzentrum zu einer weiteren Stabilisierung der negativen Ladung führt.

Auch in experimentellen Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass bevorzugt das besser stabilisierte Silylanion gebildet wird. Weiterhin nutzte MARSCHNER die Reaktivität von Nucleophilen gegenüber Si–Si-Bindungen zur Synthese von Oligosilylanionen durch Abspaltung von Trimethylsilylgruppen in zahlreichen Arbeiten.^[25,37,38,39]



Schema 16: Beispiele zur Darstellung einiger Oligosilylkaliumverbindungen nach MARSCHNER durch Trimethylsilyl-Abspaltung mit KO^tBu.^[38,39]

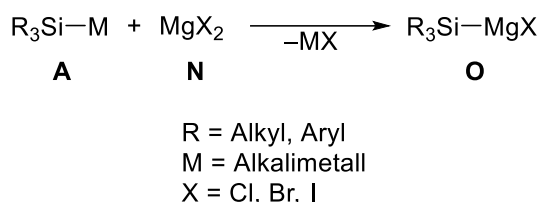
2.1.3 Darstellung von Silyl-Grignardreagenzien

Silylanionen mit einem Magnesiumkation als Gegenion, die höheren Homologe der Grignardreagenzien und daher auch *Silyl-Grignardreagenzien* genannt, lassen sich weitestgehend durch zwei Synthesemethoden herstellen:

- 1 Umsetzung von Alkalimetallsilaniden mit Grignardreagenzien oder Magnesiumhalogeniden (MgX₂)
- 2 Co-Mg-Austausch von Silylcobaltverbindungen mit Grignardreagenzien

Anders als bei der reduktiven Direktsynthese über Chlorsilane mit Lithium oder KC₈ lassen sich Silyl-Grignards nicht mit elektropositiveren Metallen wie Magnesium direkt herstellen. Die reduktive Metallierung von Chlorsilanen mit elementarem Magnesium führt zur Bildung des entsprechenden Disilans, bleibt jedoch schlussendlich auf dieser Stufe stehen.^[10] Silyl-Grignardreagenzien besitzen im Vergleich zu den Alkalimetallsilaniden eine besser kontrollierbare Reaktivität und weisen oftmals eine erhöhte Stabilität in Lösung bei Raumtemperatur auf. Dies macht sie zu potenten Nucleophilen für die Übertragung von Silylgruppen in der organischen Synthese.

Die gängigste Methode zur Herstellung von Silyl-Grignardverbindungen ist die Salzmetathese von Alkalimetallsilaniden mit Magnesiumhalogeniden.



Schema 17: Darstellung von Silyl-Grignardreagenzien durch Salzmetathese von Alkalimetallsilaniden mit Magnesiumhalogeniden.

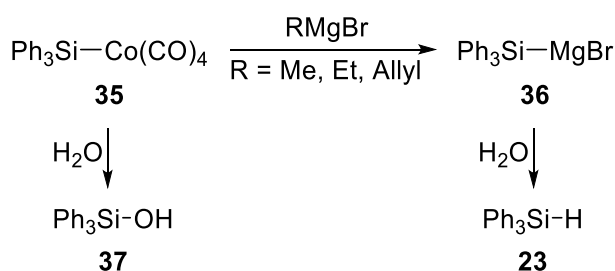
Eine robuste Methode zur Darstellung von Silyl-Grignardreagenzien ist in Schema 18 dargestellt. Mit Magnesiumspänen wird ausgehend von Dibromethan (**33**) in THF $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ dargestellt, welches im Anschluss mit Lithiosilanen zum entsprechenden Silyl-Grignard (**P**) umgesetzt werden kann.^[40,41]



Schema 18: Herstellung einer stabilen Silyl-Grignardverbindung durch Salzmetathese mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$.

Diese Methode der Herstellung von Magnesiumbromid **34** zur anschließenden Umsetzung mit Alkalimetallsilaniden bietet zwei grundlegende Vorteile. Zunächst kann das Magnesiumbromid auf diese Art und Weise vollständig wasser- und sauerstofffrei hergestellt werden. Darüber hinaus ist das so erhaltene Magnesiumbromid frei von Nebenprodukten, da als einziges Nebenprodukt Ethen entsteht, welches der Reaktionslösung entweicht. Andere Methoden zur Darstellung von Magnesiumbromid liefern stets weitere Salze als Kopplungsprodukte. Die durch Umsetzung des Magnesiumbromids **34** mit Alkalimetallsilaniden erhaltenen Silyl-Grignardverbindungen lassen sich in Lösung meist problemlos lagern.

Ein Beispiel für die Synthese einer Silyl-Grignardverbindung durch einen Co-Mg-Austausch lieferten COLOMER und CORRIU.^[42] Sie setzen den Coblatkomplex **35** mit verschiedenen Grignardreagenzien um und erhielten so Triphenylsilylmagnesiumbromid (**36**).



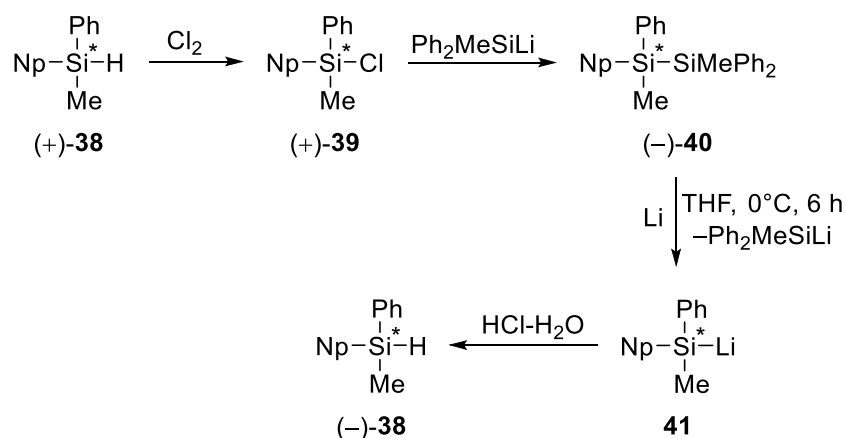
Schema 19: Synthese einer Silyl-Grignards durch Co-Mg-Austausch nach COLOMER und CORRIU.^[42]

Als Beweis für die Bildung des Silyl-Grignards zogen sie die unterschiedliche Produktbildung bei der Umsetzung mit Wasser heran. Während der Cobaltkomplex mit Wasser das Triphenylsilanol (**37**) bildet, entsteht durch Umsetzung des entsprechenden Silyl-Grignards **36** mit Wasser Triphenylsilan (**23**).

2.2 Übersicht bekannter enantiomerenreiner und -angereicherter Silylanionen

Im folgenden Kapitel soll eine Übersicht literaturbekannter enantiomerenreiner und -angereicherter Silylanionen gegeben werden. Was alle bis heute vorgestellten Systeme gemein haben, ist der synthetische Zugang ausgehend von enantiomerenangereicherten Vorstufen. Versuche aus dem eigenen Arbeitskreis racemische Silylanionen durch Zugabe chiraler Liganden wie etwa (-)-Sparteïn in Lösung nachträglich anzureichern oder diastereoselektiv zu kristallisieren sind bisher nicht erfolgreich gewesen.^[41] Da die Synthese silicium-stereogener Silane mit definierter Konfiguration zweifelsohne eins der anspruchsvollsten Teilgebiete der Siliciumchemie darstellt, ist die Zahl der enantiomerenreinen Silylanionen bis heute überschaubar.

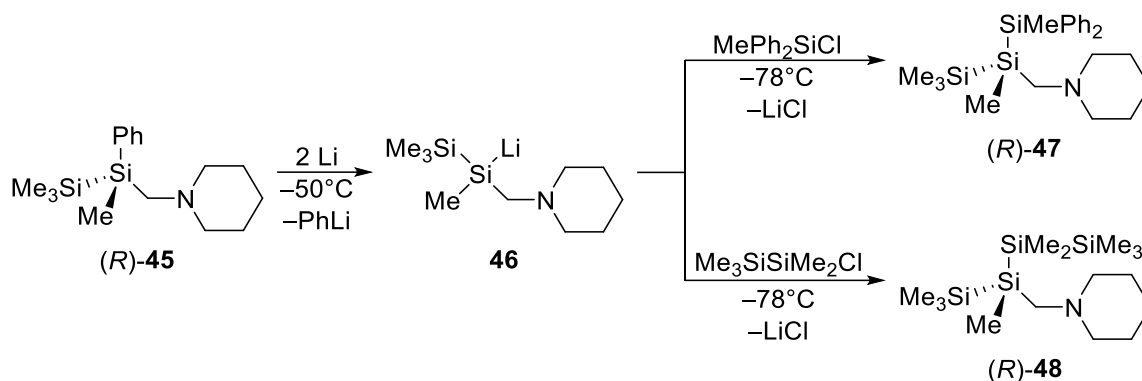
Das erste chirale Lithiosilan mit definierter Konfiguration am Silicium stellten SOMMER und MASON 1965 durch reduktive Spaltung eines enantiomerenangereicherten Disilans mit Lithium her.^[43] Das chirale Disilan erhielten sie entsprechend der in Schema 20 gezeigten zweistufigen Synthese.



Schema 20: Synthese eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans nach SOMMER und MASON.^[43]

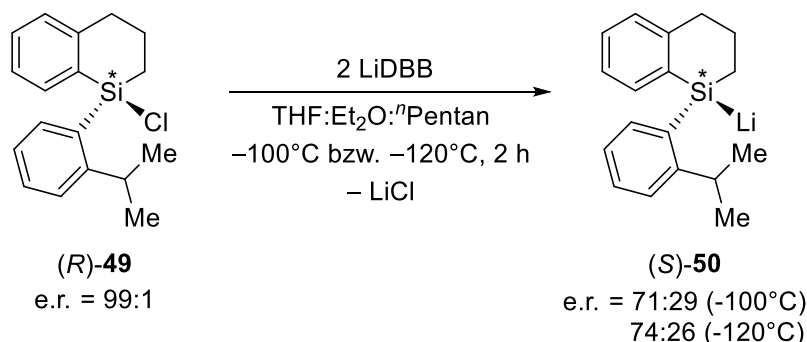
Die Analytik von Lithiosilans **41** erfolgte nach Umsetzung mit wässriger Salzsäure über das analoge Hydrosilan **38**.

Zwei weitere enantiomerenangereicherte Silylanionen wurden von COLOMER und CORRIU sowie OMOTE *et al.* dargestellt.^[42,44,45] Beide Lithiosilane **41** und **43** wurden hier über mehrstufige Synthesen mit finaler Si–Si-Bindungsspaltung einer enantiomeren-



Schema 22: Synthese des enantiomerenangereicherten Lithiosilans **46** nach STROHMANN *et al.*^[21]

Die Synthese eines enantiomerenangereicherten Silylanions über die reduktive Direktsynthese eines enantiomerenreinen Chlorsilans ist aus zwei Gründen nicht möglich. Zunächst sind Chlorsilane bei Raumtemperatur konfiguratив nicht stabil, was zur Folge hat, dass die erforderliche Vorstufe nicht hergestellt bzw. angemessen gelagert werden kann. Wäre es möglich in solch einer Reduktion ein enantiomerenreines Chlorsilan einzusetzen, so würde es spätestens bei der Bildung der entsprechenden Disilanzwischenstufe zu einem Verlust der Stereoinformation kommen. Die nukleophile Substitution des gebildeten Lithiosilans an verbleibendem Chlorsilan würde zu einer partiellen Inversion führen und im Extremfall zu einer Racemisierung des erhaltenen Silylanions (vgl. Mechanismus Schema 2). Nichtsdestotrotz berichteten OESTREICH *et al.* 2005 über die Synthese eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans mittels reduktiver Direktsynthese aus einem Chlorsilan **(R)-49**.^[47]

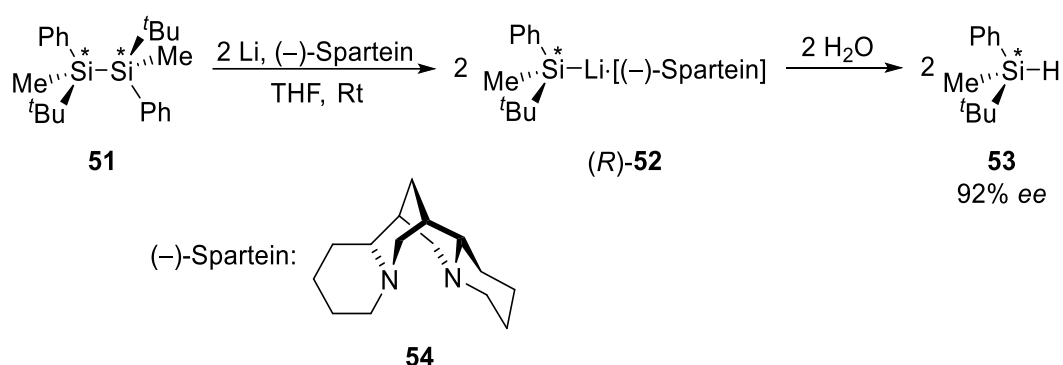


Schema 23: Darstellung eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans durch reduktive Direktsynthese aus einem Chlorsilan nach OESTREICH *et al.*^[47]

Durch die sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten am Silicium soll die Dimerisierung zum analogen Disilan verhindert werden und damit die teilweise Racemisierung. Jedoch konnte im besten Fall ein Enantiomerenverhältnis von 74:26 erhalten werden. Es sei an dieser Stelle kritisch angemerkt, dass das Enantiomerenverhältnis über das nachträglich gebildete Hydrosilan bestimmt wurde. Dies erfolgte unter der Annahme, dass die Umsetzung des Lithiosilans **(S)-50** mit wässriger Schwefelsäure unter Retention am

stereogenen Silicium verläuft. Jedoch gibt es dafür bis heute keine Arbeiten, die dies eindeutig belegen.

NANJO *et al.* berichteten 2005 von der erfolgreichen diastereoselektiven Kristallisation eines Lithiosilans.^[48] Anders als bei den zuvor vorgestellten Arbeiten wird hier also keine enantiomerenreine Vorstufe benötigt, da die Anreicherung im Nachgang erfolgt. Nach reduktiver Spaltung des Disilans **51** setzten sie das enantiomerenreine Alkaloid (-)-Sparteinein (**54**) als Liganden ein und konnten so durch Kristallisation das enantiomerenangereicherte Lithiosilan (*R*)-**52** erhalten. Die absolute Konfiguration wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Nach Umsetzung mit Wasser konnte das entsprechende Hydrosilan **53** mit 92% *ee* isoliert werden.



Schema 24: Darstellung eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans (*R*)-**52** unter Verwendung von (-)-Sparteinein nach NANJO *et al.*^[48]

Auch wenn hier keine enantiomerenreine Vorstufe benötigt wird, hängt der Erfolg dieser Methode davon ab, ob das Lithiosilan-Addukt mit (-)-Sparteinein diastereoselektiv kristallisiert. Genau dieser Punkt ist in der Arbeit von NANJO *et al.* kritisch zu betrachten. Es fehlen bis heute jegliche Informationen zur Strukturverfeinerung von (*R*)-**52** und Experimente zur Homogenität des kristallinen Rohprodukts. Es ist durchaus möglich, dass beide diastereomeren Addukte simultan kristallisiert sind und nur ein diastereomerenreiner Kristall gewählt wurde. In diesem Fall läge keine Anreicherung in Lösung vor, sondern lediglich eine Diastereomerentrennung über eine Auswahl der Kristalle.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung enantiomerenreiner Lithiosilane ist die Verwendung von chiralen enantiomerenreinen Liganden, die eine Koordination zum Kation anstreben. So wurden im eigenen Arbeitskreis durch Zusatz von (-)-Sparteinein die Lithiosilane **55** und **56** erhalten.^[49]

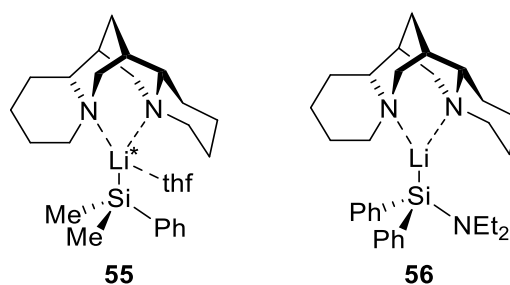
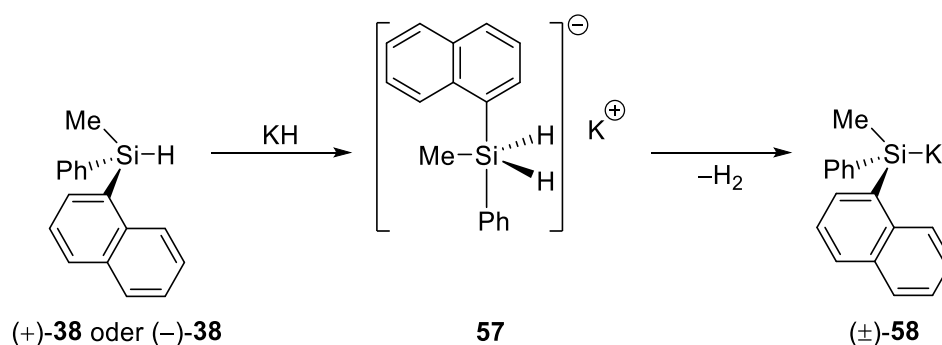


Abbildung 7: Chirale Lithiosilane unter Verwendung des enantiomerenreinen Alkaloids (–)-Sparteïn nach STROHMANN *et al.*^[49]

Durch die vierfache Koordination im Lithiosilan **55** wird das Lithiumzentrum zu einem Stereozentrum. Die absolute Konfiguration konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse als *S*-Konfiguration bestimmt werden. Interessant ist hier, dass lediglich das *S*-konfigurierte Lithiosilan gefunden werden konnte und nicht das andere Diastereomer, auch wenn DFT-Rechnungen zeigten, dass die Energiedifferenz zwischen den beiden möglichen Diastereomeren lediglich $2.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt. Das Lithiumzentrum in Lithiosilan **56** hingegen weist eine trigonal planare Koordinationsphäre auf und stellt somit kein Stereozentrum dar. Nichtsdestotrotz handelt es sich um ein enantiomerenreines Lithiosilan, da die chirale Information am Liganden unabhängig davon vorhanden ist.

Alle bisher vorgestellten enantiomerenangereicherten Silylanionen haben gemein, dass es sich stets um Lithiosilane handelt. Es ist bis heute kein Beispiel in der Literatur bekannt, welches ein anderes Alkalimetall am Silicium beinhaltet. Jedoch gibt es eine interessante Arbeit von BREFORT *et al.*, in der das chirale Silan **38** mit Kaliumhydrid umgesetzt wird und so das chirale Kaliumsilanid (\pm)-**58** hergestellt wird.^[32]



Schema 25: Synthese des chiralen racemischen Kaliumsilanids **58** nach BREFORT *et al.*^[32]

Es war jedoch nicht möglich auf diese Art und Weise eine enantiomerenangereicherte oder gar -reine Silylkaliumverbindung zu erhalten. Die Reaktion verläuft, so die Schlussfolgerung der Autoren, über die Bildung des pentavalenten Intermediats **57**, was zwangsläufig zu einem Verlust der Stereoinformation führt.

Diese Untersuchungen liefern überdies den Beweis, dass die Reaktion von Hydrosilanen im Allgemeinen (vgl. Kapitel 2.1.2) mit Kaliumhydrid nicht als Deprotonierung zu beschreiben ist, sondern vielmehr über einen nukleophilen Angriff mit anschließender Eliminierung von Wasserstoff verläuft.

2.3 Inversion von Silylanionen

2.3.1 Struktur metallierter Silane im Festkörper und in Lösung

Um ein umfassendes Verständnis vom Enantiomerisierungsprozess chiraler Silylanionen zu erhalten, ist es zunächst erforderlich zu verstehen in welcher Form Silylanionen sowohl im Festkörper als auch in Lösung vorliegen.

Lithiumalkyle, die leichten Homologe der Lithiosilane, zeigen ein ausgeprägtes Aggregationsverhalten in Lösung und auch im Festkörper.^[50–52] Dieses wird maßgeblich durch die Anwesenheit von Donoren wie Stickstoffliganden oder Donorsolventien beeinflusst. Doch gilt dies auch für metallierte Silane? Da sich die meisten Arbeiten in der Literatur auf Lithiosilane beschränken, werden sämtliche Überlegungen in diesem Kapitel ebenso auf Lithiosilane beschränkt.

Es gilt also zunächst zu beurteilen, ob Lithiosilane in Lösung als Aggregate vorliegen oder bevorzugt monomere Strukturen bilden. Dazu können sowohl Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie NMR-Untersuchungen herangezogen werden. Es gilt jedoch stets zu beachten, dass die Strukturen im Festkörper nicht zwangsläufig mit denen in Lösung übereinstimmen müssen. Fast alle in der Literatur bekannten Festkörperstrukturen zeigen monomere Lithiosilane in Anwesenheit koordinierender Solventien, zumeist THF. Die wenigen höher aggregierten Beispiele wurden stets in Abwesenheit koordinierender Solventien, z.B. in Toluol oder Benzol, hergestellt. Während die Einkristallröntgenstrukturanalyse lediglich Informationen zur Strukturbildung im Festkörper gibt, können mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie Informationen über die Aggregationsform in Lösung gewonnen werden. Durch Kopplungen zwischen Silicium und Lithium kommt es zu Signalen definierter Multiplizität, die Aufschluss über die Struktur geben. Monomere Strukturen sollten demnach ein definiertes 1:1:1:1 Quartett aufgrund der ^{29}Si - ^7Li -Kopplung bzw. ein 1:1:1 Triplet aufgrund der ^{29}Si - ^6Li -Kopplung zeigen.^[53–55] Höher aggregierte Lithiosilane sollten demnach ein weitaus komplexeres Multiplett im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigen, was häufig nicht aufgelöst werden kann. Ein anschauliches Beispiel, welches diese Sachverhalte in einer Arbeit zeigt, stammt von SEKIGUCHI *et al.*^[56] Sie untersuchten $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{SiLi}$ mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. Dazu stellten sie das Lithiosilan über eine Transmetallierung der zugehörigen Disilylquecksilberverbindung her, was ihnen ermöglichte auf koordinierende Solventien (THF) zu verzichten. Dies führte zur Kristallisation der Verbindung aus Toluol bzw. n -Pentan als tetrameres Aggregat. Interessant ist jedoch, dass in THF- d_8 ein 1:1:1 Triplet im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachtet

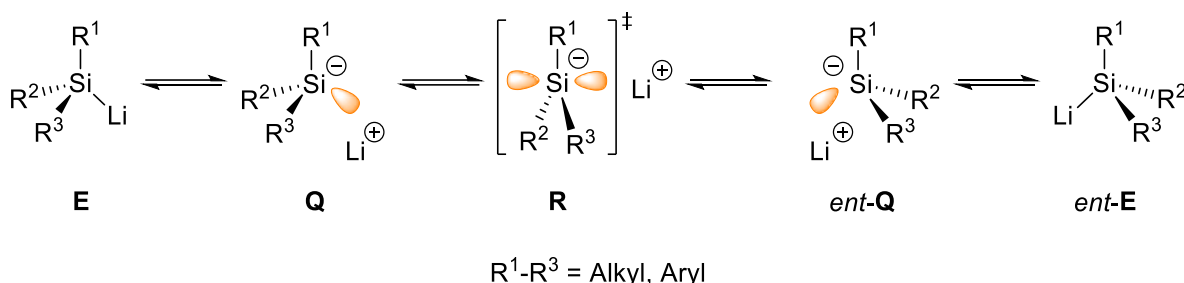
wurde, was auf das Vorliegen eines Monomers hindeutet. Wird dieselbe Verbindung in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht, so ist ein nicht aufgelöstes Multiplett zu beobachten. Dies deutet auf das Vorliegen eines Aggregats auch in Lösung hin. Ähnliche Beobachtungen wurden von NANJO *et al.* gemacht.^[15]

Nun kann aus den vorigen Überlegungen sowie der Arbeit von SEKIGUCHI *et al.*^[56] folgendes geschlossen werden: Sofern Lithiosilane in koordinierenden Solventien hergestellt oder in ihnen gelöst werden, liegen sie mit höchster Wahrscheinlichkeit als Monomere vor. Aggregate vermögen nur vorzuliegen, wenn vollständig auf koordinierende Lösungsmittel verzichtet wird. Die einzige bekannte Ausnahme wurde im Jahre 2005 von STROHMANN *et al.* vorgestellt und enthält ein dimeres Lithiosilan im Festkörper.^[20] Die Bildung von Dimeren ist hier vermutlich durch Anwesenheit eines intramolekular koordinierenden (Amino-methyl)henkels begünstigt.

Neben dem Aggregationsverhalten von Lithiosilanen ist auch die Natur der Si–Li-Bindung von großer Bedeutung, um die Inversion von Silylanionen zu verstehen. Es ist bis heute nicht eindeutig geklärt, ob die Bindung zwischen Silicium und Lithium besser durch eine ionische oder eine kovalente Bindung beschrieben wird. Auch wenn die Polarisierung der Bindung aufgrund geringerer Elektronegativitätsdifferenz [$\Delta EN(\text{C-Li})=1.5$, $\Delta EN(\text{Si-Li})=0.7$] deutlich niedriger anzunehmen ist als in Lithiumalkylen, wird ein deutlicher ionischer Beitrag zur Bindung angenommen. So sind zwei Bindungssituationen denkbar, nämlich das Kontaktionenpaar und solvens-separierte Ionenpaare. Ein Kontaktionenpaar kann in NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu ^{29}Si – $^6/7\text{Li}$ -Kopplungen führen^[53–55], muss es jedoch nicht. So kann die Beobachtung bzw. das Ausbleiben von Kopplungen nicht als einziges Kriterium für die Bindungsart in Lösung herangezogen werden. Mehr Aufschluss gibt an dieser Stelle das ^7Li -NMR. Im Fall eines solvens-separierten Ionenpaares sollte die chemische Verschiebung stark von der Art des Lösungsmittels und der Konzentration des Lithiosilans abhängen.

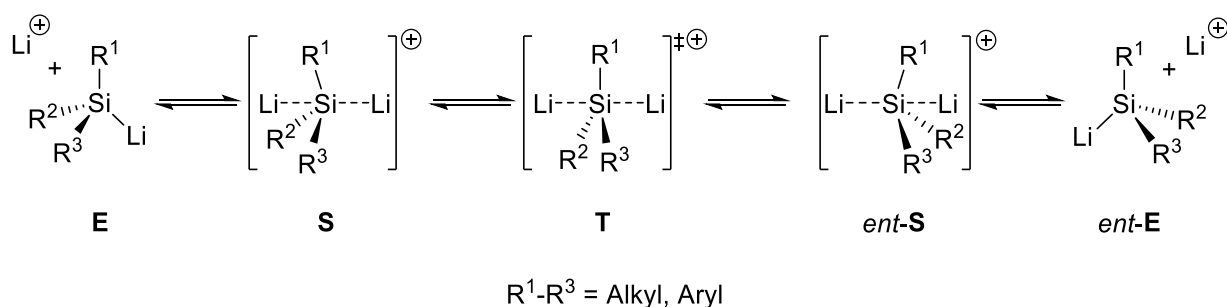
2.3.2 Mechanismus der Inversion von Silylanionen

Erste Arbeiten zum Mechanismus der Enantiomerisierung von Silylanionen stammen von LAMBERT *et al.*^[57,58] Die Autoren beschreiben den Mechanismus als eine Inversion eines freien Silylanions **Q** über einen trigonal-planaren Übergangszustand **R** (Schema 26).



Schema 26: Enantiomerisierungsmechanismus von Lithiosilanen nach LAMBERT *et al.* über einen trigonal planaren Übergangszustand **R**.^[57,58]

Dabei ist zunächst eine Ablösung des Metalls von Lithiosilan **E** notwendig, um zum solvens-separierten Ionenpaar **Q** zu gelangen. Dazu muss das Kation durch einen weiteren Donor koordinativ abgesättigt werden; es handelt sich also um eine bimolekulare Reaktion. Da das Lösungsmittel im Falle von THF das Lithium absättigt und im großen Überschuss vorhanden ist, kann diese Reaktion jedoch als pseudo-monomolekular bezeichnet werden. Das „freie“ Anion kann dann über einen trigonal planaren Übergangszustand **R** invertieren, was zum solvens-separierten Ionenpaar *ent-Q* führt. Ein weiterer denkbarer Mechanismus ist die Inversion unter Beteiligung eines zweiten Lithiumkations (Schema 27).^[41]



Schema 27: Enantiomerisierungsprozess unter Beteiligung eines zweiten Lithiumkations.^[41]

Umfangreiche Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis von AUER beschäftigen sich mit der Relevanz dieser und weiterer möglicher Mechanismen zur Enantiomerisierung von Lithiosilanen.^[41] Jedoch konnte bis heute kein eindeutiger experimenteller Beweis für das Vorliegen eines definierten Mechanismus gefunden werden. Daher finden sich in der Literatur viele Arbeiten zur theoretischen Beschreibung von Inversionsbarrieren und die Berechnung dieser mittels quantenchemischer Rechnungen.

Die Inversionsbarriere von Silylanionen ist im Vergleich zu Carbanionen deutlich erhöht. Dies lässt sich anhand der oben gezeigten Mechanismen leicht verdeutlichen. Beide haben gemein, dass sie über einen trigonal planaren Übergangszustand (**R** und **T**) verlaufen. Im Fall von Carbanionen kann im Grundzustand von einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff und im Übergangszustand von einem sp^2 -hybridisierten ausgegangen werden. Die Umorganisation des Systems kann hier also leicht durch eine Umhybridisierung des carbanionischen Zentrums erreicht werden. Dies gilt jedoch nicht für metallierte Siliciumzentren, da Silicium, wie auch andere Elemente ab der dritten Periode im Periodensystem, einen *Hybridisierungsdefekt* aufweist.^[59] Hybridisierung ist nur möglich, wenn die erforderlichen Atomorbitale (s und p) in gleichen Raumbereichen lokalisiert sind und die Orbitalsymmetrien zueinander passen. Aber der dritten Periode sind diese Voraussetzungen für eine Hybridisierung nicht mehr erfüllt und die Elemente zeigen daher den sogenannten *Hybridisierungsdefekt*.

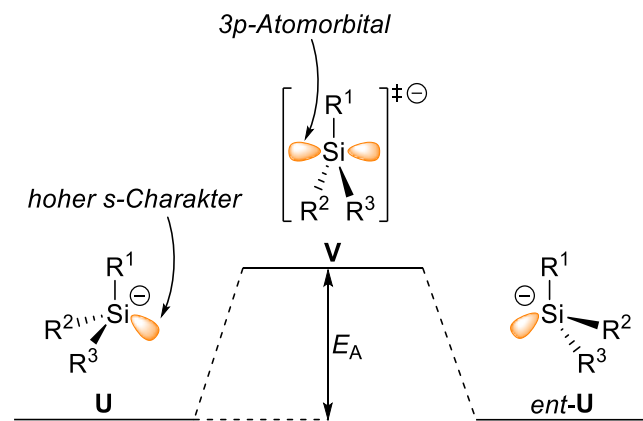
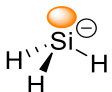
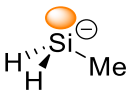
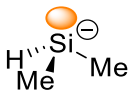
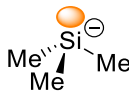


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Inversion eines Silylanions unter Vernachlässigung der Kation-Beteiligung.

Bedenkt man die elektronische Struktur von pyramidalen Silylanionen im Grundzustand, so sollte das Orbital, welches das freie Elektronenpaar beinhaltet, entsprechend der BENT-Regel^[60,61], hohen s-Charakter und die Bindungsorbitale zu den Substituenten hohen p-Charakter besitzen. In einem trigonal-planaren Übergangszustand jedoch trifft dies nicht mehr zu. Das Orbital des freien Elektronenpaars hat signifikanten p-Charakter, was zu einem erhöhten s-Charakter in den Bindungsorbitalen zu den restlichen Substituenten führt. Ein trigonal-planarer Übergangszustand ist daher für Carbanionen energetisch günstiger, da eine trigonal-planare Struktur durch eine sp^2 -Hybridisierung erreicht werden kann. Im Falle von Silicium ist das nicht möglich, was die Umorganisation von einem pyramidalen zu einem planaren System energetisch ungünstig macht und so die Inversionsbarriere signifikant erhöht.

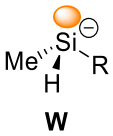
Im Jahre 2002 untersuchten FLOCK und MARSCHNER den Einfluss der Substituenten auf die Inversionsbarriere an metallierten Siliciumzentren mit Hilfe von DFT- und MP2-Rechnungen (Tabelle 1).^[62]

Tabelle 1: Inversionsbarrieren von freien Silylanionen in Abhängigkeit der Substituenten nach FLOCK und MARSCHNER.^[62]

				
	59	60	61	62
B3LYP/6-31+G(d)	110.0	125.5	151.9	203.8
MP2/6-31+G(d)	108.8	125.5	151.0	197.9

Interessant ist hier, dass sich die Inversionsbarriere mit steigender Anzahl an Methylsubstituenten signifikant erhöht. Elektropositive Substituenten, wie Silylgruppen hingegen senken laut den Autoren die Inversionsbarriere. Ähnliche Berechnungen wurden im eigenen Arbeitskreis durch AUER durchgeführt.^[63]

Tabelle 2: Mit DFT-Rechnungen ermittelte Inversionsbarrieren in Abhängigkeit der Substituenten nach AUER [B3LYP/6-31+G(d)].^[63]

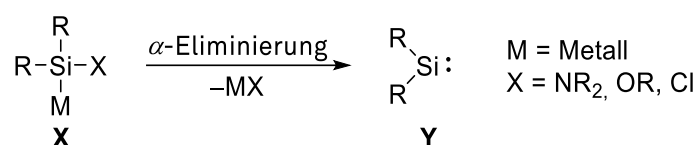
	R	F	OH	NH ₂	SH	CH ₃	CCH	SiH ₃	Ph
E_A [kJ·mol ⁻¹]		213	190	162	161	151	110	107	101

Auch hier zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Inversionsbarriere des gewählten Modellsystems von den Substituenten. Der Trend, welcher sich abzeichnet, ist ähnlich zu den Untersuchungen von FLOCK und MARSCHNER. Je elektronegativer die Substituenten am Siliciumzentrum, desto höher scheint die Inversionsbarriere zu sein. Nach der BENT-Regel^[60,61] sollten elektronegative Substituenten dazu führen, dass der Hybridisierungsdefekt am Silicium verstärkt wird. Somit wird die Umorganisation des Systems hin zu einem planaren Übergangszustand energetisch ungünstiger und die Inversionsbarriere E_A vergrößert sich. Im Umkehrschluss bedeutet dies jedoch auch, dass elektropositive Substituenten die Inversionsbarriere senken, wie die Rechnungen ebenfalls unterstützen.

2.4 Funktionalisierte Silylanionen

2.4.1 Bindungssituation in heteroatomfunktionalisierten Silylanionen

Während die Chemie von arylierten und alkylierten Silylanionen schon viele Jahrzehnte Gegenstand der Forschung ist, ist das Gebiet der funktionalisierten Silylanionen deutlich jünger. Der Begriff *funktionalisiert* wird im Rahmen dieser Arbeit stets synonym für heteroatoms substituiert verwendet. Damit sind Silylanionen gemeint, die neben einem Organylrest und dem Metall ein oder zwei Substituenten wie etwa Amino-, Alkoxy- oder Halogensubstituenten beinhalten. Verbindungen dieser Klasse werden oft durch ihren *silylenoiden* Charakter beschrieben (Schema 28).^[64–66]

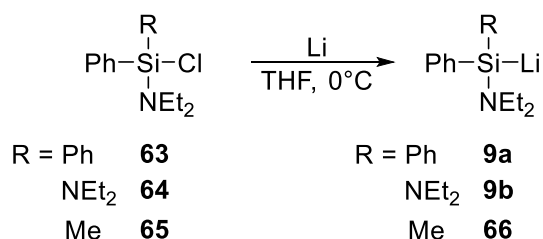


Schema 28: Mögliche α -Eliminierung funktionalisierter Silylanionen unter Bildung von Silylenen des Typs X.

Durch die direkte Nachbarschaft von Metall (meistens Alkalimetalle) und den Heteroatoms substituenten neigen diese Verbindungen zu α -Eliminierungen. Unter Entstehung des entsprechenden Metallsalzes wird so das zugehörige Silylen Y gebildet. Diese Reaktivität wird im Detail in Kapitel 2.4.2 am Beispiel alkoxyfunktionalisierter Silylanionen weiter ausgeführt.

2.4.2 Übersicht literaturbekannter funktionalisierter Silylanionen

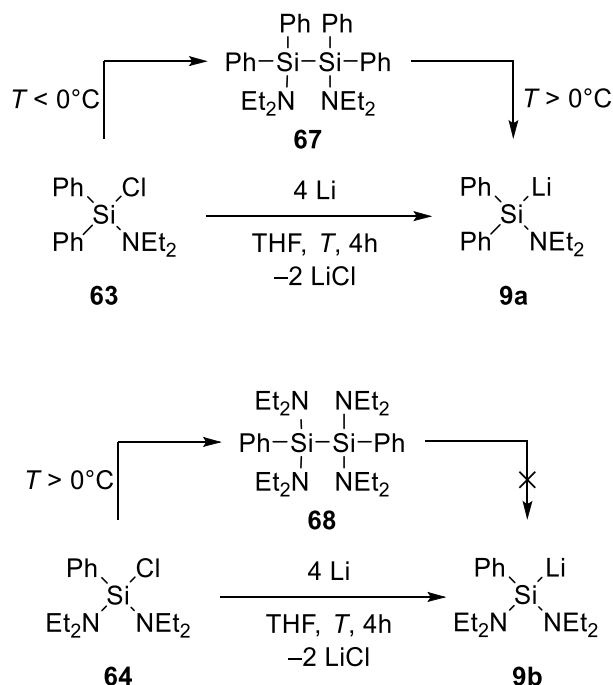
Die meisten Beispiele funktionalisierter Silylanionen fallen auf die Klasse der aminofunktionalisierten Silylanionen zurück. Die ersten stabilen Lithiosilane, welche Aminofunktionalitäten beinhalteten stammen von TAMAO *et al.*^[67,68] Ihnen gelang durch Reduktion der entsprechenden Chlorsilane **63–65** mit elementarem Lithium die Darstellung der Lithiosilane **9** und **66**.



Schema 29: Darstellung der ersten stabilen aminofunktionalisierten Lithiosilane nach TAMAO *et al.*^[67,68]

Die Autoren wählten Aminosubstituenten für die Funktionalisierung der Lithiosilane, da diese stabil gegenüber intermolekularen Substitutionen sind und nicht der oben beschriebenen α -Eliminierung unterlaufen. Einige Jahre später stellten KAWACHI und TAMAO ihre Untersuchungen zur Struktur aminofunktionalisierter Lithiosilane in Lösung und im Festkörper vor.^[54] Dabei konnten sie für die Lithiosilane **9a**, **9b** und **66** in

^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen 1:1:1:1 Quartetts beobachten, was auf das Vorliegen monomerer Strukturen in Lösung hindeutet. Wenig später konnten die Molekülstrukturen weiterer aminofunktionalisierter Lithiosilane durch Arbeiten im eigenen Arbeitskreis mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden.^[55] Es war so möglich die Lithiosilane **9a** und **9b** zu kristallisieren (Schema 30). Auch hier wurden die Lithiosilane über die direkte Reduktion von Chlorsilanen hergestellt. Interessant ist, dass beide Chlorsilane **63** und **65** mindestens einen Phenylsubstituenten tragen, die Spaltung jedoch stark temperaturabhängig ist. Während das intermediär gebildete Disilan **67** leicht durch Lithium gespalten wird, ist es erforderlich die Temperatur deutlich unter 0°C zu halten, da das Disilan **68** diese Spaltungsreaktion nicht unterläuft. Dies ist ein wichtiges Beispiel dafür, dass das Vorhandensein aromatischer Gruppen am Silicium nicht immer eine erfolgreiche Disilanspaltung verspricht.



Schema 30: Synthese zweier aminofunktionalisierter Lithiosilane nach STROHMANN *et al.*^[55]

Auffällig ist, dass die Phenylgruppen in aminofunktionalisierten Lithiosilanen *abknicken*. Genauer gesagt zeigen sie einen Torsionswinkel ($\text{Si}-\text{C}_i-\text{C}_o-\text{C}_m$) der signifikant unter den zu erwartenden 180° liegt (Abbildung 9).^[69]

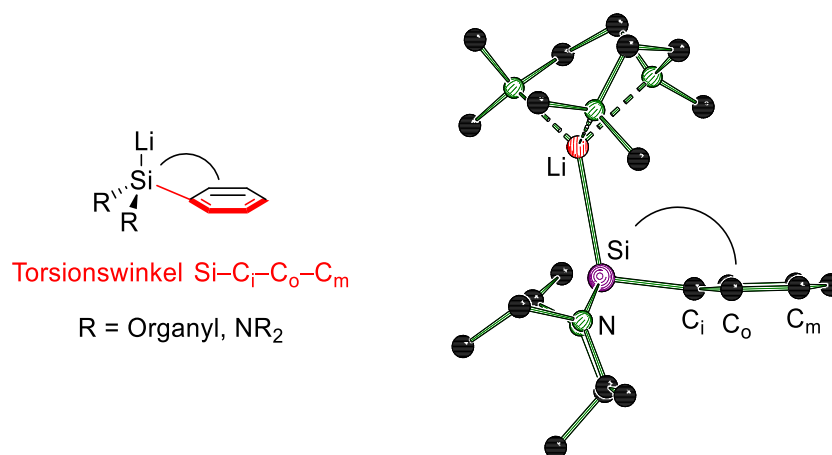


Abbildung 9: Abweichung des Torsionswinkel in Lithiosilanen schematisch (A) und anhand einer literaturbekannten Molekülstruktur eines Diaminolithiosilans nach STROHMANN *et al.*^[69]

Dieses Abknicken eines Phenylsubstituenten kann nicht nur in aminofunktionalisierten Silylanionen beobachtet werden, sondern auch in rein organylsubstituierten.^[70] Nichtsdestotrotz wird dieser Effekt durch das Vorhandensein von Aminogruppen signifikant verstärkt. Experimentelle und theoretische Untersuchungen von STROHMANN und DÄSCHLEIN aus dem eigenen Arbeitskreis haben eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen geliefert.^[69]

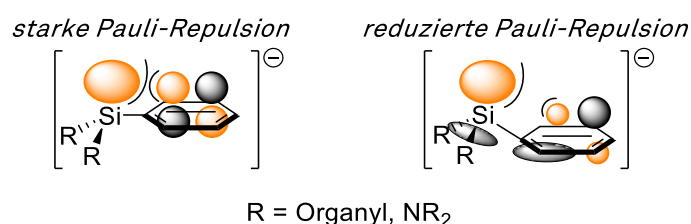
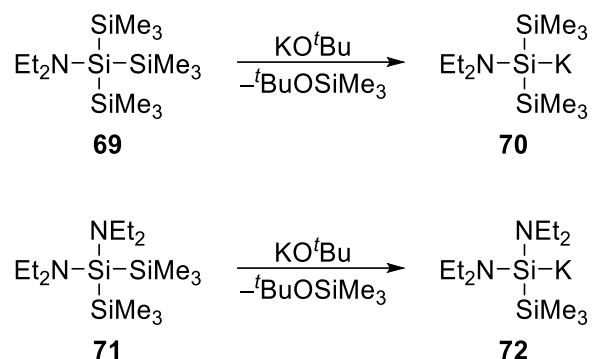


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Grenzorbitale eines hypothetischen planaren Systems (links) und eines abgelenkten Systems (rechts) nach STROHMANN und DÄSCHLEIN. Dargestellt sind das HOMO des Lithiosilans sowie das HOMO des Aromaten.^[69]

Das Abknicken lässt sich demnach als Konsequenz der Pauli-Repulsion zwischen dem HOMO (3s) des Lithiosilans und dem HOMO des Aromaten erklären. Durch das Abknicken des Aromaten und einer zusätzlichen Deformation des Grenzorbitals am Aromaten kann die Repulsion zwischen diesen besetzten Orbitalen minimiert werden. Dabei verkleinert sich der Orbitallappen oberhalb des Aromaten, welcher auf der gleichen Seite des HOMOs liegt und der Teil unterhalb wird vergrößert. Dies veranschaulicht auch den Einfluss der Aminosubstituenten auf das Abknicken aromatischer Gruppen. Durch die elektronegativen Substituenten wird – gemäß der BENT-Regel^[60,61] – der s-Charakter im HOMO erhöht, was die Pauli-Repulsion weiter verstärkt. Daher knicken diese Systeme stärker ab als rein organylsubstituierte Lithiosilane. Laut den Autoren ist dieses Phänomen auch in allen höheren Homologen der Gruppe 14 des Periodensystems zu beobachten.

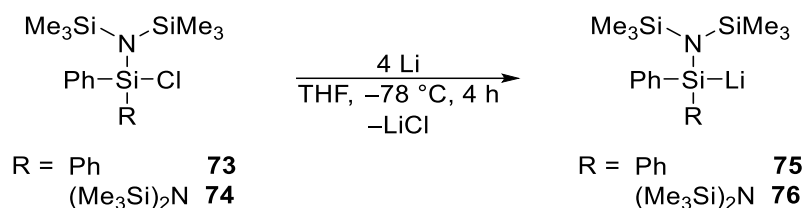
Während alle bisher vorgestellten aminofunktionalisierten Lithiosilane durch direkte Reduktion der entsprechenden Chlorsilane hergestellt wurden, zeigten ZIRNGAST *et al.* eine weitere Syntheseroute für derartige Verbindungen auf.^[71]



Schema 31: Synthese der aminofunktionalisierten Kaliumsilanide **70** und **72** durch nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung nach ZIRNGAST *et al.*^[71]

Durch nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung in den aminosubstituierten Oligosilanen **69** und **71** mit KO^tBu konnten die einfach und zweifach aminofunktionalisierten Kaliumsilanide **70** und **72** erhalten werden. Dies stellt das erste Beispiel für die Synthese eines aminofunktionalisierten Silylanions über die nukleophile Bindungsspaltung dar.

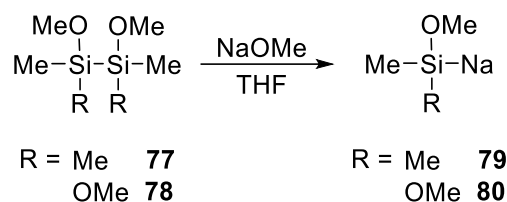
Ein weiteres interessantes Beispiel eines aminofunktionalisierten Lithiosilans stammt von POPOWSKI *et al.*^[72] Sie setzten die (disilylamino)-funktionalisierten Chlorsilane **73** und **74** in einer direkten Reduktion mit Lithium zu den entsprechenden Lithiosilanen **75** und **76** um. Anders als in den bisher vorgestellten Beispielen tragen die Stickstoffzentren jedoch keine organischen Reste, sondern weitere Silylgruppen.



Schema 32: Synthese der (disilylamino)-funktionalisierten Lithiosilane nach POPOWSKI *et al.*^[72]

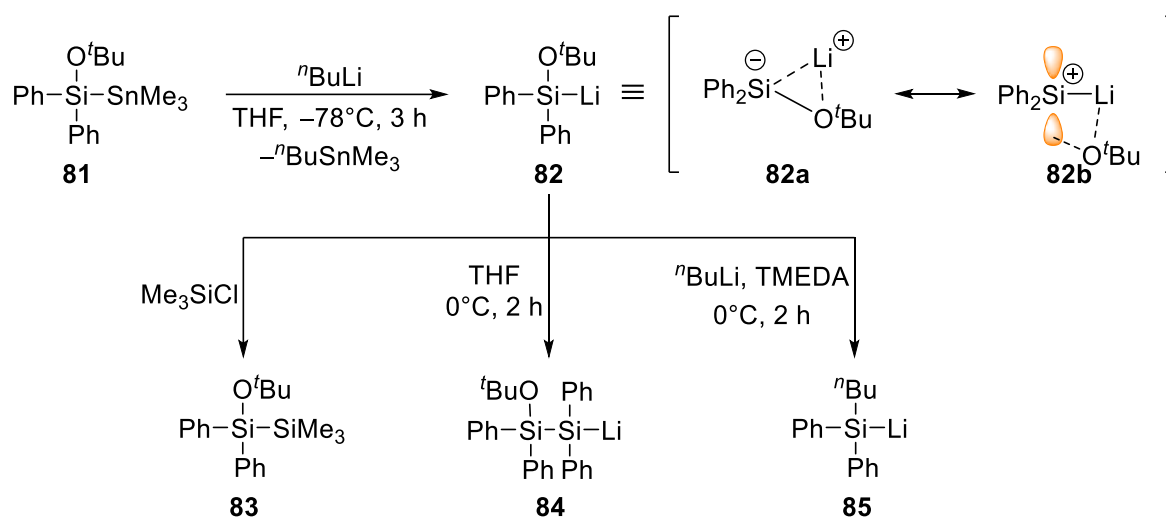
Neben den aminofunktionalisierten Silylanionen sind in der Literatur auch einige alkoxyfunktionalisierte Beispiele bekannt.

Das erste Beispiel eines alkoxyfunktionalisierten Silylanions stammt von WATANABE *et al.*^[73,74] aus dem Jahre 1977 und stellt vermutlich das erste überhaupt hergestellte funktionalisierte Silylanion dar.



Schema 33: Darstellung der alkoxyfunktionalisierten Natriumsilanide nach WATANABE *et al.*^[73,74]

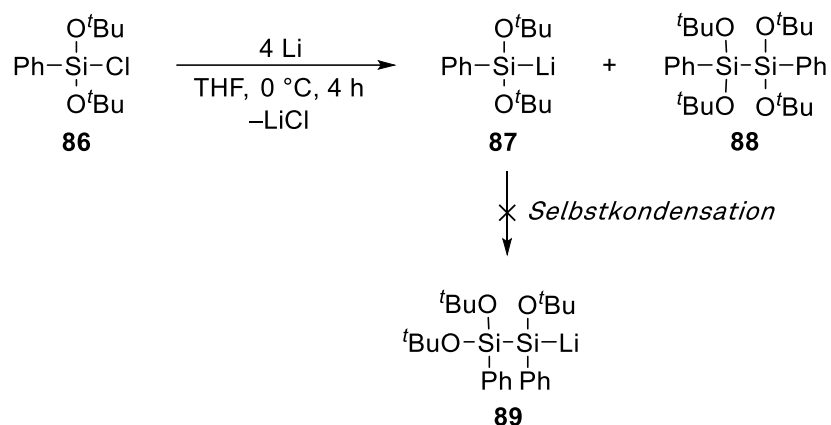
Interessant an dieser Arbeit ist, dass die Anionen **79** und **80** durch Si–Si-Bindungsspaltung der entsprechenden Disilane erzielt wurden. Das wohl bekannteste Beispiel alkoxyfunktionalisierter Lithiosilane stammt von TAMAŌ und KAWACHI aus dem Jahr 1995.^[64,65] Sie stellten durch einen Zinn-Lithium-Austausch aus dem Stannylsilan **81** das funktionalisierte Lithiosilan (^tButoxy)diphenylsilyllithium (**82**) her.



Schema 34: Synthese und Reaktivität des alkoxyfunktionalisierten Lithiosilans **82** nach TAMAŌ und KAWACHI.^[64]

In ihren Untersuchungen befassten sich die Autoren hauptsächlich mit der Reaktivität des Lithiosilans **82** und seinem silylenoiden Charakter. Die Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan führt gemäß den Erwartungen zum Disilan **83**. Interessant ist jedoch die Reaktivität des Lithiosilans **82** gegenüber Nucleophilen. Entgegen des herkömmlichen Verständnisses kann am anionischen Siliciumzentrum mit Nucleophilen wie ⁿBuLi die Alkoxygruppe substituiert werden. Außerdem konnten die Autoren bei Erwärmen der Reaktionslösung eine intermolekulare Substitution unter Bildung des Lithiosilans **84** beobachten. Die Verbindung zeigt somit nucleophilen Charakter gegenüber Chlorsilanen, aber auch elektrophilen Charakter gegenüber Nucleophilen. Eben dies bezeichnen die Autoren als amphiphile Reaktivität dieser Verbindungsklasse. Eine elektronische Erklärung liefert gemäß TAMAŌ und KAWACHI die Betrachtung der Resonanzstrukturen **82a** und **82b**. Während Resonanzstruktur **82a** die erwartete nucleophile Reaktivität über das anionische Siliciumzentrum widerspiegelt, erklärt Struktur **82b** den elektrophilen Charakter. Eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Lithium führt zu einem positiveren

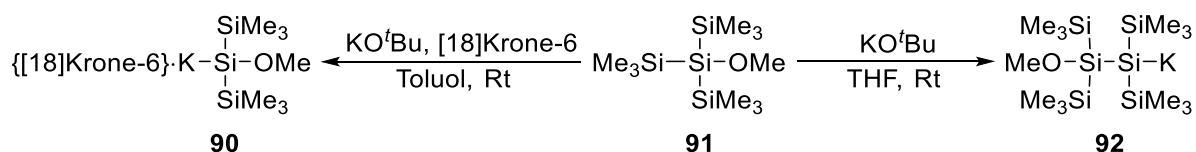
Siliciumzentrum, welches eher vermag mit Nucleophilen zu reagieren. Interessant ist ebenso, dass keine Bildung des Diphenylsilylens unter Eliminierung des Lithiumalkoholats beobachtet wurde. Darüberhinaus gelang KAWACHI und TAMAOKI ein Jahr später die Synthese eines zweifach funktionalisierten Lithiosilans **87**.^[75]



Schema 35: Darstellung des zweifach alkoxyfunktionalisierten Lithiosilans **87** nach KAWACHI und TAMAOKI.^[75]

Durch die direkte Reduktion des Dialkoxychlorsilans **86** mit Lithiummetall in THF konnten sie das Lithiosilan **87** herstellen. Dabei entstand in geringen Mengen von 11% das symmetrische Disilan **88**, welches scheinbar nicht wieder gespalten wurde. Interessanterweise konnte die intermolekulare Selbstkondensation, wie sie für Lithiosilan **82** beschrieben wurde, hier nicht beobachtet werden. Daraus schlossen die Autoren, dass das zweifach funktionalisierte Alkoxysilyllithium **87** deutlich weniger silylenoiden Charakter besitzt, als das einfach funktionalisierte **82**.

Wenige Jahre später stellten auch LIKHAR *et al.* ein alkoxyfunktionalisiertes Oligosilanid her.^[76] Im Gegensatz zu den Arbeiten von TAMAOKI nutzten sie die nukleophile Si-Si-Bindungsspaltung mittels KO^tBu.



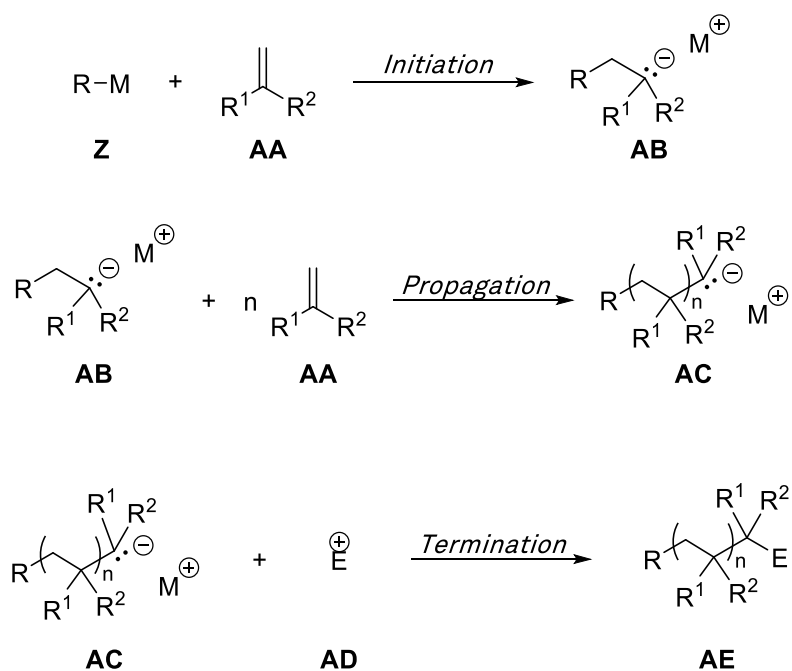
[18]Krone-6 = 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan

Schema 36: Darstellung von Oligosilaniden nach LIKHAR *et al.*^[76]

Die Autoren setzten das Oligosilan **91** mit KO^tBu unter verschiedenen Bedingungen um und konnten in Abhängigkeit dieser eine unterschiedliche Produktbildung beobachten. Während die Reaktion in Toluol unter Zusatz des stark koordinierenden Liganden [18]Krone-6 zur Bildung des alkoxyfunktionalisierten Kaliumsilanids **90** führt, kommt es in THF ohne Zusätze zu einer Selbstkondensation unter Bildung des Kaliumsilanids **92**.

2.5 Anionische Polymerisation von Olefinen

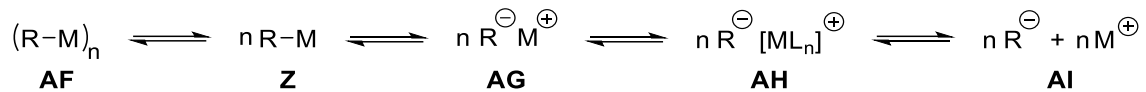
Nach der Definition der IUPAC ist eine anionische Polymerisation eine ionische Polymerisationsreaktion, in der die aktiven Zentren anionisch sind.^[77] Dabei fügen die Autoren der Definition hinzu, dass die Anionen vermögen frei, gepaart oder aggregiert vorzuliegen. Die anionische Polymerisation ist, wie die meisten Kettenreaktionen, charakterisiert durch drei Stufen: Initiation, Propagation und Termination.^[78] Diese sind in Schema 37 anhand der anionischen Polymerisation eines Olefins dargestellt.



R = Nukleophil
R¹, R² = Organyl

Schema 37: Schematische Darstellung der Initiation, Propagation und Termination einer anionischen Polymerisation eines Olefins.^[78]

Die *Initiation* erfolgt durch nukleophile Addition eines Initiator-moleküls **Z** an das erste Monomer **AA** unter Bildung des Anions **AB**. Auch wenn die Initiation in der anionischen Polymerisation ebenso über Elektronentransferreaktionen geschehen kann, wird aufgrund der Relevanz für diese Arbeit hier lediglich die nukleophile Addition beschrieben. Das Anion **AB** führt dann in der *Propagation* zu weiteren nukleophilen Additionen an *n* Monomereinheiten unter Bildung der Polymerkette **AC**. Die Termination erfolgt durch Reaktion mit einem Elektrophil **AD** unter Bildung der abgeschlossenen Polymerkette **AE**. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die wachsenden Polymerketten, da sie Carbanionen mit einem Metallkation als Gegenion sind, in verschiedenster Form vorliegen können. Analog zum Aggregationsverhalten von Lithiumalkylen in Lösung^[50–52], können auch die anionischen Polymerketten verschiedene Aggregationsformen annehmen (Schema 38).



Schema 38: Mögliche Formen der anionischen Polymerketten in Lösung.

Diese können sowohl als aggregierte Spezies des Typs **AF**, als auch in nicht-aggregierter Form **Z** vorliegen. Bei nicht-aggregierten anionischen Polymerenden sind außerdem die Formen **AG**, **AH** und **AI** zu beachten. Während es zur Ausbildung von Kontaktionenpaaren des Typs **AG** kommen kann, sind in Donorlösungsmitteln auch solvens-separierte Ionenpaare des Typs **AH** denkbar. Darüber hinaus können beide Ionen auch frei ohne jeglichen Kontakt zueinander vorliegen (**AI**). Im Folgenden sollen einige wichtige Aspekte der anionischen Polymerisation genauer beleuchtet werden.

Im Jahre 1956 berichtete SZWARC von der sogenannten „lebenden Polymerisation“.^[79] Diese unterscheidet sich von herkömmlichen Polymerisationsreaktionen durch das Ausbleiben von unkontrollierten Terminations- und Kettentransferreaktionen. Eine Terminationsreaktion ist jegliche Art chemischer Reaktion, in der eine propagierende Spezies (z. B. der Art **AC**) irreversibel in eine nicht-propagierende Spezies umgewandelt wird, ohne dabei eine neue propagierende Spezies zu bilden. Das Kettenwachstum endet somit an dieser Stelle. Im Gegensatz zu normalen Polymerisationen findet dieser Prozess in der lebenden anionischen Polymerisation nicht spontan statt, sondern lediglich durch gezielte Termination, beispielsweise durch Zusatz eines Elektrophils oder einer Brønsted-Säure. Dazu schreibt SZWARC:

» The difference between the normal termination process (...) and the killing process lies in the unavoidable character of the former reaction, whereas the latter takes place at the time chosen freely by the experimenter. «^[79]

Darüber hinaus generiert in einer lebenden Polymerisation jedes Initiator-molekül eine Polymerkette. Daraus folgt, dass idealerweise jede Polymerkette zum gleichen Zeitpunkt beginnt zu wachsen und die Propagation aller Ketten gleich schnell verläuft. Ist sämtliches vorhandenes Monomer verbraucht, so wachsen die Ketten nicht weiter, sie enthalten jedoch alle „lebende“ anionische Zentren als Kettenende. Diese anionischen Kettenenden können – so beschreibt es SZWARC – theoretisch für einen unbestimmten Zeitraum weiterhin existieren und durch Zugabe weiterer Moleküle des Monomers fortgesetzt werden. Dazu schreibt er:

» (...), if the supply of monomer is exhausted the growth is interrupted, although the living ends are potentially able to grow further if an additional amount of monomer is available. «^[79]

Einer der entscheidenden Faktoren für die Eigenschaften eines erhaltenen Polymers ist das Molekulargewicht. Besonders wünschenswert ist eine enge Molmassenverteilung, das heißt, dass im Idealfall alle Polymerketten die gleiche Länge und somit auch Molmasse

aufweisen.^[78] Dazu ist es erforderlich, dass die Initiation gleich schnell bzw. schneller abläuft als die Propagation. So haben alle Polymerketten die gleiche Zeit zum Wachsen und das eingesetzte Monomer wird gleichmäßig verbraucht. Dies unterstreicht die Notwendigkeit der adäquaten Initiatorwahl.

Für die anionische Polymerisation von Olefinen kann eine Reihe verschiedenster Initiatoren eingesetzt werden. Auch hier soll lediglich auf die Initiation durch nukleophile Addition eingegangen werden. Was somit alle Initiatoren gemeinsam haben, ist der stark nukleophile Charakter. Die mit Abstand am häufigsten verwendeten Initiatoren sind einfache Alkyllithium-Reagenzien wie *n*-Butyllithium oder *sec*-Butyllithium.^[78] Generell gilt für Alkyllithium-Initiatoren, dass die Reaktivität mit sinkendem Aggregationsgrad steigt und somit die Initiation schneller abläuft. Daher werden Reaktionen mit diesen Initiatoren häufig geringe Mengen Lewis-Basen zugesetzt oder die Temperatur erhöht.^[80] Darüber hinaus können auch funktionalisierte Initiatoren eingesetzt werden. Jede Polymerkette des so erhaltenen Polymers trägt schlussendlich eine funktionelle Gruppe, welche mit dem Initiator eingeführt wird. Dabei gilt allerdings zu beachten, dass die funktionelle Gruppe in Gegenwart von stark basischen und stark nukleophilen Reagenzien wie Lithiumalkylen oder anderen stabil sein muss. Daher werden funktionelle Gruppen im Initiator oft vor Einsatz durch Derivatisierung geschützt und im Anschluss wieder entschützt.^[78] Eine Auswahl funktionalisierter Initiatoren ist in Abbildung 11 dargestellt.

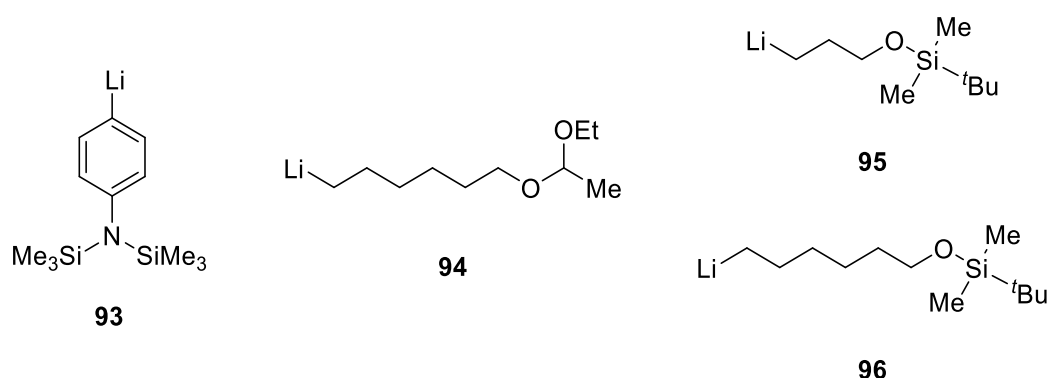
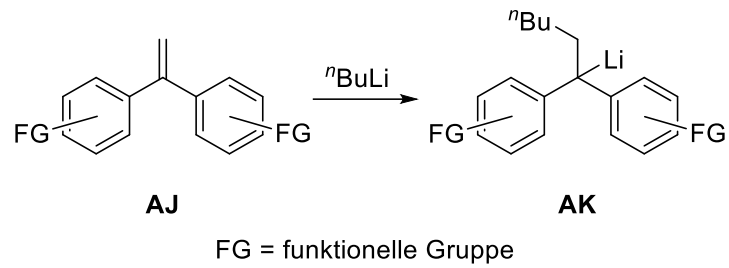


Abbildung 11: Auswahl funktionalisierter Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen, darunter 4-Bis(trimethylsilyl)aminophenyllithium (**93**), 6-Lithiohexylacetaldehydacetal (**94**), 3-(*t*-Butyldimethylsiloxy)propyllithium (**95**) und 6-(*t*-Butyldimethylsiloxy)hexyllithium (**96**).^[78,81]

Alle diese funktionalisierten Initiatoren haben gemein, dass vor einer nachträglichen Funktionalisierung stets eine Entschützung der funktionellen Gruppe erfolgen muss. Eine weitere gebräuchliche Klasse von Initiatoren basiert auf 1,1-Diphenylethen. Diese Initiatoren sind besonders geeignet für die Polymerisation von Styrol- und Dien-Monomeren, welche weniger stabile Carbanionen bilden.^[78,82]



Schema 39: Darstellung 1,1-Diphenylethen-basierter Initiatoren für die anionische Polymerisation.^[82]

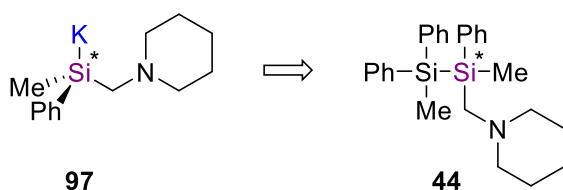
Durch Addition von Nukleophilen, wie *n*-Butyllithium an 1,1-Diphenylethen kann der Initiator **AK** hergestellt werden. Dies bietet darüber hinaus eine Möglichkeit den Initiator zu funktionalisieren, indem funktionelle Gruppen an den Phenylringen angebracht werden. Generell gilt bei der Wahl des Initiators zu beachten, dass eine zu hohe Reaktivität zu möglichen Nebenreaktionen führen kann, während eine zu geringe Reaktivität zu einer zu langsamen Initiation und damit einer breiten Molmassenverteilung führt.^[82]

3 Zielsetzung

Während die Darstellung und Verwendung von Lithiumalkylen in kommerziellem Maßstab seit vielen Jahrzehnten Alltag ist, zeigt die Chemie der homologen Silylanionen nach wie vor deutliches Entwicklungspotential. Es hat sich in vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten der letzten Jahrzehnte herausgestellt, dass sich das chemische Verhalten und die Eigenschaften von Silylanionen deutlich von denen der Carbanionen unterscheiden. Darunter zählt beispielsweise die Eigenschaft von hohen Inversionsbarrieren der metallierten Siliciumzentren, welche es ermöglichen enantiomerenangereicherte Silylanionen darzustellen, ohne einen Verlust der Stereoinformation am Siliciumzentrum zu unterlaufen. Im Folgenden werden die drei zentralen Fragestellungen, welche im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden sollen, kurz zusammengefasst.

Gibt es einen Einfluss des Metallkations auf die konfigurative Stabilität von chiralen Silylanionen?

Das primäre Ziel dieser Arbeit ist die **Darstellung eines enantiomerenreinen Kaliumsilanids** zur Untersuchung des Metalleinflusses auf die Inversion von Silylanionen.



97

44

Synthetischer Zugang?

Einfluss des Kations auf die Inversion?

Inversionsmechanismus?

Abbildung 12: Zentrale Fragestellungen zu den geplanten Untersuchungen zum Metalleinfluss auf die konfigurative Stabilität von Silylanionen.

Sämtliche **experimentelle Untersuchungen zur konfigurativen Stabilität**, die bis heute in der Literatur zu finden sind, beschränken sich auf Lithium als Gegenion. Es ist jedoch zu erwarten, dass die Natur des Kations einen entscheidenden Einfluss auf die Inversionsbarriere von Silylanionen ausübt. Um diese Untersuchungen zu ermöglichen, soll ein Zugang zu einem enantiomerenreinen Silylanion geschaffen werden, welches ein schweres Alkalimetall als Gegenion beinhaltet. Als geeignetes

Gegenion erscheint dabei Kalium, da es in vielen kommerziell erhältlichen Reagenzien verfügbar ist. Ausgehend von dem enantiomerenreinen Kaliumsilanid sollen anschließend Untersuchungen zur konfigurativen Stabilität dieser Verbindungsklasse durchgeführt werden. Dabei stehen vor allem **äußere Faktoren** wie die Temperatur, Konzentration oder koordinierende Additive für das Kation im Fokus. Quantenchemische Berechnungen zur Inversionsbarriere sollen dabei ergänzend eingesetzt werden, um Informationen über den **Einfluss der Substituenten am Siliciumzentrum** zu erhalten. Dazu ist ein geeignetes Modellsystem zu entwickeln, welches unter Berücksichtigung des Inversionsmechanismus verlässliche Werte für die Inversionsbarrieren liefert. Im Fokus dieser Untersuchungen steht vor allem die Variation der Substituenteneigenschaften zur

Stabilisierung oder Destabilisierung der negativen Ladung und dem damit einhergehenden Einfluss auf die Inversion.

Können Aminosubstituenten für die universelle Funktionalisierung von Silylanionen verwendet werden und gibt es Einflüsse auf die Strukturbildung?

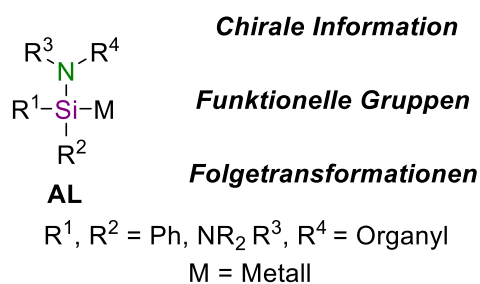
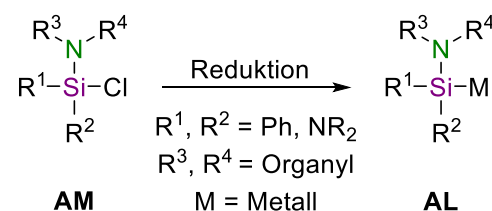


Abbildung 13: Funktionalisierung von Silylanionen über Aminosubstituenten.

Vor dem Hintergrund des heutzutage hohen Bedarfs an funktionalisierten Molekülen und Vorläufern für organische Synthesen, neuartige Materialien oder Oberflächen und vielen weiteren Anwendungen, soll im Rahmen dieser Arbeit ein **universell einsetzbarer Zugang zu funktionalisierten Silylanionen** ausgebaut werden. Silylanionen werden in der präparativen organischen Chemie häufig als nukleophile Silylierungsreagenzien eingesetzt, wie beispielsweise das aminofunktionalisierte TMAO-Reagenz. Eine Funktionalisierung dieser nukleophilen Reagenzien sollte somit einen **Zugang zu Folgereaktionen** bieten bzw. die Möglichkeit schaffen weitere reaktive Gruppen in die Zielmoleküle einzubauen. Dazu zählen vor allem der **Einbau von chiraler Information** über den Aminosubstituenten sowie der **Einbau anderer reaktiver Gruppen**. Die Möglichkeit zum Einbau funktioneller Gruppen und vor allem die Reaktivität der Si–N-Bindungen selbst ermöglichen dabei eine reichhaltige Folgechemie. Die Darstellung der



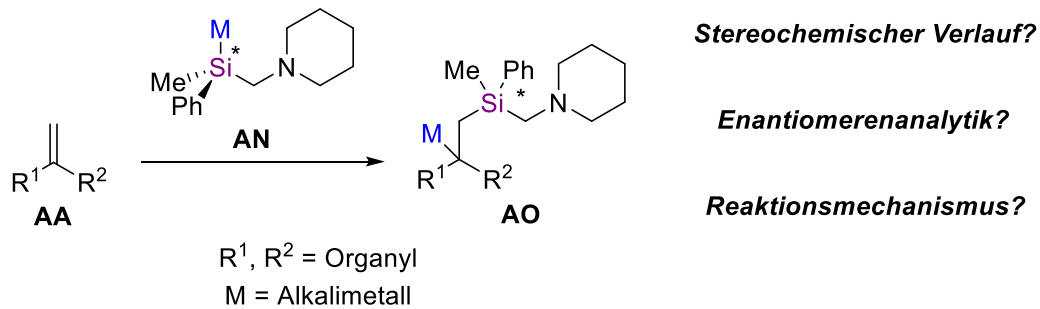
Schema 40: Geplante Darstellung aminofunktionalisierter Silylanionen.

funktionalisierten Silylanionen soll vorrangig über die direkte Reduktion der entsprechend funktionalisierten Chlorsilanvorstufen erfolgen, woraus sich zunächst die Notwendigkeit ergibt den **synthetischen Zugang zur gezielten Darstellung von aminofunktionalisierten Chlorsilanen** des Typs **AM**, welcher erstmals systematisch durch WANNAGAT erschlossen wurde, zu erweitern. Kristallographische Untersuchungen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen zu den aminofunktionalisierten Lithiosilanen sollen dann genutzt werden um Informationen über die **Strukturbildung und die Reaktivität der aminofunktionalisierten Silylanionen** zu erhalten.

Nach welchem Mechanismus verläuft die Addition von metallorganischen Reagenzien an die C–C-Doppelbindung von Olefinen und kann diese Reaktivität zur Anwendung in Polymerisationsreaktionen genutzt werden?

Die Reaktivität verschiedenster metallorganischer Reagenzien gegenüber Olefinen wird seit vielen Jahren für Carbometallierungen, Aminometallierungen oder Silylierungen von C–C-Doppelbindungen sowie für die Initiation anionischer Polymerisationsreaktionen

genutzt. Der Zugang zu enantiomerenreinen Silylanionen soll dazu genutzt werden die Additionsreaktion von metallorganischen Reagenzien an Olefine mit Hilfe einer **stereochemischen Sonde** zu untersuchen. Die stereochemische Information am nukleophilen Siliciumzentrum soll dabei verwendet werden, um **Informationen über den Reaktionsmechanismus** zu erlangen.



Schema 41: Zentrale Fragestellungen zu den Untersuchungen der Addition von metallorganischen Reagenzien an Olefine mit enantiomerenreinen Silylanionen **AN** als stereochemische Sonde.

Zur Untersuchung dieser Reaktivität können vor allem NMR-Untersuchungen sowie Einkristallröntgenstrukturanalysen von reaktiven Intermediaten herangezogen werden. Sofern die Reaktivität von Silylanionen gegenüber Olefinen eine Addition ermöglicht, soll dies genutzt werden um mit Hilfe der im vorigen Teil dargestellten aminofunktionalisierten Silylanionen **Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen** darzustellen.

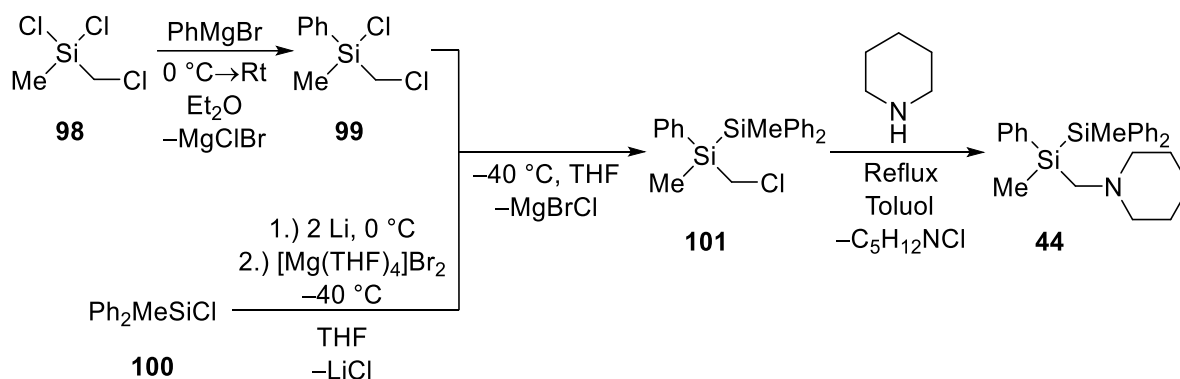
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Darstellung eines enantiomerenangereicherten Kalium-silanids

Die Übersicht zu literaturbekannten Arbeiten über enantiomerenreine Alkalimetallsilanide (vgl. Kapitel 2.2) beschränken sich stets auf Lithiosilane. Da es jedoch naheliegend scheint, dass die Natur des Metallkations einen erheblichen Einfluss auf eine der wichtigsten Eigenschaften chiraler Silylanionen – die konfigurative Stabilität – hat, soll im ersten Teil dieser Arbeit die Darstellung des ersten hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids beschrieben werden. Im Anschluss werden die so ermöglichten Untersuchungen zum Racemisierungsmechanismus dieser Verbindungsklasse vorgestellt.

4.1.1 Darstellung der zentralen Eduktsysteme

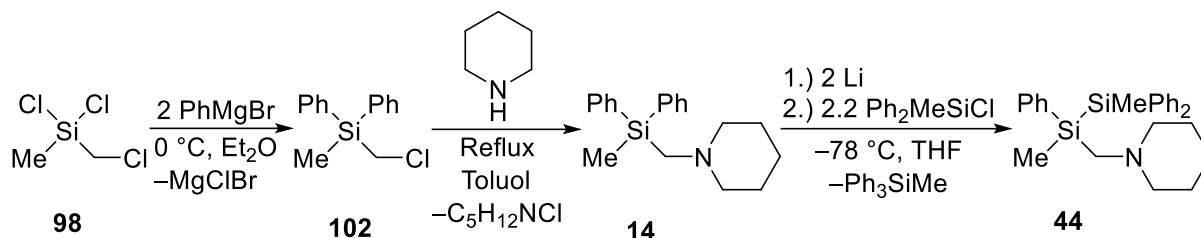
Die Darstellung des ersten zentralen Eduktdisilans **44** kann über zwei Syntheserouten, mit je drei Stufen, erfolgen. Die erste Synthesemöglichkeit (vgl. Schema 42) geht von kommerziell erhältlichem (Chlormethyl)dichlormethylsilan (**98**) aus, welches mit einem Phenyl-Grignard zum chiralen Chlorsilan **99** umgesetzt wird. In einer separaten Reaktion wird ebenfalls kommerziell erhältlichem Chlormethyldiphenylsilan (**100**) zum entsprechenden Lithiosilan reduziert und anschließend in einer Salzmetathesereaktion mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ zum analogen Silyl-Grignard umgesetzt.



Schema 42: Darstellung des zentralen Disilans **44** in einer dreistufigen Synthese nach AUER.^[41]

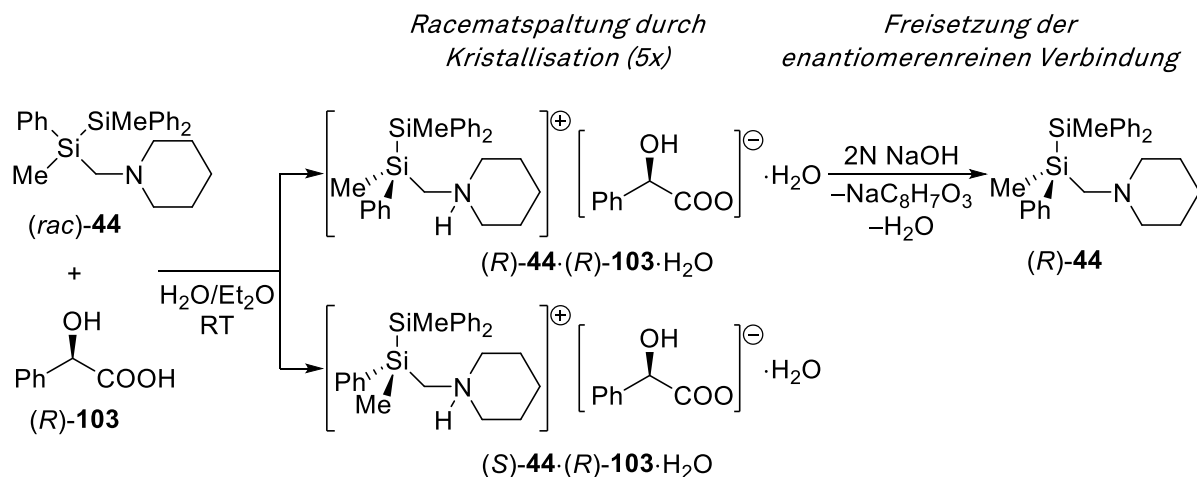
Dieser Silyl-Grignard wird anschließend *in situ* mit dem zuvor dargestellten Chlorsilan **99** zum Disilan **101** umgesetzt. Die Salzmetathese mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ ist zwingend erforderlich, da sonst die Substitution am Silicium mit einer Substitution an der (Chlormethyl)gruppe konkurriert und ein Produktgemisch erhalten wird. Das (Chlormethyl)disilan **101** wird dann in einer Aminierungsreaktion mit einem Überschuss Piperidin in Toluol zum Rückfluss erhitzt, was das gewünschte Disilan **44** liefert. So konnte im Rahmen dieser Arbeit das Disilan **44** in einer Gesamtausbeute von 45% dargestellt werden.

Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung von Disilan **44** bietet die Verwendung von (Chlormethyl)dichlormethylsilan (**98**), welches mit zwei Äquivalenten Grignardreagenz zum (Chlormethyl)silan **102** umgesetzt wird.



Schema 43: Darstellung des zentralen Eduktdisilans **44** über eine reduktive Si-C-Spaltung des (Aminomethyl)silans **14** nach AUER.^[41]

Eine nachfolgende Aminierung des (Chlormethyl)henkels mit Piperidin liefert das (Aminomethyl)silan **14**. Eine reduktive Si-C-Bindungsspaltung gefolgt von einer anschließenden Reaktion mit Chlormethyldiphenylsilan liefert das Disilan **44**. Die Trennung der Enantiomere von **44** kann über eine Derivatisierung in diastereomere Salze unter Einsatz von (*R*)-Mandelsäure erfolgen (vgl. Schema 44).

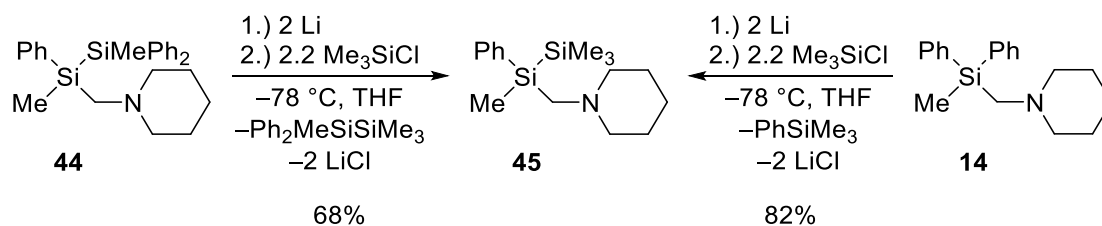


Schema 44: Racematspaltung von Disilan **44** über die Derivatisierung zu den diastereomeren Salzen (*R*)-**44**·(*R*)-**103**·H₂O und (*S*)-**44**·(*R*)-**103**·H₂O mit (*R*)-Mandelsäure (**103**) und anschließender diastereoselektiver Kristallisation nach AUER.^[41]

Dazu wird das Disilan (*rac*)-**44** mit (*R*)-Mandelsäure (**103**) unter nicht inerten Bedingungen in Diethylether umgesetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhält man das *like*-Diastereomer in einkristalliner Form, während das *unlike*-Diastereomer als viskoses Öl zurückbleibt. Die Trennung der Diastereomere erfolgt dann durch Abtrennung der Kristalle vom verbleibenden Öl. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Durchführung der Racematspaltung zwingend unter nicht inerten Bedingungen (nicht getrockneter Diethylether) erfolgen muss, da ein Äquivalent Wasser in die Kristallstruktur von (*R*)-**44**·(*R*)-**103**·H₂O eingebaut ist und diese durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stützt. Nach einem Kristallisationsschritt und Freisetzen

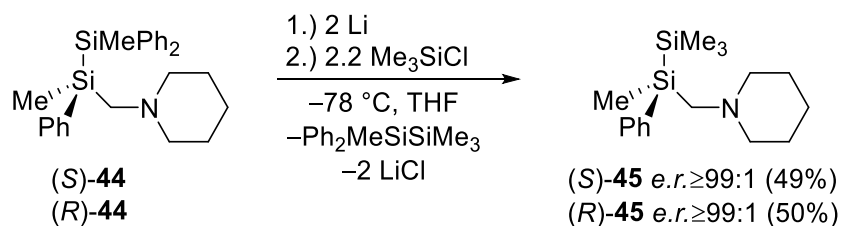
des enantiomerenangereicherten Disilans mit NaOH erhält man einen *e.r.*-Wert von 86:14. Durch fünfmaliges Wiederholen dieses Prozesses gelangt man schlussendlich zu dem enantiomerenreinen Disilan **44** mit einem *e.r.*-Wert von $\geq 99:1$.

Das zweite Eduktdisilan **45**, welches für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt, kann ebenfalls über zwei Syntheserouten dargestellt werden. Zum einen kann dazu das zuvor vorgestellte Disilan **44** reduktiv mit Lithiummetall gespalten und anschließend mit Me_3SiCl umgesetzt werden.



Schema 45: Darstellung des zentralen Eduktdisilans 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilans (**45**).

Eine alternative Möglichkeit bietet die reduktive Spaltung der Si–C-Bindung in Silan **14** und eine anschließende Umsetzung mit Me_3SiCl . Mittels dieser Darstellungsmethoden konnte das Disilan **45** mit einer Gesamtausbeute von 68% bzw. 82% erhalten werden. Zu beachten gilt jedoch, dass die Synthese über die reduktive Si–C-Spaltung von Silan **14** stets zu dem racemischen Disilan **45** führt und nicht zur Darstellung einer enantiomerenreinen Form genutzt werden kann. Um das Disilan **45** in enantiomerenreiner Form zu erhalten, kann lediglich die reduktive Disilanspaltung des enantiomerenreinen Disilans **44** genutzt werden.

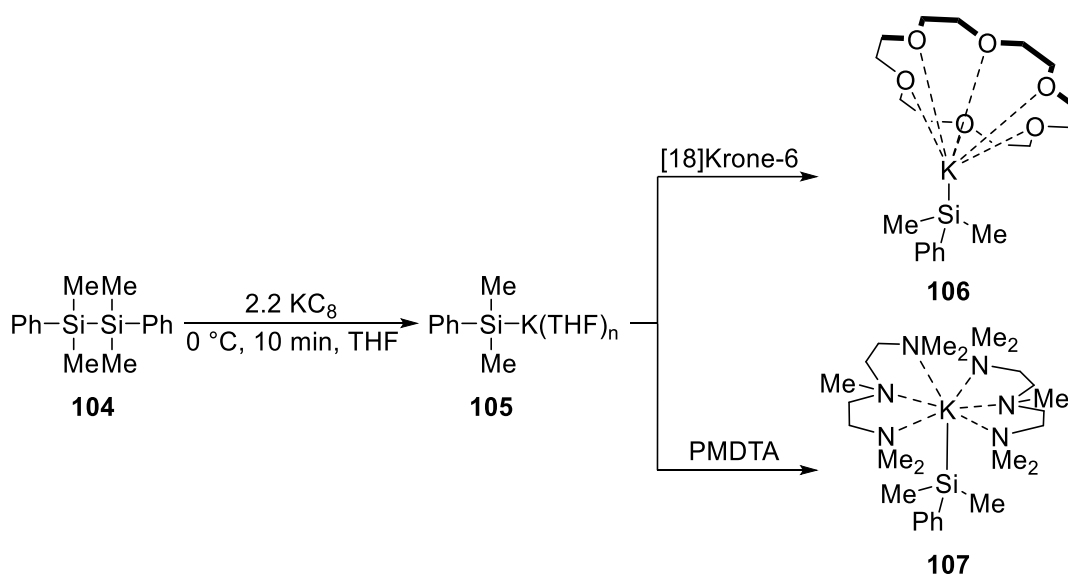


Schema 46: Darstellung des enantiomerenreinen Eduktdisilans **45** über die reduktive Disilanspaltung von **44**.

Hier gilt es stets zu beachten, dass die Temperatur während der Reduktion $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet, um eine Racemisierung des *in situ* gebildeten Lithiosilans zu vermeiden. Auf diese Weise konnte das Disilan (*S*)-**45** mit einer Gesamtausbeute von 49% und das Disilan (*R*)-**45** mit 50% dargestellt werden. Beide wurden im Enantiomerenverhältnis von $e.r. \geq 99:1$ erhalten.

4.1.2 Reduktive Si–Si-Bindungsspaltung durch KC_8

Die reduktive Si–Si-Bindungsspaltung mit Lithiummetall ist mitunter eine der gängigsten Methoden zur Darstellung von Lithiosilanen. Während die Redoxpotentiale von Lithiummetall (-3.04 V gg. SHE)^[27] und Kaliummetall (-2.92 V gg. SHE)^[27] relativ ähnlich sind, ist es jedoch keine gängige Praxis Kaliummetall direkt als Reduktionsmittel einzusetzen. Vielmehr wird zur Reduktion häufig Kaliumgraphit (KC_8) verwendet. Eine reduktive Spaltung von Si–Si-Bindungen und sogar die direkte Reduktion von Chlorsilanen mit KC_8 ist in THF möglich, wie bereits zuvor beschrieben (vgl. Kapitel 2.1.2). Um das synthetische Potential von KC_8 zur Darstellung von Kaliumsilaniden zu nutzen, wurde das symmetrische Disilan **104** durch reduktive Si–Si-Bindungsspaltung zum Kaliumsilanid **105** umgesetzt.



Schema 47: Darstellung der Kaliumsilanid-Addukte **106** und **107** durch reduktive Si–Si-Bindungsspaltung mit KC_8 .

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die reduktive Spaltung einer Si–Si-Bindung in wenigen Minuten unter milden Bedingungen vollständig abläuft. Die Spaltung mit Lithiummetall hingegen braucht mehrere Stunden, bedingt durch die begrenzte Oberfläche, an der die Reduktion stattfindet. Diese schnelle Reaktion mit KC_8 ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber der reduktiven Spaltung mit elementaren Alkalimetallen. Durch Zugabe der Liganden $[18]Krone-6$ bzw. PMDTA zur jeweiligen Lösung des Kaliumsilanids konnten die beiden Addukte **106** und **107** dargestellt werden. Silylkaliumaddukt **106** kristallisiert aus THF als gelbe Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein monomeres Kaliumsilanid, in dem das Kaliumzentrum durch das Siliciumzentrum sowie die sechs Sauerstoffzentren des Kronenethers koordiniert wird (vgl. Abbildung 14).

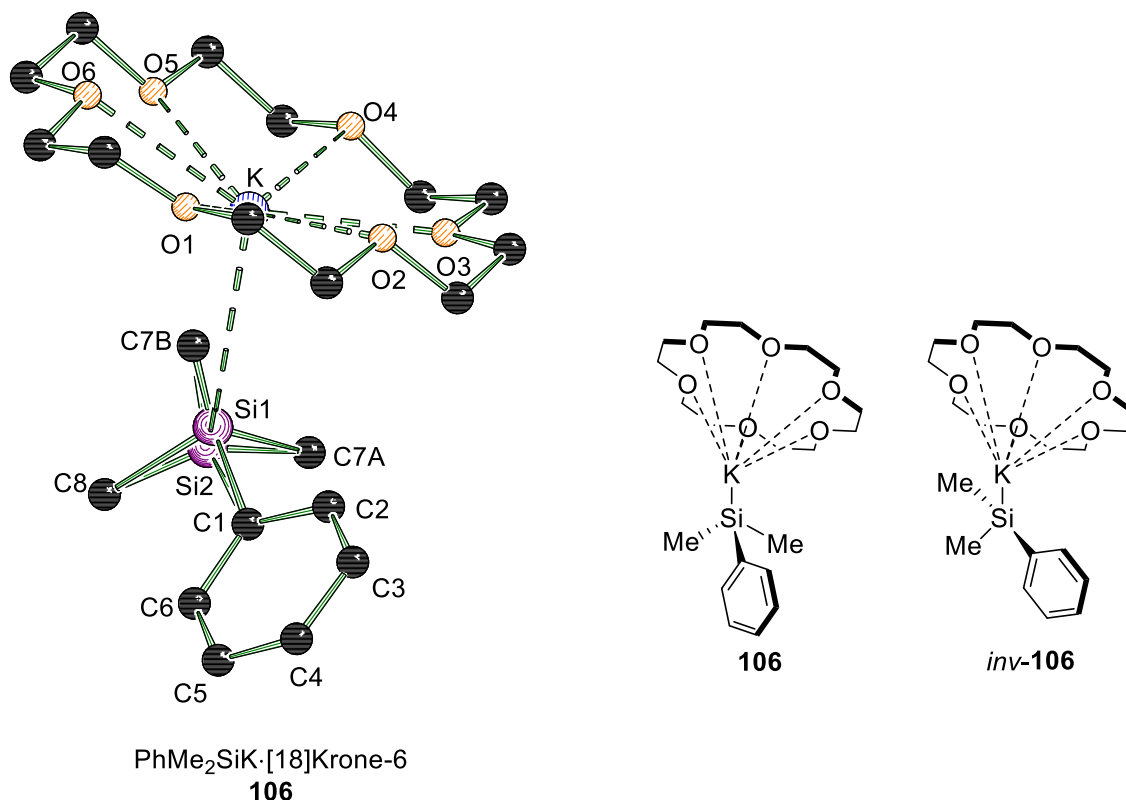


Abbildung 14: Molekülstruktur von Kaliumsilanid **106** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–C1 1.943(6), Si2–C1 1.894(11), Si1–C7A 1.949(7), Si2–C7B 1.542(9), Si1–C8 2.001(6), Si2–C8 1.748(10), Si1–K 3.573(4), Si2–K 3.913(6), C7B–K 2.515(6), K–O1 2.8262(17), K–O2 3.0783(18), K–O3 2.7950(17), K–O4 2.8998(16), K–O5 2.8388(16), K–O6 2.9274(18), C1–Si1–C8 98.2(2), C1–Si1–C7A 98.7(3), C8–Si1–C7A 98.4(2), C1–Si2–C8 109.9(5), C1–Si2–C7B 109.1(5), C8–Si2–C7B 112.0(7), Si1–C1–C2–C3 169.4(2), Si2–C1–C2–C3 176.7(4).

Die Molekülstruktur von **106** zeigt im Festkörper eine Besetzungsfehlordnung. Dabei kann neben dem Kaliumsilanid **106** ebenso das invertierte Silanid *inv*-**106** beobachtet werden, in dem das Kaliumzentrum mit einer Methylgruppe wechselwirkt. Derartige Strukturen wurden bereits von SCHUHKNECHT *et al.* in Alkalimetallsilaniden der schweren Alkalimetalle beobachtet.^[83] Das Besetzungsverhältnis der Isomere von **106** liegt bei 65:35 (**106**:*inv*-**106**). Aufgrund dieser Fehlordnung soll auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet werden. Die Fähigkeit von Kaliumsilaniden invertierte Strukturen zu bilden, in denen das Metallzentrum mit den Substituenten des Silanids wechselwirkt werden in späteren Ausführungen zu den quantenchemischen Berechnungen der Inversionsbarrieren und des Racemismusmechanismus relevant. Eine weitere Diskussion dieser Beobachtung und möglicher Konsequenzen für die Racemisierung von Silylanionen findet sich daher in Kapitel 4.2.

Das Kaliumsilanid-PMDTA-Addukt **107** kristallisiert aus Diethylether als gelbe Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des Addukts **107** (vgl. Abbildung 15). Aus Platzgründen und aufgrund gleicher Konnektivität ist nur eines der Kaliumsilanide dargestellt.

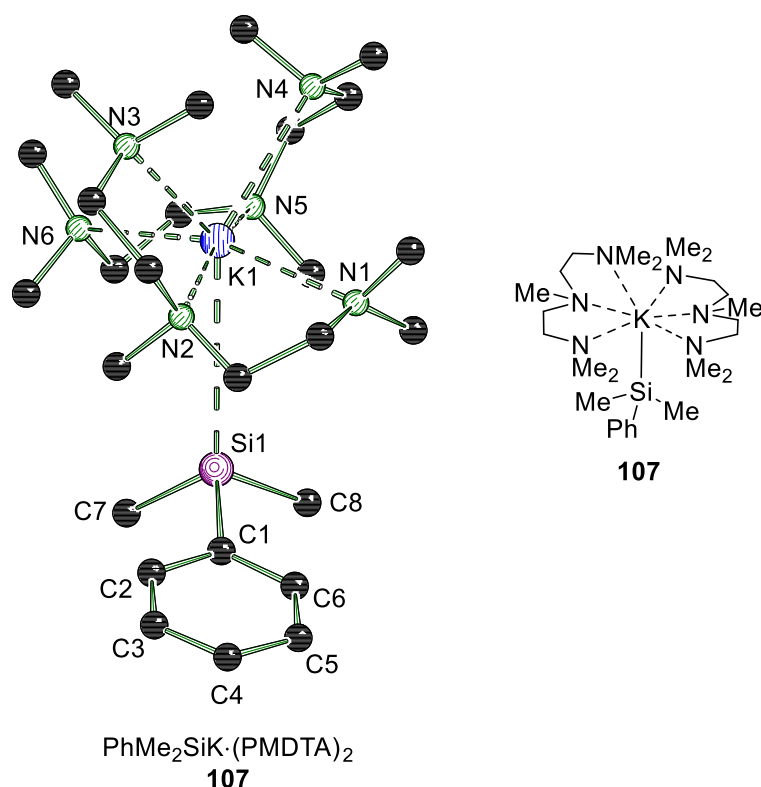


Abbildung 15: Molekülstruktur von Kaliumsilanid **107** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt. Aus Platzgründen und aufgrund gleicher Konnektivität ist nur eines der Kaliumsilanide dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–K1 3.9187(18), Si2–K2 3.8799(18), Si1–C8 1.925(4), Si1–C1 1.913(4), Si1–C7 1.932(4), Si2–C33 1.921(4), Si2–C27 1.916(4), Si2–C34 1.931(4), K1–N1 2.956(3), K1–N2 2.921(3), K1–N3 3.081(3), K1–N4 3.079(3), K1–N5 2.982(3), K1–N6 2.963(3), K2–N7 3.041(3), K2–N8 2.912(3), K2–N9 3.007(4), K2–N10 3.005(4), K2–N11 2.974(4), K2–N12 3.100(3), C1–Si1 100.33(17), C1–Si1–C7 99.24(17), C7–Si1–C8 100.2(2), C27–Si2–C33 100.0(2), C27–Si2–C34 99.64(18), C33–Si2–C34 99.4(2), Si1–C1–C6–C5 172.2(3), Si2–C27–C28–C29 175.8(3).

Bei der Strukturverfeinerung von **107** zeigte sich eine hohe Restelektronendichte entlang des Si–K-Kontakts, welche die gleiche Beobachtung wie im zuvor dargestellten Kaliumsilanid **106** bereits andeutet. Scheinbar ist es möglich, dass auch **107** in invertierter Form vorliegt, jedoch ist die Besetzungsfehlordnung im Festkörper deutlich weniger stark ausgeprägt. Hinzu kommt, dass Fehlordnungen der PMDTA-Donoren eine Verfeinerung der Besetzungsfehlordnung erschweren. Daher ist die Molekülstruktur von **107** ohne diese Besetzungsfehlordnung verfeinert.

Das Kaliumzentrum wird durch insgesamt sieben Donoren koordiniert, wovon sechs Stickstoffdonoren aus zwei PMDTA-Molekülen sind sowie das Siliciumzentrum des Silanids. Die Si–K-Abstände sind mit 3.9187(18) Å und 3.8799(18) Å nochmals länger als im zuvor gezeigten Beispiel des Kronenetheraddukts **106** und damit auch deutlich länger als in anderen literaturbekannten Beispielen.^[83–87] Die wichtigsten Informationen zur Strukturbestimmung und -verfeinerung sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

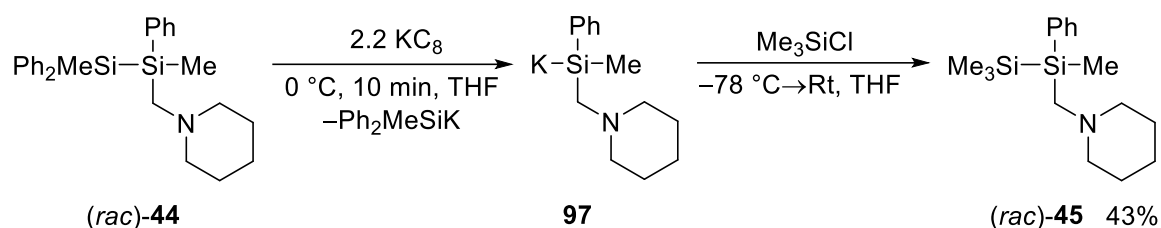
Tabelle 3: Strukturverfeinerung und kristallographische Daten für die Kaliumsilanide **106** und **107**.

Verbindung	106	107
Empirische Formel	C ₂₀ H ₃₅ KO ₆ Si	C ₂₆ H ₅₇ KN ₆ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	438.67	520.96
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	13.978(4)	11.516(4)
b [Å]	8.6985(19)	15.637(5)
c [Å]	20.489(5)	36.787(18)
α [°]	90	90
β [°]	109.840(9)	98.409(18)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2343.4(10)	6553(5)
Formeleinheiten pro Zelle	1	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.243	1.056
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.308	0.221
F(000)	944.0	2304.0
Kristallgröße [mm ³]	0.26 × 0.249 × 0.17	0.514 × 0.401 × 0.158
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.226 – 61.174	3.9 – 54.678
Indexbereiche	-20 ≤ h ≤ 19, -12 ≤ k ≤ 12, -29 ≤ l ≤ 29	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 20, -44 ≤ l ≤ 47
Gemessene Reflexe	41776	105879
Unabhängige Reflexe	7180 [<i>R</i> _{int} = 0.0533]	14743 [<i>R</i> _{int} = 0.0761]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	7180/0/269	14743/0/716
Goodness-of-fit an F ²	1.060	1.085
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0554, <i>wR</i> ₂ = 0.1559	<i>R</i> ₁ = 0.0979, <i>wR</i> ₂ = 0.2448
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0876, <i>wR</i> ₂ = 0.1731	<i>R</i> ₁ = 0.1219, <i>wR</i> ₂ = 0.2609
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.10 / -0.39	3.12 / -0.37

Die Reduktion des Disilans innerhalb weniger Minuten sowie die Möglichkeit zum anschließenden Austausch der Donoren für das Kaliumkation zeigen das hohe synthetische Potential der reduktiven Si–Si-Bindungsspaltung mit KC_8 . Dieses soll im Folgenden dazu genutzt werden um funktionalisierte Disilane zu spalten und so Untersuchungen an einem enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid ermöglichen.

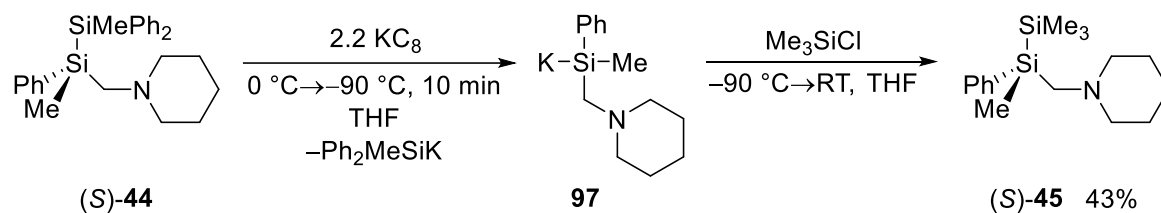
4.1.3 Reduktive Spaltung des chiralen 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilans mit KC_8

Sämtliche bisherige Untersuchungen an enantiomerenangereicherten Silylanionen beschränken sich ausschließlich auf Lithiosilane (vgl. Kapitel 2.2). Es sind keine experimentellen Untersuchungen bzw. synthetischen Zugänge zu enantiomerenangereicherten Silaniden mit anderen Alkalimetallkationen bekannt. Unter Verwendung des starken Reduktionsmittels KC_8 soll zunächst untersucht werden, ob eine Spaltung des chiralen Disilans (*rac*)-**44** möglich ist.



Schema 48: Darstellung des chiralen Kaliumsilanids **97** durch reduktive Si–Si-Bindungsspaltung mit KC_8 und Abfangreaktion zum Disilan **45**.

Auf Zugabe des Disilans (*rac*)-**44** färbte sich die bronzefarbene KC_8 -Suspension in THF umgehend tiefgrün, was auf die Bildung eines Radikalanions bzw. eines Silanids hindeutet. Um die Produktzusammensetzung des Reaktionsgemisches zu untersuchen, wurde die Reaktion nach 10 min durch Zugabe von Chlortrimethylsilan gestoppt. So war es möglich das Disilan (*rac*)-**45** als Abfangprodukt in einer Ausbeute von 43% zu isolieren. Die Enantiomerenanalytik erfolgte nach einer Vorschrift von AUER.^[41,46] Die Methylgruppe des stereogenen Siliciumzentrums zeigt eine Aufspaltung im 1H -NMR-Spektrum in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure (**103**). Das Enantiomerenverhältnis konnte so gemäß den Erwartungen auf *e.r.* = 50:50 bestimmt werden (vgl. Abbildung 16). Dieses Experiment zeigt, dass eine reduktive Spaltung des chiralen Disilans **44** gemäß den Reaktionsbedingungen nach FÜRSTNER^[29] möglich ist. Weitere Testreaktionen haben außerdem gezeigt, dass eine Spaltung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich langsamer bzw. unvollständig abläuft. Dies stellt vor allem insofern ein Problem dar, als dass eine Racemisierung des Kaliumsilanids bei höheren Temperaturen wahrscheinlicher ist. Die Möglichkeit zur Darstellung eines enantiomerenreinen Kaliumsilanids über die reduktive Disilanspaltung mit KC_8 , wurde durch Umsetzung des enantiomerenreinen Disilans (*S*)-**44** mit KC_8 in THF überprüft (vgl. Schema 49).



Schema 49: Reduktive Spaltung des enantiomerenreinen Disilans (*S*)-**44** mit KC_8 und anschließender Reaktion mit Me_3SiCl zum hoch angereicherten Disilan (*S*)-**45**.

Um eine Racemisierung zu verhindern, wurde das Disilan (*S*)-**44** bei 0 °C zu einer KC_8 -Suspension in THF gegeben und die Reaktionsmischung nach vollständiger Zugabe unmittelbar auf -90 °C gekühlt. Nach Zugabe von Chlortrimethylsilan konnte so Disilan (*S*)-**45** mit einer Ausbeute von 43% isoliert werden. Das Enantiomerenverhältnis des Abfangsproduktes **45** wurde anschließend mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. In Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure (**103**) konnte das Enantiomerenverhältnis auf *e.r.* = 98:2 bestimmt werden.

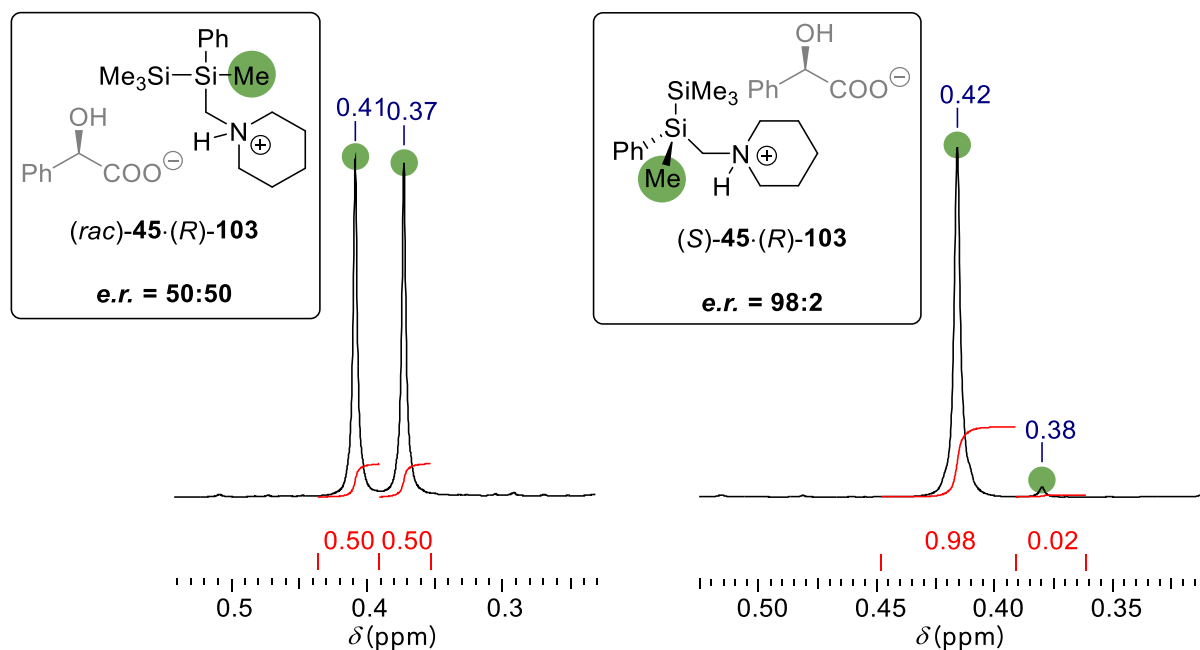


Abbildung 16: Bestimmung des *e.r.*-Werts des racemischen (links) und des enantiomerenangereicherten (rechts) Disilans **45** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure.

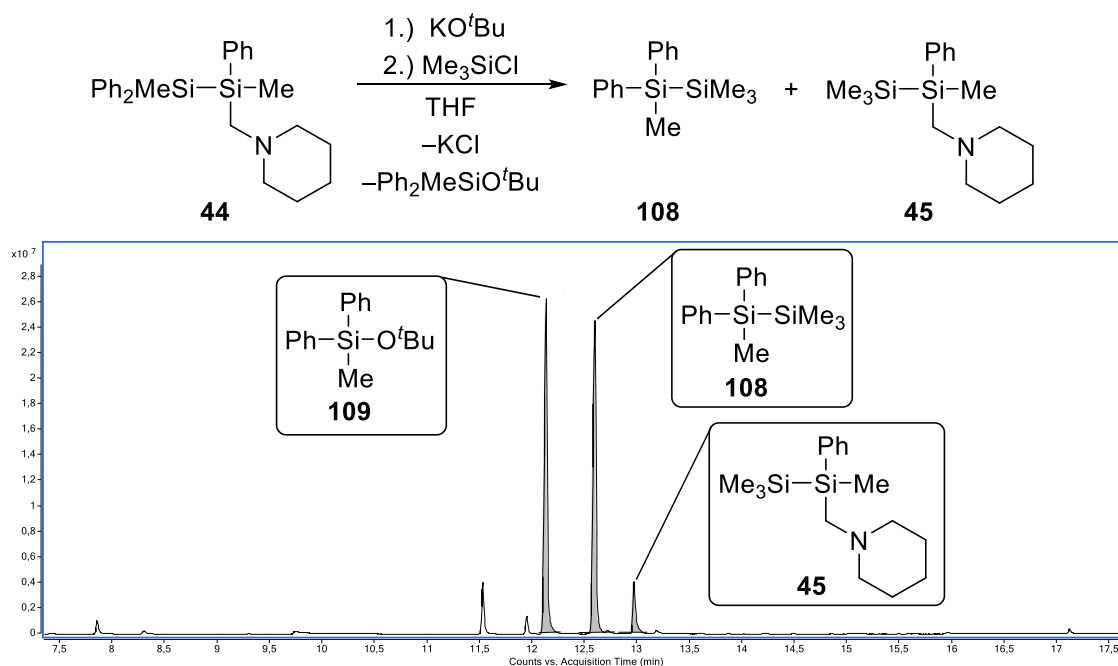
Neben dem Enantiomerenverhältnis des hoch angereicherten Disilans (*S*)-**45** konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die absolute Konfiguration als *S*-Konfiguration bestimmt werden. Untersuchungen aus dem eigenen Arbeitskreis von AUER haben gezeigt, dass unter Verwendung von (*R*)-Mandelsäure das Signal des (*R*)-**45**·(*R*)-Mandelsäure-Diastereomers weiter hochfeldverschoben erscheint, als das des (*S*)-**45**·(*R*)-Mandelsäure-Diastereomers.^[46] In Abbildung 16 (rechts) ist eindeutig zu erkennen, dass es sich bei dem Hauptmengendiastereomer um das (*S*)-**45**·(*R*)-Mandelsäure-Diastereomer und damit um *S*-Konfiguration am Siliciumzentrum handelt. An dieser Stelle liegt die Schlussfolgerung

nahe, die Reaktion laufe unter vollständiger Retention ab. Bedenkt man die rasche Spaltung des Disilans (*S*)-**44**, die zum Kaliumsilanid **97** führt, welches seine Konfiguration scheinbar beibehält, erscheint diese Vermutung plausibel. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass es bis heute keinen eindeutigen Beweis gibt, ob die Spaltung und anschließende Reaktion mit Chlortrimethylsilan unter Retention oder doppelter Inversion abläuft. Beide Möglichkeiten würden dieselbe Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum im Edukt (*S*)-**44** und im Produktdisilan (*S*)-**45** zur Folge haben. Eindeutig belegt ist durch die hohe Enantiomerenanreicherung des Abfangproduktes (*S*)-**45** lediglich, dass das Kaliumsilanid ebenfalls hoch angereichert vorgelegen haben muss.

An dieser Stelle zeigt sich eindeutig der große Vorteil der Verwendung von Kaliumgraphit als Reduktionsmittel. Die außerordentlich hohe Reaktivität sorgt für eine rasche Spaltung des Disilans **44** bei 0 °C, wodurch es möglich ist im Anschluss die Konfiguration durch schnelles Abkühlen „einzufrieren“. Auf diese Weise ist es möglich ein hoch enantiomerenangereichertes Kaliumsilanid herzustellen ohne eine Racemisierung zu riskieren. Das hier dargestellte Kaliumsilanid **97** ist das erste bekannte Beispiel eines hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids.

4.1.4 Versuche zur nukleophilen Si–Si-Bindungsspaltung des chiralen Disilans **44** mit Alkalimetallalkoxiden

Die Spaltung des chiralen Disilans **44** unter reduktiven Bedingungen führt unweigerlich zur Bildung von zwei unterschiedlichen Silylanionen. Neben dem chiralen Anion **97** liegt stets das Methyldiphenylsilylkalium vor, was in Folgereaktionen zu Problemen führen kann oder die Notwendigkeit zum Einsatz doppelter Mengen an Folgereaktionspartnern erfordert. Eine Alternative, die derartige Limitierungen umgeht, stellt die nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit Alkalimetallalkoxiden dar (vgl. Kapitel 2.1.2). Arbeiten von BUNCEL *et al.* zeigten erstmals die Möglichkeit auf rein alkyl- und arylsubstituierte Disilane mit KO^tBu in THF zu spalten.^[35] Um zu untersuchen, ob eine Spaltung des chiralen Disilans **44** ebenfalls möglich ist und unter der gewünschten Regioselektivität abläuft, wurde dieses mit KO^tBu umgesetzt und anschließend mit Chlortrimethylsilan abgefangen. Das Gaschromatogramm der Reaktionsmischung ist in Schema 50 gezeigt.



Schema 50: Nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung des chiralen Disilans **44** mit KO^tBu in THF (oben) und Gaschromatogramm der Reaktionsmischung (unten).

Wie das Gaschromatogramm der Reaktionsmischung zeigt, wird das Disilan **44** durch KO^tBu gespalten. Jedoch fällt unmittelbar auf, dass die Reaktion nicht regioselektiv verläuft. Das Koppelprodukt **109** deutet auf die gewünschte Spaltungsreaktion unter Bildung des chiralen Kaliumsilanids **97** und damit des Abfangproduktes **45** hin. Jedoch zeigt die Bildung des Abfangproduktes **108**, dass auch das zweite mögliche Kaliumsilanid, Methyl-diphenylsilylkalium, gebildet wird. Bereits BUNCCEL *et al.* diskutierten in ihrer Arbeit die Regioselektivität der nukleophilen Si–Si-Bindungsspaltung in unsymmetrischen Disilanen.^[35] Sie stellten fest, dass stets das besser stabilisierte Silylanion, also das Silylanion mit den meisten Phenylgruppen, gebildet wird. Jedoch weisen sie auch darauf hin, dass ein sterischer Beitrag zur Selektivität nahe liegt, da das *tert*-Butanolat als Nukleophil sterisch anspruchsvoll ist und eher am weniger gehinderten Siliciumzentrum angreift. Um einen Eindruck von der Stabilisierung des anionischen Zentrums zu bekommen, wurden die thermodynamischen Verhältnisse der Reaktion berechnet (vgl. Abbildung 17).

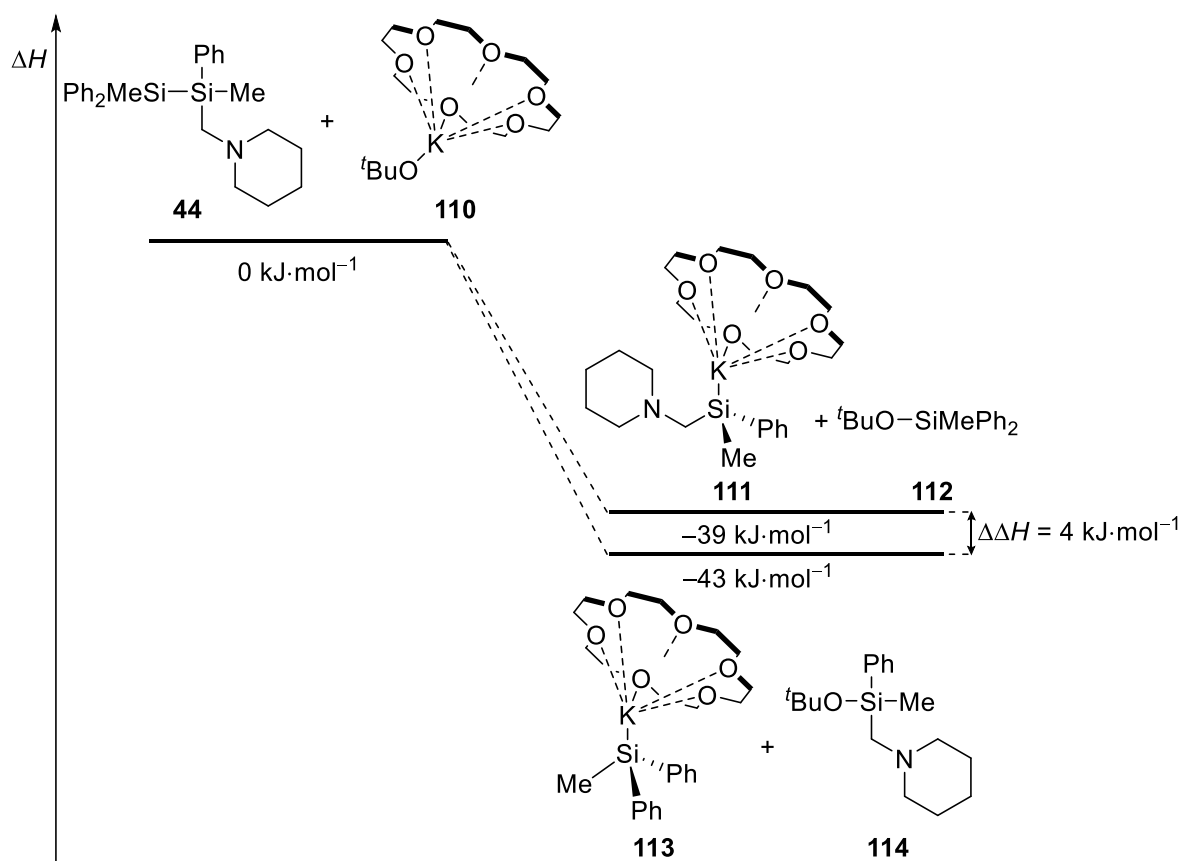


Abbildung 17: Berechnete stationäre Punkte der nukleophilen Si-Si-Bindungsspaltung des Disilans **44** mit KO^tBu unter Annahme eines monomeren Alkoxid-[18]Krone-6-Addukts^[88] [M062X/6-311+G(d)]. Die optimierten Geometrien der stationären Punkte sind in Kapitel 7.1.4 zu finden.

Um über eine isodesmische Reaktion eine bessere Vergleichbarkeit der Berechnungen zu gewährleisten, wurde ein monomeres Addukt **110** des Alkoholats mit einem [18]Krone-6-Donor angenommen, wie es bereits von KLEEBERG beobachtet wurde.^[88] Die Berechnungen zeigen, dass die Spaltung im Allgemeinen abläuft, wie es auch im Experiment beobachtet wurde. Interessanterweise liegen die Produkte beider konkurrierenden Spaltungsreaktionen energetisch jedoch relativ ähnlich und unterscheiden sich gerade einmal um $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Entgegen der Beobachtungen von BUNCEL besteht also kein signifikanter Unterschied zwischen den Produkten, obwohl Kaliumsilanid **113** eine Phenylgruppe mehr trägt als das chirale Silanid **111**. Zu beachten ist an dieser Stelle ebenfalls, dass der (Aminomethyl)henkel des Kaliumsilanids **111** keine Wechselwirkung zum Kalium zeigt und somit für keine zusätzliche Stabilisierung sorgt. Es handelt sich bei diesen Rechnungen jedoch um rein thermodynamische Betrachtungen, weswegen keine Aussage über eine mögliche kinetische Kontrolle der Reaktion gemacht werden kann.

Ein möglicher Ansatz um die Regioselektivität der Reaktion zu erreichen, ist die Phenylgruppen am achiralen Siliciumzentrum durch Methylgruppen zu ersetzen. So würde die Bildung des chiralen Kaliumsilanids **97** mit der Bildung von Trimethylsilylkalium konkurrieren, dessen negative Ladung keinerlei Stabilisierung erfährt. Berechnungen

zeigen, dass die Bildung von Trimethylsilylkalium **115** unter äquivalenten Bedingungen thermodynamisch ungünstig ist und nicht stattfinden sollte (vgl. Abbildung 18).

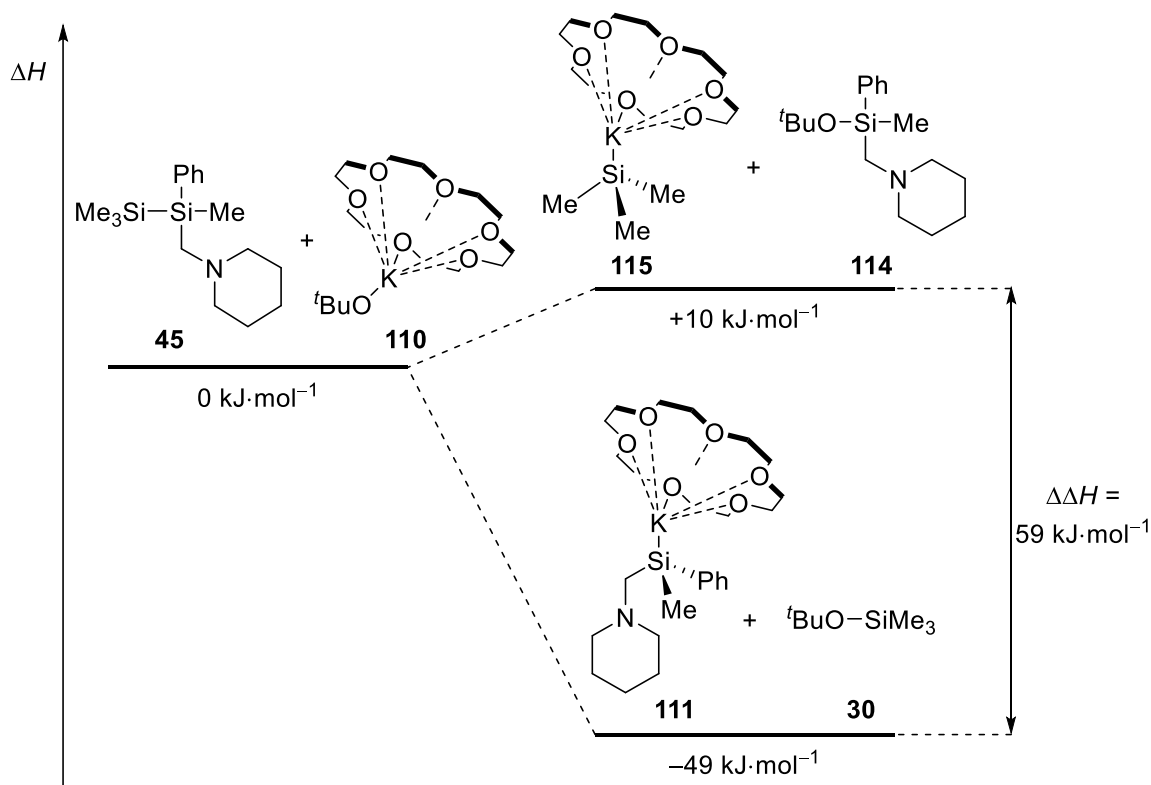
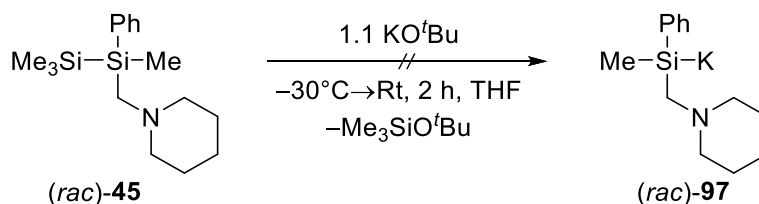


Abbildung 18: Berechnete stationäre Punkte der nukleophilen Si-Si-Bindungsspaltung des Disilans **45** mit KO^tBu unter Annahme eines monomeren Alkoxid-[18]Krone-6-Addukts^[88] [M062X/6-311+G(d)]. Die berechneten Geometrien der stationären Punkte sind in Kapitel 7.1.4 zu finden.

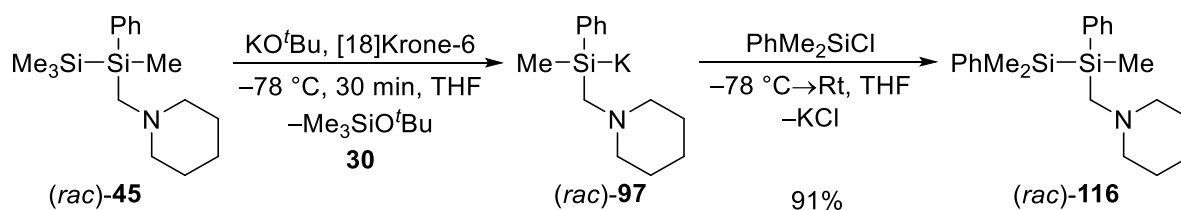
Die Bildung des chiralen Kaliumsilanids **111** hingegen unter Abspaltung von Alkoxysilan **30** verläuft unter einem Enthalpiegewinn von 49 kJ·mol⁻¹. Um die nach den Berechnungen zu vermutende hohe Regioselektivität zu prüfen, wurde das chirale Disilan **45** mit KO^tBu in THF umgesetzt.



Schema 51: Spaltungsversuch des chiralen Disilans **45** mit KO^tBu in THF.

Es konnte während der Reaktionszeit von 2 h keinerlei Verfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden und auch nach Umsetzung mit Chlortrimethylsilan konnte im Gaschromatogramm lediglich das Edukt **45** und keinerlei Spaltungsprodukte nachgewiesen werden. Eine Spaltung des Disilans **45** wird erst unter Einsatz von KO^tBu in Gegenwart äquimolarer Mengen [18]Krone-6 möglich. Unter Verwendung dieses

monomeren Alkoholataddukts **110** gelingt die Spaltung des Disilans bereits bei tiefen Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Schema 52: Darstellung des chiralen Kaliumsilanids **97** durch nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung des chiralen Disilans **45** mit KO^tBu in Gegenwart von [18]Krone-6.

Das Kaliumsilanid **97** konnte mit Chlordimethylphenylsilan zum Produkt **116** umgesetzt und mit einer Ausbeute von 91% isoliert werden. An dieser Stelle sei auf zwei wichtige Vorteile dieser Darstellungsmethode für das chirale Kaliumsilanid **97** hingewiesen:

1. Die Spaltung verläuft bereits bei sehr tiefen Temperaturen innerhalb weniger Minuten vollständig ab. Nach einer Reaktionszeit von 30 min konnte kein Edukt **45** mehr nachgewiesen werden. Die Möglichkeit zur Si–Si-Bindungsspaltung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist eine wichtige Voraussetzung für die Darstellung des enantiomerenreinen Kaliumsilanids **97**. Im Gegensatz zur Spaltung mit Kaliumgraphit muss die Spaltung also nicht bei höheren Temperaturen ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) erfolgen.
2. Anders als unter reduktiven Bedingungen wird hier ausschließlich das chirale Kaliumsilanid **97** gebildet. Das einzige Nebenprodukt der Spaltungsreaktion ist Trimethyl(^tbutoxy)silan (**30**), welches unter den gewählten Bedingungen als unreaktiv anzusehen ist.

Wie diese Untersuchungen zeigen, sollte sich die nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung mit KO^tBu also ideal zur Darstellung des enantiomerenreinen Kaliumsilanids **97** eignen. Die Spaltung des enantiomerenreinen Disilans (*S*)-**45** erfolgte unter analogen Bedingungen zu den zuvor gezeigten (vgl. Schema 52). Das Produktdisilan **116** konnte mit einer Gesamtausbeute von 86% isoliert werden. Auch hier ist es möglich die Enantiomere mit Hilfe von (*R*)-Mandelsäure in diastereomere Salze zu überführen. Somit erfolgte die Enantiomerenanalytik mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Durch Integration der Signale der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum konnte das Enantiomerenverhältnis von Produktdisilan **116** auf *e.r.* = 97:3 bestimmt werden.

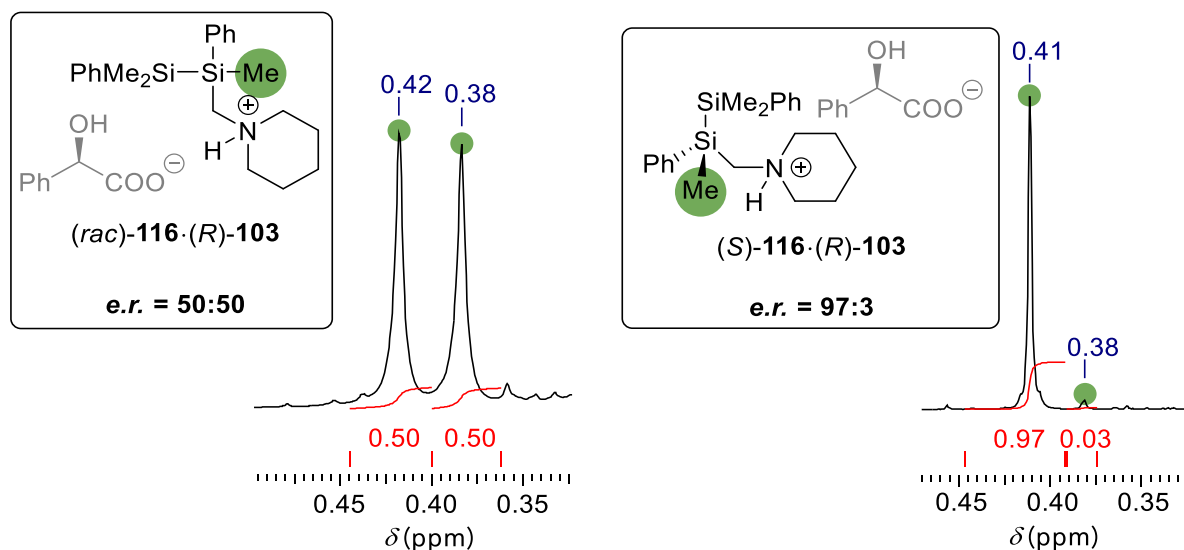
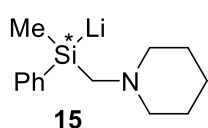


Abbildung 19: Aufspaltung der Methylgruppe des stereogenen Siliciumzentrums von Disilan (*rac*)-116 (links) und (*S*)-116 (rechts) im ¹H-NMR-Spektrum in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure.

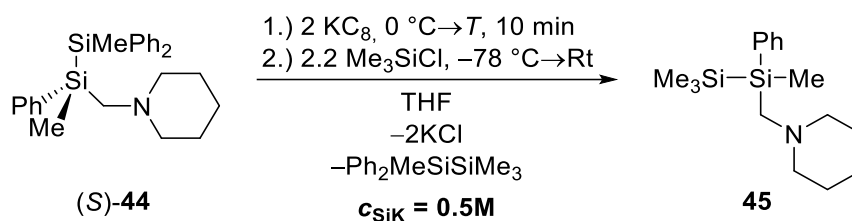
4.1.5 Untersuchungen zur konfigurativen Stabilität des enantiomerenangereicherten Kalilumsilanids 97



30 min, Rt: *e.r.* 95:5
 2 h, Rt: *e.r.* 67:33
 3 h, 0 °C: *e.r.* 75:25

Abbildung 20: Racemisierungsgeschwindigkeiten von Silanid **15**.

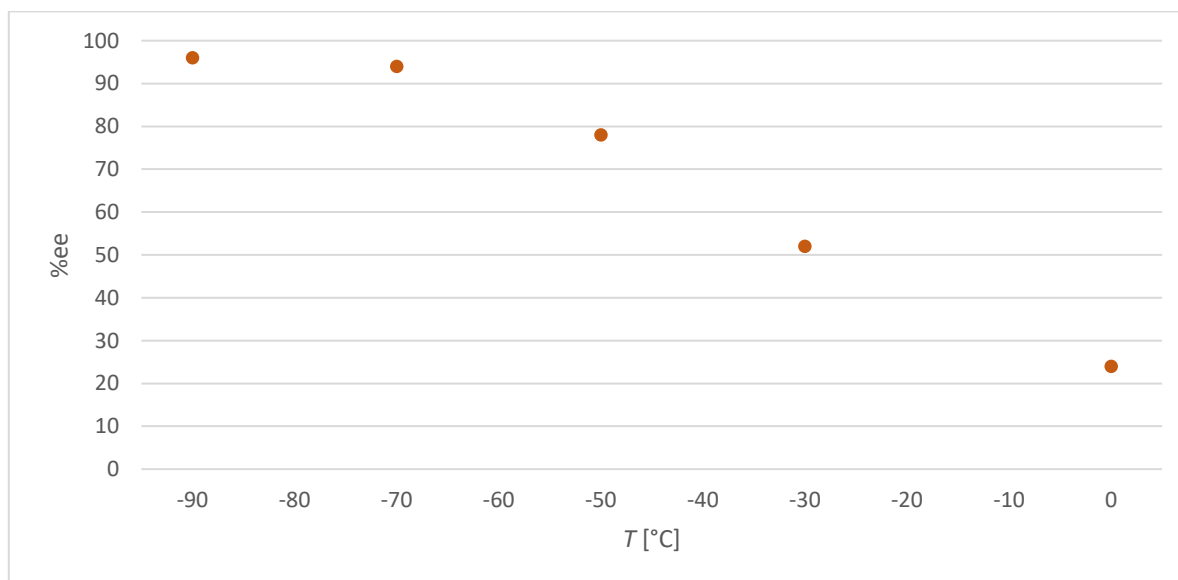
Erste umfassende experimentelle Untersuchungen zum Inversionsprozess chiraler Silylanionen stammen aus dem eigenen Arbeitskreis von AUER.^[41] Er untersuchte mit Hilfe des hoch enantiomerenangereicherten Lithiosilans **15** das Racemisierungsverhalten dieser Verbindungsklasse (vgl. Abbildung 20). Er konnte in seinen Untersuchungen feststellen, dass das hoch enantiomerenangereicherte Lithiosilan **15** bereits innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur merklich racemisiert. Auch bei 0 °C konnte innerhalb weniger Stunden ein signifikanter Abfall des *e.r.*-Wertes beobachtet werden. Um einen Einblick in das Racemisierungsverhalten von Kaliumsilanid **97** und den Einfluss des Metalls auf die Inversion zu erlangen, wurde das enantiomerenangereicherte Kaliumsilanid **97** hergestellt und bei verschiedenen Temperaturen gelagert. Anschließend wurde das Anion mit Chlortrimethylsilan abgefangen und die *e.r.*-Werte von **45** in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure im ¹H-NMR bestimmt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Temperaturabhängigkeit der Inversion des enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids **97**.

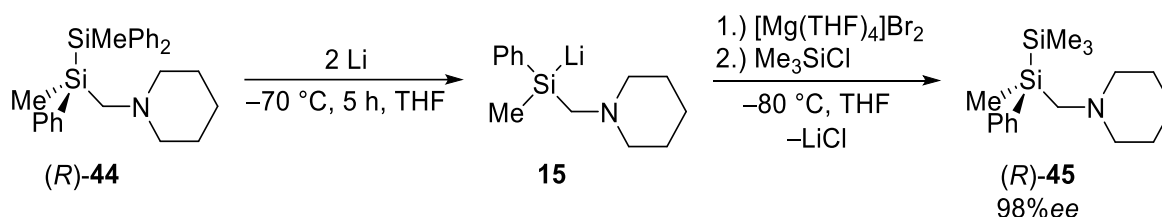
Eintrag	T [°C]	<i>e.r.</i> -Wert
1	-90	98:2
2	-70	97:3
3	-50	89:11
4	-30	76:24
5	0	62:38 ^a
6	-30	92:8 ^b

^a $c_{\text{SiK}} = 0.6\text{M}$, ^b $c = 0.05\text{M}$

Die Untersuchungen zeigen, dass bereits innerhalb weniger Minuten ab Temperaturen von -50 °C eine signifikante Abnahme des *e.r.*-Wertes zu beobachten ist. Eine graphische Zusammenfassung der Temperaturabhängigkeit des Enantiomerenüberschusses ist in Abbildung 21 gegeben.

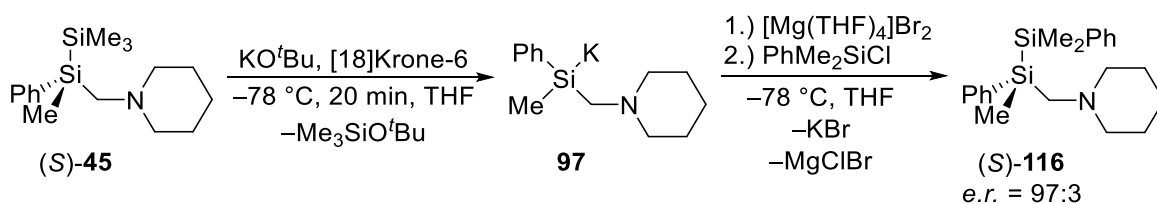
**Abbildung 21:** Abnahme des Enantiomerenüberschusses (%*ee*) des Kaliumsilanids **97** in Abhängigkeit der Temperatur.

Interessanterweise führt eine Verdünnung der Lösung des Kaliumsilanids **97** (vgl. Tabelle 4, Eintrag 6) zu einer deutlich langsameren Racemisierung. Ähnliche Beobachtungen konnten bereits für Lithiosilane gemacht werden. Die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der konfigurativen Stabilität zeigen, dass die Konfiguration von siliciumstereogenen Kaliumsilaniden deutlich labiler ist als von den entsprechenden Lithiosilanen. Somit scheint die Natur des Metallkations einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität der Konfiguration zu haben. Im Rahmen der Untersuchungen zum Racemisierungsmechanismus gelang AUER eine Salzmetathese des hoch enantiomerenangereicherten Lithiosilans **15** mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ zum entsprechenden Silyl-Grignard.^[41,46]



Schema 53: Salzmetathese des enantiomerenangereicherten Lithiosilans **15** mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ nach AUER.^[41,46]

Interessanterweise konnte durch die Salzmetathese eine signifikante Stabilisierung der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum erreicht werden. Nach zwei Stunden Lagerung des Silyl-Grignards bei Raumtemperatur und anschließender Umsetzung mit Chlortrimethylsilan konnte das Abfangprodukt (*R*)-**45** in hoher Enantiomerenanreicherung (98% ee) isoliert werden. Analog zur Salzmetathese des Lithiosilans **15** ist es möglich eine Salzmetathese des enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids **97** mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ zu erreichen.



Schema 54: Salzmetathese des enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids **97** mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$.

Die Salzmetathese erfolgte bei -78°C mit anschließender Lagerung des Silyl-Grignards für zwei Stunden bei Raumtemperatur. So konnte nach Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan das Produktdisilan (*S*)-**116** in hoher Enantiomerenanreicherung von *e.r.* = 97:3 isoliert werden (vgl. Abbildung 22). Es ist also auch hier keine nennenswerte Racemisierung bei hohen Temperaturen zu beobachten und eine vollständige Salzmetathese ist anzunehmen.

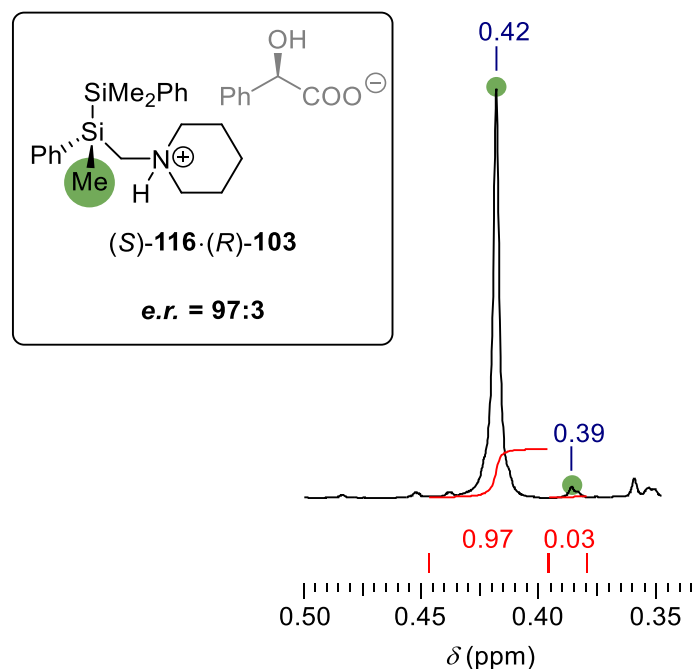
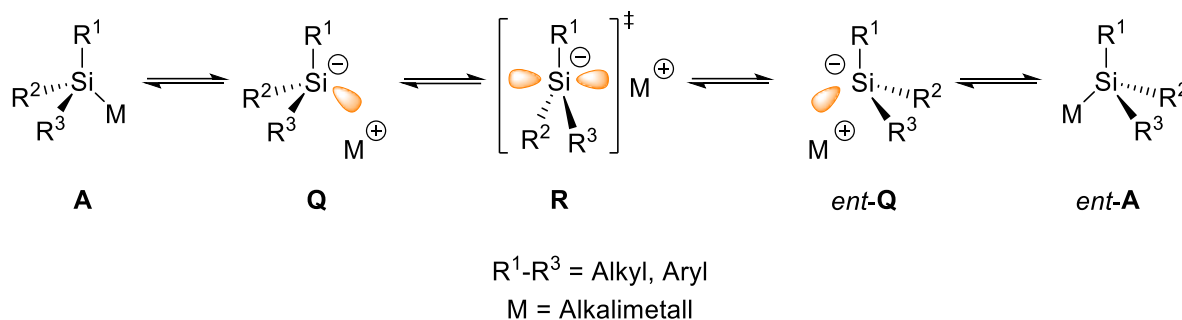


Abbildung 22: Aufspaltung der Methylgruppe des stereogenen Siliciumzentrums von Disilan (*S*)-**116** im ^1H -NMR-Spektrum in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure.

Die Beobachtungen zum Racemisierungsverhalten des hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids lassen sich also in den folgenden drei Punkten zusammenfassen:

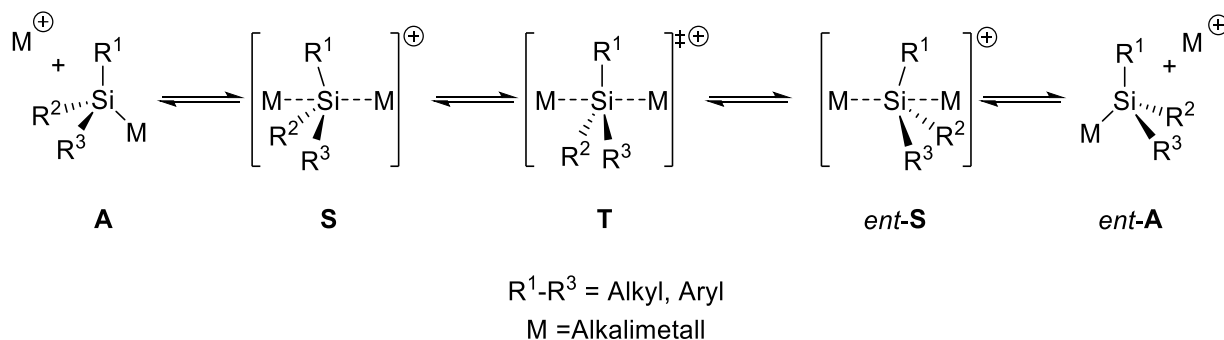
1. Die Racemisierung scheint deutlich schneller und bereits bei tieferen Temperaturen als in den analogen Lithiosilanen abzulaufen. Dabei konnte bereits innerhalb weniger Minuten ab Temperaturen von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ eine merkliche Racemisierung von Kaliumsilanid **97** beobachtet werden.
2. Die Racemisierungsgeschwindigkeit von Kaliumsilanid **97** scheint analog zu Lithiosilan **15** von der Konzentration des in der Lösung vorliegenden Silanids abzuhängen. Während höher konzentrierte Lösungen eine schnellere Racemisierung zeigen, führt eine Verdünnung der Lösung zu einer signifikanten Verlangsamung des Racemierungsprozesses.
3. Eine Salzmetathese mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ führt zu einer Stabilisierung der Konfiguration am Silicium, sodass sogar nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur keine signifikante Abnahme des *e.r.*-Wertes beobachtet werden konnte. Eine Salzmetathese ist sowohl für Lithiosilan **15**, als auch für das Kaliumsilanid **97** möglich.

Um diese drei zentralen Beobachtungen zum Racemisierungsverhalten des enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids **97** zu erklären, sollen im Folgenden einige Überlegungen zum Inversionsmechanismus von Silylanionen angestellt werden. Erste Hypothesen zum Mechanismus der Inversion von metallierten Silanen stammen von LAMBERT.^[57,58]



Schema 55: Inversionsmechanismus von Alkalimetallsilaniden über ein solvens-separiertes Ionenpaar nach LAMBERT (Mechanismus **A**).^[57,58]

Nach diesem Mechanismus (Mechanismus A) kommt es zunächst zum Bruch der Si–M-Bindung in **A** unter Beteiligung eines weiteren Solvensmoleküls, welches das Metallkation (M) dazu koordinativ absättigt. Dieser, zumindest in der Theorie, bimolekulare Reaktionsschritt kann aufgrund des hohen Überschusses an Solvensmolekülen in Lösung als pseudomonomolekular beschrieben werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Schrittes somit nicht mehr von der Konzentration des Solvens abhängt. Das Silylanion des solvens-separierten Ionenpaares **Q** invertiert dann über den trigonal-planaren Übergangszustand **R** zu *ent-Q*. Dieser Reaktionsschritt lässt sich durch eine reversible Reaktion erster Ordnung beschreiben, da lediglich das Silylanion an dieser monomolekularen Reaktion beteiligt ist. Eine anschließende Rückbildung der Si–M-Bindung unter Beteiligung von *ent-Q* und dem solvatisierten Metallkation führt dann zur Bildung von *ent-A*. Ein alternativer Mechanismus wurde von AUER postuliert (vgl. Schema 56).



Schema 56: Inversionsmechanismus von Alkalimetallsilaniden unter Bildung eines Adduktes mit einem zweiten Metallkation (Mechanismus **B**).

In diesem Mechanismus (Mechanismus B) findet die Inversion des Silylanions unter Beteiligung eines zweiten Metallkations statt. Dabei bildet sich aus dem Kontaktionenpaar **A** und einem weiteren solvatisierten Metallkation in einer bimolekularen Reaktion das Addukt **S**. Dieses invertiert dann über den trigonal-bipyramidalen Übergangszustand **T** zu *ent-S*, was sich als reversible Reaktion erster Ordnung

beschreiben lässt. Durch Zerfall der Zwischenstufe *ent-S* kommt es zur Bildung eines solvatisierten Metallkations und des Kontaktionenpaares *ent-A*.

Nun gilt es als erstes zu überlegen, ob es Hinweise auf das Vorliegen eines der beiden Mechanismen A oder B gibt. Außerdem ist relevant, welcher der Teilschritte des jeweiligen Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und somit determinierend für die Inversionsbarriere von metallierten Silanen ist. In beiden vorgestellten Mechanismen spielt die Metallablösung eine zentrale Rolle. Während in Mechanismus A auf diese Weise das solvens-separierte Ionenpaar **Q** gebildet wird, entsteht durch Metallablösung das für die Adduktbildung **S** in Mechanismus B notwendige solvatisierte Metallkation. Für Mechanismus A sollen an dieser Stelle zwei vereinfachte Grenzfälle diskutiert werden, während das für Mechanismus B nicht möglich ist, da die Konzentration an solvatisierten Metallkationen direkt mit der Konzentration an Metallsilanid zusammenhängt und eine Vereinfachung nicht zulässt.

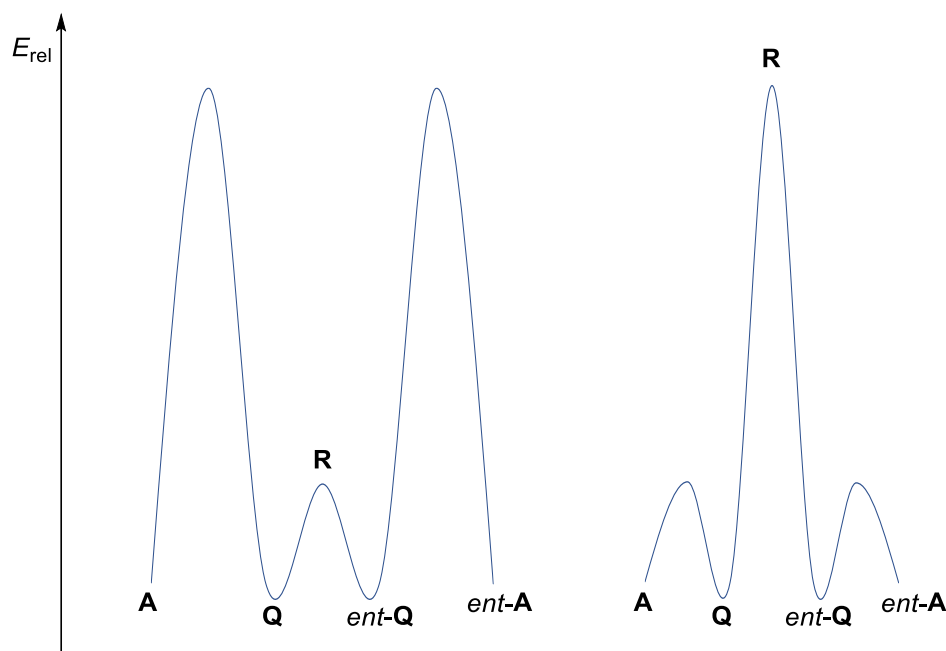
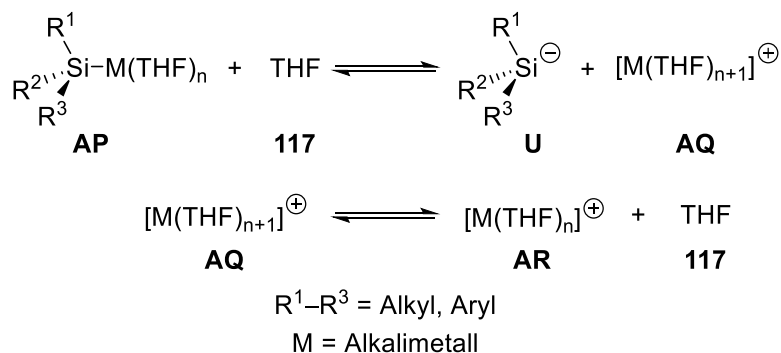


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Energieprofile der vereinfachten Grenzfälle für Racemisierungsmechanismus A.

Für Mechanismus A kann entweder die Metallablösung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein (vgl. Abbildung 23, links) oder die Inversion des freien Silylanions **Q** über den planaren Übergangszustand **R** (vgl. Abbildung 23, rechts). Im ersten Grenzfall ist die Aktivierungsenergie für die Metallablösung deutlich größer als die Inversionsbarriere des freien Anions **R**. Im zweiten Grenzfall ist dies genau entgegengesetzt. In beiden Fällen müsste im Experiment zu beobachten sein, dass die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) der Racemisierung *nicht* von der Anfangskonzentration des Metallsilanids abhängt, da die Metallablösung aufgrund des Überschusses an THF pseudomonomolekular verläuft und die Inversion des freien Anions eine reversible Reaktion erster Ordnung darstellt. Die Halbwertszeit der

Racemisierung ist genau dann erreicht, wenn ein *e.r.*-Wert von 75:25 erreicht ist. Wie die experimentellen Untersuchungen zeigen (vgl. Tabelle 4, Eintrag 5, 6), scheint die Halbwertszeit für die Racemisierung von Kaliumsilanid **97** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach etwa 10 min erreicht zu sein (vgl. Tabelle 4, Eintrag 5). Eine Verdünnung der Lösung von Kaliumsilanid **97** führt zu einer merklichen Stabilisierung der Konfiguration und somit zu einer Verlangsamung der Racemisierung. So konnte durch Verdünnung nach 10 min bei gleicher Temperatur ein *e.r.*-Wert von 92:8 beobachtet werden (vgl. Tabelle 4, Eintrag 6). Da die Verdünnung also bewirkt, dass die Halbwertszeit nach 10 min nicht erreicht ist und diese somit deutlich größer als 10 min sein muss, zeigt eine eindeutige Abhängigkeit dieser von der Anfangskonzentration des Kaliumsilanids **97**. Ähnliche Beobachtungen wurden durch AUER zur Racemisierung des analogen Lithiosilans **15** gemacht.^[41] Es scheint also als läge keiner der beiden vereinfachten Grenzfälle für Mechanismus A vor. So verbleibt lediglich die Möglichkeit, dass die Racemisierung über Mechanismus B unter Beteiligung eines zweiten Kations abläuft oder ein vollständig anderer Racemisierungsmechanismus vorliegt. Verliefe die Racemisierung über Mechanismus B, kann aus der Beobachtung der Konzentrationsabhängigkeit der Racemisierung geschlussfolgert werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung des Addukts **S** ist. Dieser Schritt stellt in Mechanismus B die einzige Teilreaktion zweiter Ordnung dar, dessen Halbwertszeit eine Konzentrationsabhängigkeit zeigen sollte. Die Inversion über den planaren Übergangszustand **T** sowie der Zerfall des Adduktes *ent*-**S** stellen wiederum monomolekulare Teilreaktionen erster Ordnung dar. Zu Mechanismus B gehören jedoch zwei weitere Teilschritte, die nicht in Schema 56 dargestellt sind. Damit ein solvatisiertes Metallkation in Lösung vorliegt, muss zuvor die Ablösung dieses Metallkations von einem zweiten Alkalimetallsilanid **AP** durch Solvatisierung durch ein weiteres Lösungsmittelmolekül **117** stattfinden (vgl. Schema 57).



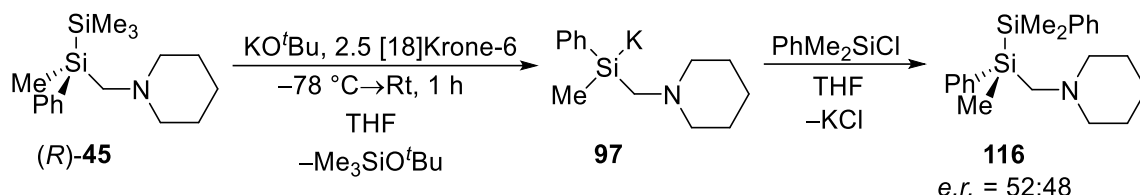
Schema 57: Metallablösung eines Alkalimetallkations von einem Silanid **AP** unter Beteiligung eines weiteren THF-Donors (oben) und Ablösung eines THF-Donors vom vollständig solvatisierten Metallkation **AQ** (unten).

Außerdem muss das zusätzliche Lösungsmittelmolekül von **AQ** im Anschluss wieder abgelöst werden, damit eine Koordinationsstelle am Metallkation frei ist (**AR**) und dieses mit dem anionischen Siliciumzentrum in Wechselwirkung treten kann. Es ist also sowohl für Mechanismus A als auch für Mechanismus B unabdingbar, dass eine Metallablösung

stattfindet. Diese Notwendigkeit der Metallablösung erklärt die konfigurative Stabilität des enantiomerenangereicherten Silanids **97** nach Salzmetathese mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$. Die Si–Mg-Bindung zeigt vermutlich eine deutlich höhere Stabilität^[41] als Si–Alkalimetall-Bindungen, was eine notwendige Metallablösung ungünstig macht. So kann die Racemisierung nach keinem der beiden möglichen Mechanismen ablaufen. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass es ebenso denkbar ist, dass Silylmagnesiumverbindungen über einen vollkommen anderen Mechanismus mit einer aus anderen Gründen deutlich erhöhten Aktivierungsenergie invertieren. Eindeutige Beweise dafür oder für die Racemisierung von Silylmagnesiumverbindungen über die Mechanismen A oder B können an dieser Stelle nicht gegeben werden.

Die Beobachtung, dass die Racemisierung des Kaliumsilanids **97** deutlich schneller verläuft als die des analogen Lithiosilans **15**, soll im Folgenden anhand der beiden Mechanismen diskutiert werden. Nach Mechanismus A kann der Wechsel des Metallkations ausschließlich die Metallablösung beeinflussen, da die Inversion selbst als Inversion eines freien Silylanions verläuft und das Kation nicht beteiligt ist. Die Si–K-Bindung ist im Durchschnitt entsprechend eigener und anderer literaturbekannter Kaliumsilanide deutlich länger als Si–Li-Bindungen. Hinzu kommt, dass die Bindungspartner einer Si–K-Bindung eine größere Elektronegativitätsdifferenz ($\Delta EN_{\text{Si-K}}^{\text{Pauling}} = 1.08$) besitzen, als Si–Li ($\Delta EN_{\text{Si-Li}}^{\text{Pauling}} = 0.92$). Diese beiden Faktoren sollten für einen im Vergleich zu Lithiosilanen ausgeprägteren ionischen Charakter der Si–K-Bindung sorgen. Dies würde folglich eine Ablösung des Metalls vereinfachen und die Aktivierungsenergie für diesen Teilschritt senken. Verliefe die Racemisierung jedoch über Mechanismus B, so könnten mehrere Teilschritte von der ionischeren Bindungsnatur der Si–K-Bindung beeinflusst werden. Zunächst wäre auch hier die Metallablösung zur Generierung eines freien solvatisierten Kaliumkations (gemäß Schema 57) begünstigt. Der Angriff des Kaliumkations an einem Kaliumsilanid unter Bildung des Addukts **S** wäre ebenfalls begünstigt, da kationische Kaliumzentren häufig dazu bestrebt sind stärker koordinativ abgesättigt zu werden. So sind diverse Beispiele bekannt, in denen kationische Kaliumzentren durch mehr als vier Donoren koordinativ gesättigt werden (vgl. Kapitel 4.1.2). In Analogie dazu wäre es denkbar, dass das solvatisierte Kaliumkation, welches eine freie Koordinationsstelle besitzt, deutlich bestrebt ist mit einem anionischen Siliciumzentrum zu wechselwirken als das analoge Lithiumkation. Dadurch würde die Energie des planaren Übergangszustandes **T** und damit die Aktivierungsenergie der Inversion herabgesetzt. Da auch hier nicht eindeutig bestimmt werden kann nach welchem Mechanismus die Racemisierung des enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids **97** abläuft, kann der Einfluss des Metallkations nicht genau einem Teilschritt zugeordnet werden.

Frühere Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis von AUER sowie weitere Arbeiten in der Literatur zeigen, dass durch Zugabe stark koordinierender Additive wie Kronenether das Alkalimetallkation vom anionischen Siliciumzentrum abgelöst und ein vollständig separiertes Ionenpaar erhalten werden kann.^[41,89,90] Um einen möglichen Einfluss der Metallablösung auf die Inversion von Kaliumsilaniden zu untersuchen, wurde das Kaliumsilanid **97** durch nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung von (*R*)-**45** in Gegenwart von 2.5 Äquivalenten [18]Krone-6 hergestellt.



Schema 58: Darstellung des Kaliumsilanids **97** in Gegenwart von 2.5 Äquivalenten [18]Krone-6.

Das so erhaltene Kaliumsilanid **97** wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert und anschließend mit Chlordimethylphenylsilan zum Disilan **116** umgesetzt. ¹H-NMR-Spektroskopie in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure zeigte einen *e.r.*-Wert von 52:48.

Die Zugabe eines Überschusses an [18]Krone-6 führt also nicht zu einer signifikanten Stabilisierung der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum des Kaliumsilanids **97**. Im Folgenden sollen einige Überlegungen angestellt werden, ob diese Beobachtung Aufschluss über den Inversionsmechanismus des Silanids **97** gibt.

Zunächst stellt sich die Frage in welcher Form **97** in Lösung vorliegt. Zuvor wurde bereits erwähnt, dass verschiedene separierte Ionenpaare von Alkalimetallsilaniden unter Zugabe von Kronenethern beobachtet werden konnten. JENKINS *et al.* konnten in ihrer Arbeit zur Strukturbildung von Alkalimetallsilaniden zeigen, dass eine Ablösung des Metalls von der Größe des eingesetzten Kronenethers abhängt.^[89] Während der Einsatz des „passenden“ Kronenethers zur Ausbildung des Kontaktionenpaares führt, können durch Einsatz „kleinerer“ Kronenether separierte Ionenpaare erhalten werden. So gelang ihnen unter Einsatz von [12]Krone-4 das Kaliumkation eines Kaliumsilanids vollständig abzulösen, während mit [18]Krone-6 stets das Kontaktionenpaar erhalten wird. Es sei jedoch angemerkt, dass die Autoren in dieser Arbeit kein Experiment dokumentieren, in dem zwei Äquivalente [18]Krone-6 zur Ablösung eingesetzt werden. Nichtsdestotrotz stellt sich hier die Frage, ob das Kaliumkation tatsächlich vom Silanid **97** abgelöst wird und ein separiertes Ionenpaar in Lösung vorliegt oder ob es sich um ein Kontaktionenpaar handelt. Verliefe die Racemisierung von Kaliumsilanid **97** über Mechanismus B, so sind verschiedene Szenarien möglich, inwiefern der Inversionsprozess von einer Metallablösung beeinflusst werden kann. Die Ablösung eines zweiten Metallkations von einem weiteren Kaliumsilanid zur Generierung freier Kationen wäre somit bereits passiert, wodurch hier kein Einfluss mehr auf die Inversionsbarriere bestehen sollte. Es verbleiben also der Angriff eines Kaliumkations am racemisierenden Siliciumzentrum unter Bildung

von Addukt **S** sowie der eigentliche Inversionsschritt über den planaren Übergangszustand **T**. Eine vollständige „Maskierung“ der Kationen durch die Kronenetherdonoren sollte zu einer deutlichen Erhöhung der Reaktionsbarrieren beider Teilschritte führen. Insbesondere der Inversionsschritt selber sollte eine deutlich höhere Aktivierungsenergie besitzen, da die negative Ladung am Siliciumzentrum schlechter bzw. gar nicht stabilisiert wird. Jedoch kann dies für Kaliumkationen nicht so einfach geschlussfolgert werden. Verschiedene Festkörperstrukturen in der Literatur zeigen, dass Kaliumkationen, die durch [18]Krone-6 koordiniert werden, dennoch Wechselwirkungen mit weiteren Donoren ausbilden.^[84–86] So wäre es denkbar, dass auch Kaliumkationen in einem sogenannten „Sandwichkomplex“ aus zwei Kronenetherdonoren Wechselwirkungen mit der negativen Ladung am Siliciumzentrum ausbilden (vgl. Abbildung 24).

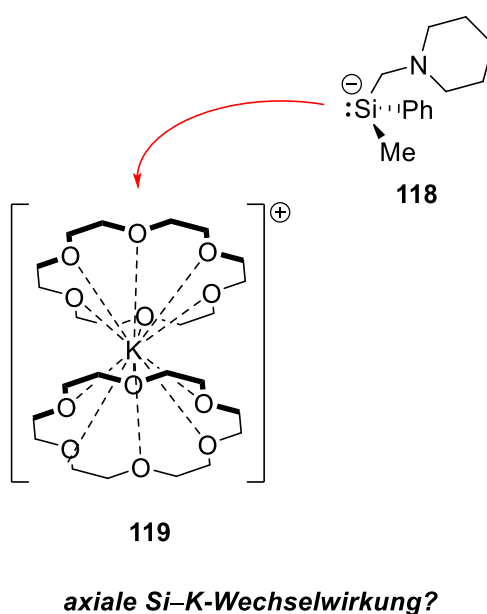


Abbildung 24: Mögliche axiale Wechselwirkung eines Silanids mit einem Kaliumkation, welches durch zwei Kronenetherdonoren komplexiert wird.

Eine solche Wechselwirkung würde unter Annahme von Mechanismus B dazu führen, dass auch bei Ausbildung eines separierten Ionenpaares die Inversionsbarriere nicht signifikant erhöht wird. Es ist jedoch denkbar, dass das Kaliumkation schwächere Wechselwirkungen ausbildet und die Konfiguration in geringem Maße dennoch stabilisiert wird. Weiterführende Überlegungen und quantenchemische Berechnungen dazu finden sich im folgenden Kapitel.

4.1.6 Fazit

In diesem Kapitel konnte ein synthetischer Zugang zum ersten hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid geschaffen werden. Das so hergestellte Kaliumsilanid erlaubte als Modellsystem erstmals äußere Einflüsse auf die konfigurative Stabilität von Kaliumsilaniden experimentell zu untersuchen. Darunter zählen die Temperatur-

abhängigkeit der konfigurativen Stabilität, der Einfluss von koordinierenden Additiven, die Konzentration des Kaliumsilanids sowie mögliche Salzmetathesereaktionen. Es zeigte sich, dass die Konfiguration von Kaliumsilaniden im Vergleich zu den analogen Lithiosilanen deutlich labiler ist. Die Untersuchungen erlaubten Rückschlüsse auf einen möglichen Racemisierungsmechanismus, es kann an dieser Stelle jedoch kein eindeutiger Beweis für das Vorliegen genau eines Mechanismus erbracht werden.

4.2 Quantenchemische Berechnungen zur Inversionsbarriere von Kaliumsilaniden

Die experimentellen Untersuchungen des vorigen Kapitels zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit von der Natur des Kations. Um diese Beobachtung näher zu untersuchen und ein besseres Verständnis vom Metall- und Substituenteneinfluss auf diese zu erlangen, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Sämtliche in diesem Kapitel durchgeführten Rechnungen unterliegen der Annahme, dass die Inversion von Silylanionen stets unter Beteiligung eines zweiten Kations (Mechanismus B, vgl. Schema 56) abläuft. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die in diesem Kapitel diskutierten Berechnungen sich auf den eigentlichen Inversionsschritt von Silylanionen beziehen. Es werden keine Reaktionsbarrieren der Metallablösung oder des Angriffs eines freien Kations am Siliciumzentrum berechnet.

4.2.1 Das Modellsystem für die Berechnung der Inversionsbarriere von Kaliumsilaniden

Unter Berücksichtigung von Mechanismus B (vgl. Schema 56) verläuft die Inversion eines Kaliumsilanids ausgehend von einem Addukt des Kontaktionenpaares **S** mit einem zweiten Kaliumkation.

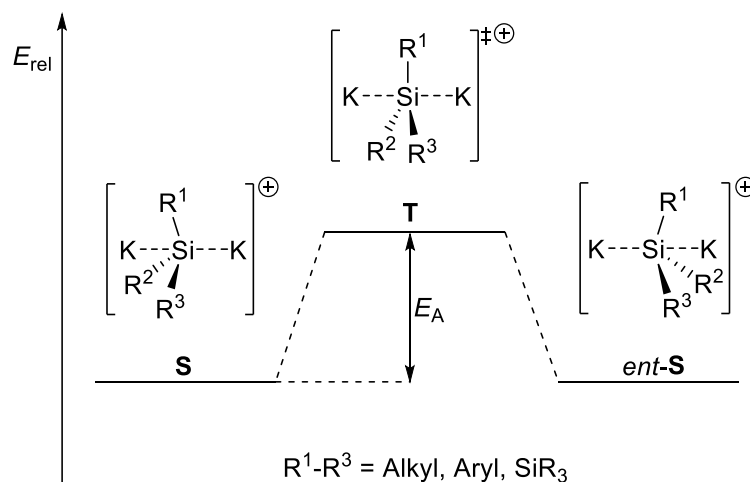


Abbildung 25: Modellsystem zur Berechnung der Inversionsbarriere (E_A) eines Kaliumsilanids unter Beteiligung eines zweiten Kaliumkations.

Dabei sind die Addukte **S** und *ent-S* energetisch äquivalent, weswegen in den folgenden Abbildungen auf die Darstellung von *ent-S* jeweils verzichtet wird. Um eine möglichst realitätsnahe Beschreibung des Modellsystems zu gewährleisten, ist es zunächst wichtig die Koordinationssphäre des Kaliumkations in Betracht zu ziehen. Während Lithiosilane in den überwiegenden Fällen eine Koordinationszahl von vier aufweisen (vgl. Kapitel 4.3.2), zeigen Kaliumkationen eine durchaus variable Zahl an stabilisierenden Wechselwirkungen. Um einen möglichen Einfluss der Koordinationszahl der Kaliumzentren zu untersuchen, wurde die Aktivierungsenergie für Trimethylsilylkalium unter Variation dieser (**120-123**) berechnet (vgl. Abbildung 26).

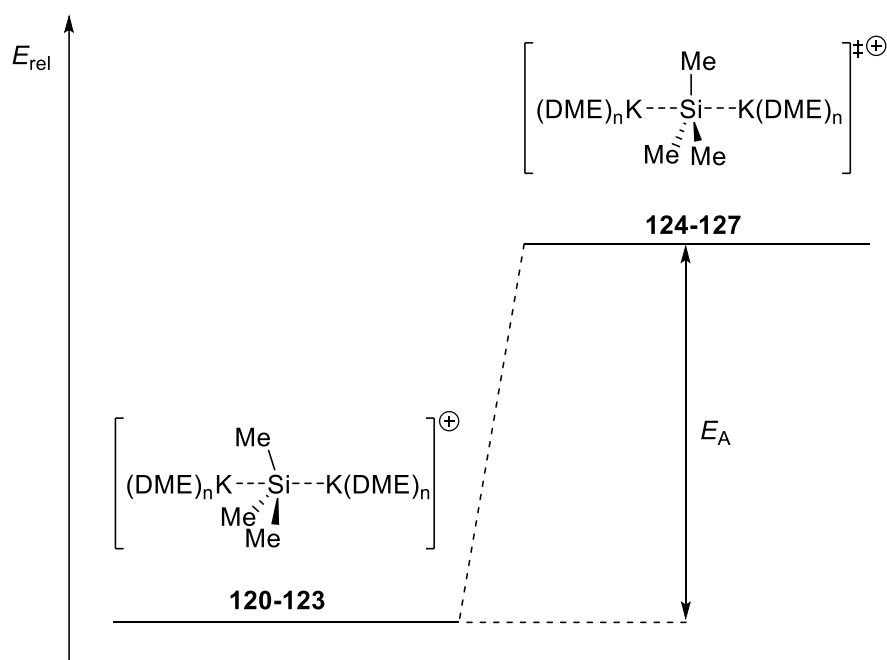


Abbildung 26: Berechnung der Aktivierungsenergie (E_A) der Inversion von Trimethylsilylkalium unter Variation der Koordinationszahl an den Kaliumzentren ($n = 3, 4, 5, 6$) [M062X/6-311+G(d)].

Die durch Variation der Donormenge n berechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 5 zusammengefasst. An dieser Stelle sei dazu angemerkt, dass n nicht der Koordinationszahl am Kaliumzentrum entspricht, da ein zusätzlicher Kontakt zur negativen Ladung am Siliciumzentrum besteht. Die Koordinationszahl (KZ) ergibt sich daher als $\text{KZ} = n + 1$.

Tabelle 5: Berechnete Aktivierungsenergien der Inversion der Kaliumsilanidaddukte **120-123** in Abhängigkeit der Donorenanzahl (n) an den Kaliumzentren.

n	E_A [kJ·mol ⁻¹]
3	156
4	162
5	160
6	160

Auch für das analoge Addukt mit [18]Krone-6 als Donor für die Kaliumzentren konnte eine Aktivierungsenergie von 159 kJ·mol⁻¹ berechnet werden. Die Differenzen der berechneten Aktivierungsenergien liegen somit alle im Fehlerbereich der verwendeten Methode und es liegt nahe, dass die Koordinationssphäre der Kaliumzentren keinen Einfluss nimmt. Aufgrund der strukturellen Nähe der Edukte **120-123** zu den Übergangszuständen **124-127** erscheint es plausibel, dass die Fehler, welche sich durch nicht ideal beschriebene Koordinationssphären ergeben, im Edukt und im Übergangszustand kompensieren. Die relative Lage der Energien wird somit nicht beeinflusst.

4.2.2 Einfluss der Substituenten auf die Inversionsbarriere von Kaliumsilaniden

In den folgenden Ausführungen zur Berechnung der Inversionsbarriere wird stets [18]Krone-6 als Donor für die Kaliumzentren verwendet. Das einfachste berechnete System ist das Trimethylsilylkaliumaddukt **128** mit zwei Kronenetherdonoren an den Kaliumzentren (vgl. Abbildung 27).

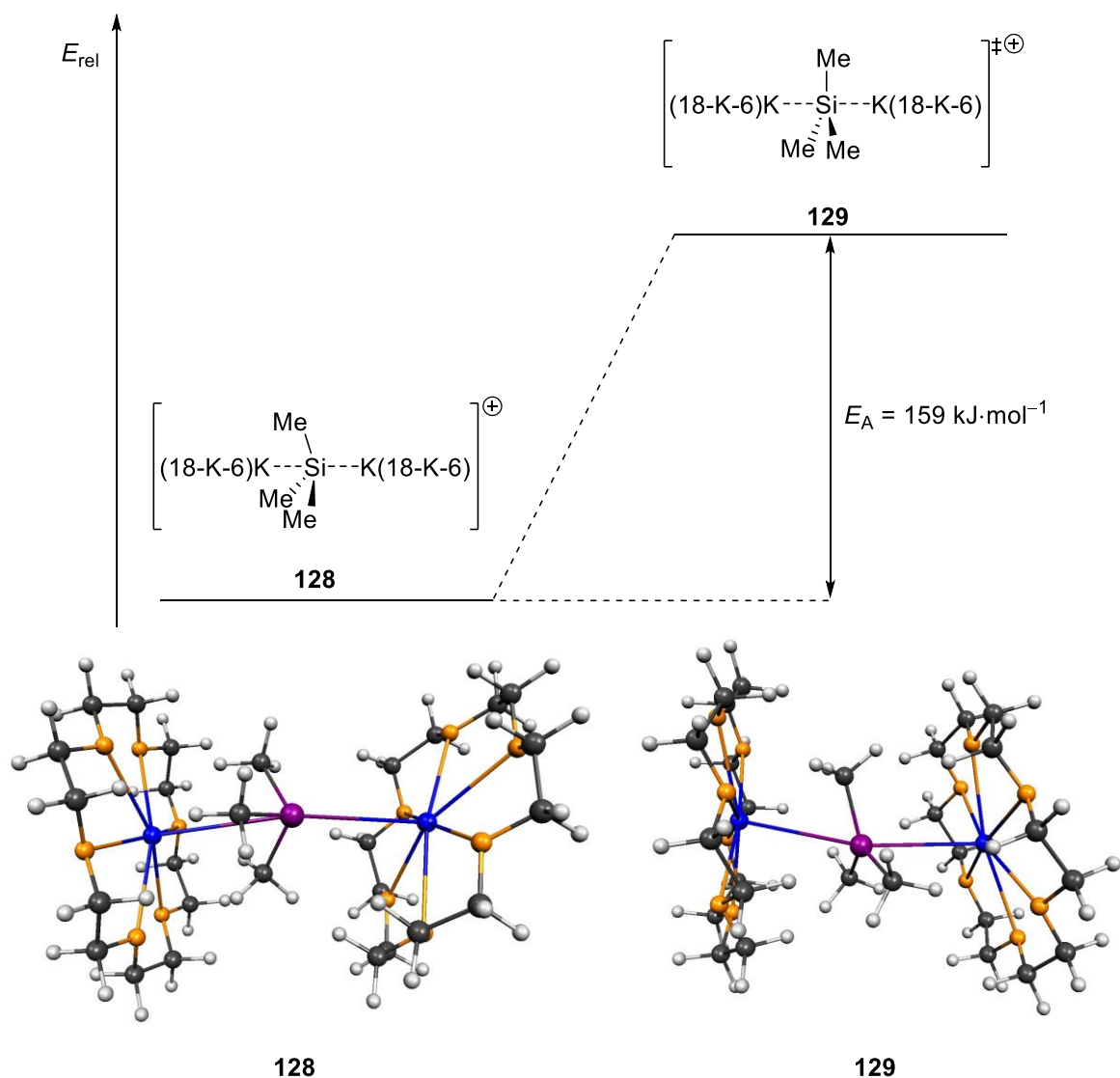


Abbildung 27: Berechnete Inversionsbarriere für das Trimethylsilylkaliumaddukt **128** (oben) und berechnete Geometrien der stationären Punkte (unten) [M062X/6–311+G(d)].

Wie der Molekülgeometrie von Addukt **128** zu entnehmen ist (vgl. Abbildung 27, unten), weicht der K–Si–K-Winkel deutlich von 180° nach unten ab. Eine rein nach geometrischen Gesichtspunkten ideale Anordnung wäre bei einem Winkel von 180° erreicht. Dies spiegelt sich auch im Übergangszustand **129** wider, in dem die planare Trimethylsilyleinheit „abknickt“. Der Übergangszustand zeigt also keine ideale Geometrie für die Wechselwirkung der Kaliumzentren mit der negativen Ladung am Siliciumzentrum, welche in einem p-artigen Orbital lokalisiert ist. Unter diesen Gesichtspunkten ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die Inversion von $159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Berechnungen von AUER legen ähnlich hohe Barrieren für ein analoges Lithiosilan nahe.^[63] Während die experimentellen Untersuchungen der vorigen Kapitel zum hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid **97** gezeigt haben, dass eine Racemisierung deutlich schneller verläuft als für das analoge Lithiosilan, ist die berechnete

Inversionsbarriere des Kaliumsilanidaddukts **128** also in ähnlicher Größenordnung wie die berechneten Lithiosilane von AUER. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen Lithium- und Kaliumsilaniden zu schaffen, wurde das Trimethylsilyllithiumaddukt **130** ebenfalls berechnet.

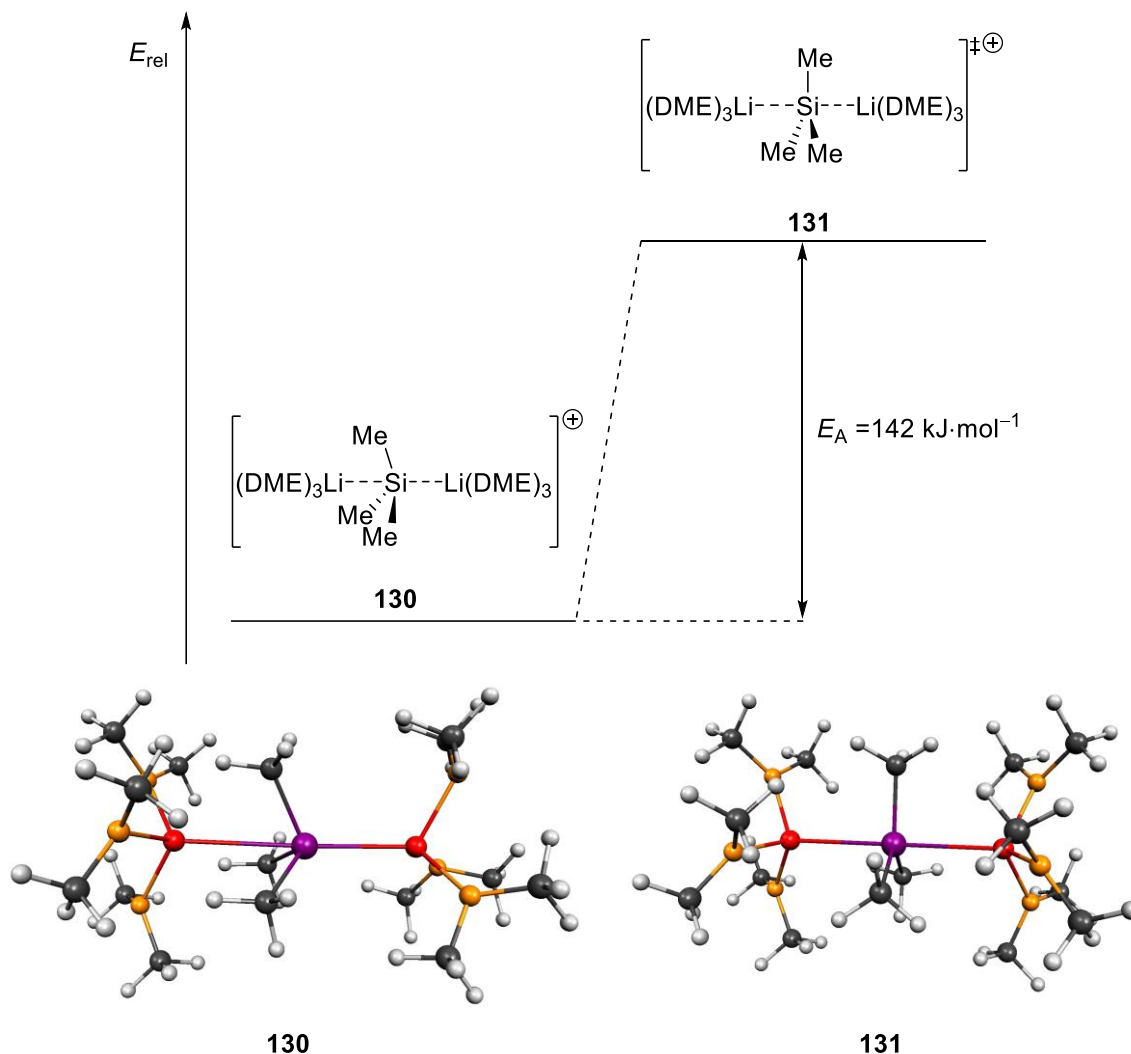


Abbildung 28: Berechnete Inversionsbarriere für das Trimethylsilyllithiumaddukt **130** (oben) und berechnete Geometrien der stationären Punkte (unten) [M062X/6-311+G(d)].

Weder die Struktur des Addukts **130**, noch die Übergangszustandsstruktur **131** zeigen ein Abknicken der Trimethylsilyleinheit. Die beiden berechneten stationären Punkte zeigen somit eine ideale Geometrie für die Wechselwirkung der Lithiumzentren mit der negativen Ladung am Siliciumzentrum. Unter diesen Gesichtspunkten konnte eine Inversionsbarriere von $142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden.

Im Folgenden sollen drei Erklärungsansätze für die Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretischen Beobachtungen aufgeführt werden:

1. Die Inversionsbarriere des Kaliumaddukts **128** wird in den Berechnungen durch das Abknicken der planaren Trimethylsilyleinheit überschätzt.
2. Die Inversionsbarrieren für Lithiosilane und Kaliumsilanide sind tatsächlich ähnlich und die schnellere Racemisierung von Kaliumsilaniden hat andere Ursachen.
3. Es gibt einen alternativen Racemisierungsmechanismus als den für die Berechnungen zugrunde gelegten.

1. *Die Inversionsbarriere des Kaliumaddukts 128 wird in den Berechnungen durch das Abknicken der planaren Trimethylsilyleinheit überschätzt.*

Durch das in den Berechnungen beobachtete Abknicken der planaren Trimethylsilyleinheit im Übergangszustand **129** sind die Wechselwirkungen der negativen Ladung mit den kationischen Kaliumzentren weniger stark ausgeprägt.

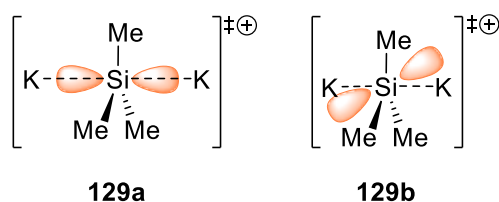


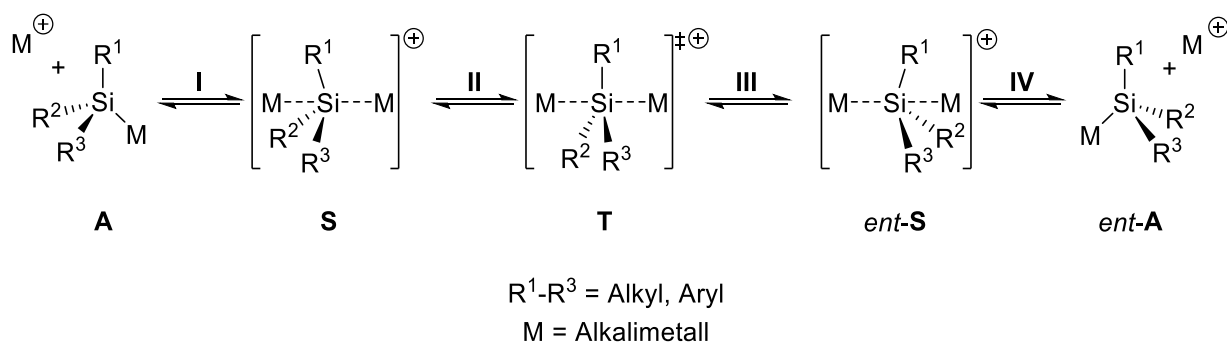
Abbildung 29: Schematische Darstellung der K–Si–K-Wechselwirkungen in einem geometrisch idealen Addukt **129a** (links) und dem beobachteten *abgelenkten* Addukt **129b** (rechts). Die Kronenetherdonoren sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

Eine ideale Geometrie wäre erreicht, wenn die Trimethylsilyleinheit genau orthogonal zur K–Si–K-Achse angeordnet wäre und das p-artige HOMO mit den Kaliumzentren wechselwirkt (vgl. **129a**). Ein Abknicken würde zu weniger attraktiven Wechselwirkungen zwischen HOMO und kationischen Kaliumzentren und damit zu einem energetisch ungünstigeren Übergangszustand führen. Somit wäre die Inversionsbarriere deutlich überschätzt. Das in den Berechnungen beobachtete Abknicken scheint durch agostische Wechselwirkungen der Methylgruppen mit den kationischen Kaliumzentren verursacht zu werden. Wie die Molekülgeometrie von **129** zeigt (vgl. Abbildung 27), sind die Kronenetherdonoren schräg angeordnet, wodurch an den Kaliumzentren mehr Platz vorhanden ist. Da die Methylgruppen durch die höhere Elektronegativität von Kohlenstoff im Vergleich zu Silicium eine erhöhte negative Ladung tragen, begünstigt dies die Ausbildung von agostischen Wechselwirkungen und einem damit verbundenen Abknicken der planaren Trimethylsilyleinheit. Dieses Abknicken wird bereits in den Übergangszuständen **124-127**, in denen die Kaliumzentren durch einfache Ether-Donoren abgesättigt sind, beobachtet. Jedoch sind diese Wechselwirkungen und das Ausmaß des Abknickens in den errechneten Molekülstrukturen schwer durch Bindungslängen zu beschreiben oder gar zu quantifizieren. Um weitere Hinweise auf derartige agostische Wechselwirkungen zu erhalten, wurde in den folgenden Ausführungen dieses Kapitels ein

Modellsystem mit einem Alkylsubstituenten berechnet. Aufgrund der elektronischen Struktur sollten in diesem Modellsystem die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Substituent und Kaliumzentren besonders ausgeprägt und die damit verbundenen strukturellen Änderungen dadurch gut sichtbar sein.

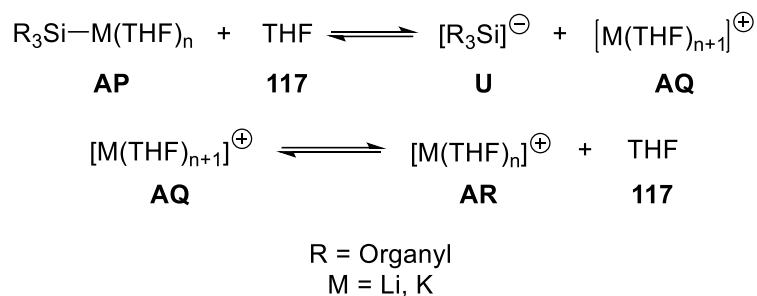
2. Die Inversionsbarrieren für Lithiosilane und Kaliumsilanide sind tatsächlich ähnlich und die schnellere Racemisierung von Kaliumsilaniden hat andere Ursachen.

Unter der Annahme, dass die Inversionsbarriere von Lithium- und Kaliumsilaniden tatsächlich gleich ist, könnten andere Gründe für die im vorigen Kapitel experimentell beobachtete schnellere Racemisierung von Kaliumsilaniden verantwortlich sein. Um dies genauer zu beschreiben soll in den folgenden Ausführungen der Fokus auf die anderen Teilschritte des Racemisierungsprozesses gelegt werden. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die folgenden Überlegungen der Annahme unterliegen, dass sich sämtliche Gleichgewichte, die am Racemisierungsmechanismus beteiligt sind, schnell einstellen und niedrige Barrieren aufweisen. Andernfalls treffen die hier zugrunde gelegten Annahmen nicht zu. Der Racemisierungsmechanismus unter Beteiligung eines zweiten Kations wurde bereits im vorigen Kapitel diskutiert, die Teilschritte sind in Schema 59 zur Veranschaulichung jedoch nochmals aufgeführt.



Schema 59: Inversionsmechanismus von Alkalimetallsilaniden unter Beteiligung eines zweiten Metallkations (Mechanismus B).

Das *freie* Metallkation (M^+), welches in Teilschritt I zur Bildung des Addukts **S** benötigt wird, kann durch Ablösung dieses von einem zweiten Metallsilanid gemäß der in Schema 60 gezeigten Reaktion erhalten werden.



Schema 60: Ablösung des Metallkations durch Solvatisierung durch ein weiteres THF-Molekül (oben) und Ablösung eines solvatisierenden THF-Moleküls vom vollständig solvatisierten Metallkation (unten).

In den experimentellen Untersuchungen konnte eine eindeutige Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeit der Racemisierung beobachtet werden, was auf eine Reaktion zweiter Ordnung hindeutet. Zu beachten gilt, dass der gesamte Racemisierungsprozess aus vier Teilschritten besteht, welche als Gleichgewichtsreaktionen formuliert werden. Die experimentell beobachtete Konzentrationsabhängigkeit offenbart somit lediglich die Reaktionsordnung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Sowohl die Ablösung des Metallkations von einem Silanid, als auch Teilschritt I sind bimolekulare Reaktionen, die eine Reaktion zweiter Ordnung darstellen können. Nun gilt es zu klären, inwiefern die Natur des Metallkations (Li vs. K) diese Teilschritte beeinflusst und wie sich das auf die experimentell beobachtete Racemisierungsgeschwindigkeit auswirkt.

Ein erster möglicher Erklärungsansatz zeigt sich bei genauerer Betrachtung der beiden Gleichgewichtsreaktionen zur Bildung *freier* Metallkationen (vgl. Schema 60). Sowohl im Fall von Lithium, als auch bei Kalium ist der erste Schritt der eigentlichen Ablösung unerlässlich. In der Relevanz des zweiten Schritts (vgl. Schema 60, unten) unterscheiden sich die Fälle von Lithium und Kalium jedoch. Es ist hinlänglich bekannt das Lithium in den meisten Fällen eine Koordinationszahl von vier aufweist. So ist auch in THF-Lösung zu erwarten, dass ein abgelöstes Lithiumkation des Typs **AQ** durch vier THF-Donoren koordiniert wird. Damit dieses Kation dann mit der negativen Ladung eines weiteren Silylanions wechselwirken und ein Addukt des Typs **S** bilden kann, muss es zur Ablösung eines THF-Donors unter Bildung von **AR** kommen. Diverse Untersuchungen zu Kaliumverbindungen haben gezeigt, dass Kalium durchaus in der Lage ist Wechselwirkungen zu einer variablen Anzahl an Donoren auszubilden. So sind Beispiele mit vier Kontakten, aber auch Beispiele mit deutlich mehr bekannt. Im Hinblick auf den Racemisierungsmechanismus kann sich dies insofern auswirken, als dass die Ablösung eines THF-Donors zur Bildung von **AR** nicht erforderlich ist, da im Gegensatz zu Lithium keine freie Koordinationsstelle vorhanden sein muss. Durch die Möglichkeit variable Koordinationsphären aufzuweisen, kann ein vollständig solvatisiertes Kaliumkation bereits mit einem weiteren Silylanion wechselwirken. Dies würde die Relevanz der zweiten Gleichgewichtsreaktion eliminieren. Berechnungen von AUER haben gezeigt, dass die

Ablösung eines Donors von einem vierfach koordinierten Lithiumkation rund $52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erfordert, was bereits darauf hindeutet, dass das Gleichgewicht dieser Reaktion stark auf der Seite der Edukte liegt.^[41] Dieser Unterschied zwischen Lithium und Kalium führt dazu, dass die Konzentration der zur Adduktbildung **S** erforderlichen Metallkationen im Fall von Kalium höher ist als von Lithium. In einer Reaktion zweiter Ordnung sollte dies zu einer Abnahme der Halbwertszeit bzw. Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Darüber hinaus soll im Folgenden geklärt werden, ob die Natur des Metallkations den Schritt der eigentlichen Metallablösung beeinflusst (vgl. Schema 60, oben). Für Si–K-Bindungen ist ein Bindungscharakter mit deutlich höherem ionischem Anteil zu erwarten als für Si–Li-Bindungen. Dies resultiert zum einen aus der höheren Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner und zum anderen aus größeren Bindungslängen für Si–K-Bindungen. Im Gegenzug ist für die Si–Li-Bindung ein höherer kovalenter Bindungsanteil zu erwarten. Daher sollte die Ablösung eines Kaliumkations von einem anionischen Siliciumzentrum deutlich leichter zu bewerkstelligen sein, als im Fall von Lithium.

Ein weiterer Faktor, der Einfluss auf die Metallablösung haben kann, ist die Tendenz von Kaliumsilaniden invertierte Strukturen zu bilden, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde (vgl. Kapitel 4.1.2). Eine invertierte Struktur zeichnet sich bereits durch eine Ablösung des Metallzentrums vom anionischen Siliciumzentrum aus, was eine Freisetzung des Kations erleichtern sollte. Eine insgesamt einfachere Metallablösung im Fall von Kalium sollte dazu führen, dass sich das Gleichgewicht (gemäß Schema 60, oben) schneller einstellen kann und damit die Konzentration an *freien* Metallkationen höher ist. Die Konsequenzen für die Geschwindigkeit der Bildung des Addukts **S** sind dabei die gleichen wie im vorigen Absatz beschrieben.

3. Es gibt einen alternativen Racemisierungsmechanismus als den für die Berechnungen zugrunde gelegten.

Bis heute gibt es keine experimentellen Studien, die es ermöglichen einen eindeutigen Mechanismus für die Racemisierung von Silylanionen abzuleiten. Umfangreiche Untersuchungen aus dem eigenen Arbeitskreis von AUER beschäftigten sich bereits mit dieser Problematik.^[41,63] Die Ergebnisse dieser Vorarbeiten und der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse liefern wichtige Anhaltspunkte für die Beschreibung der Racemisierung. Jedoch ist es nicht möglich eine verlässliche Mechanismushypothese zu erstellen, weswegen an dieser Stelle ebenfalls keine alternativen Mechanismushypothesen aufgestellt werden. An dieser Stelle soll speziell auf das Aggregationsverhalten von Alkalimetallsilaniden hingewiesen werden. Die experimentellen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids **97** (vgl. Kapitel 4.1.5) erfolgten in THF-Lösung. Für die Berechnungen in diesem Kapitel wurde die Bildung eines Addukts aus einem monomeren Kaliumsilanid mit einem weiteren Metallkation angenommen. Es ist jedoch durchaus denkbar, dass sowohl Silyllithium- als auch Silylkaliumverbindungen in

dimeren oder oligomeren Strukturen in Lösung vorliegen. In der Literatur sind verschiedene Beispiele für höher aggregierte Alkalimetallsilanide bekannt, darunter auch von AUER aus dem eigenen Arbeitskreis.^[7,20,71]

Um die zuvor beschriebene Relevanz von agostischen Wechselwirkungen näher zu untersuchen, wurde das Modellsystem **132** mit einem Alkylsubstituenten berechnet (vgl. Abbildung 30).

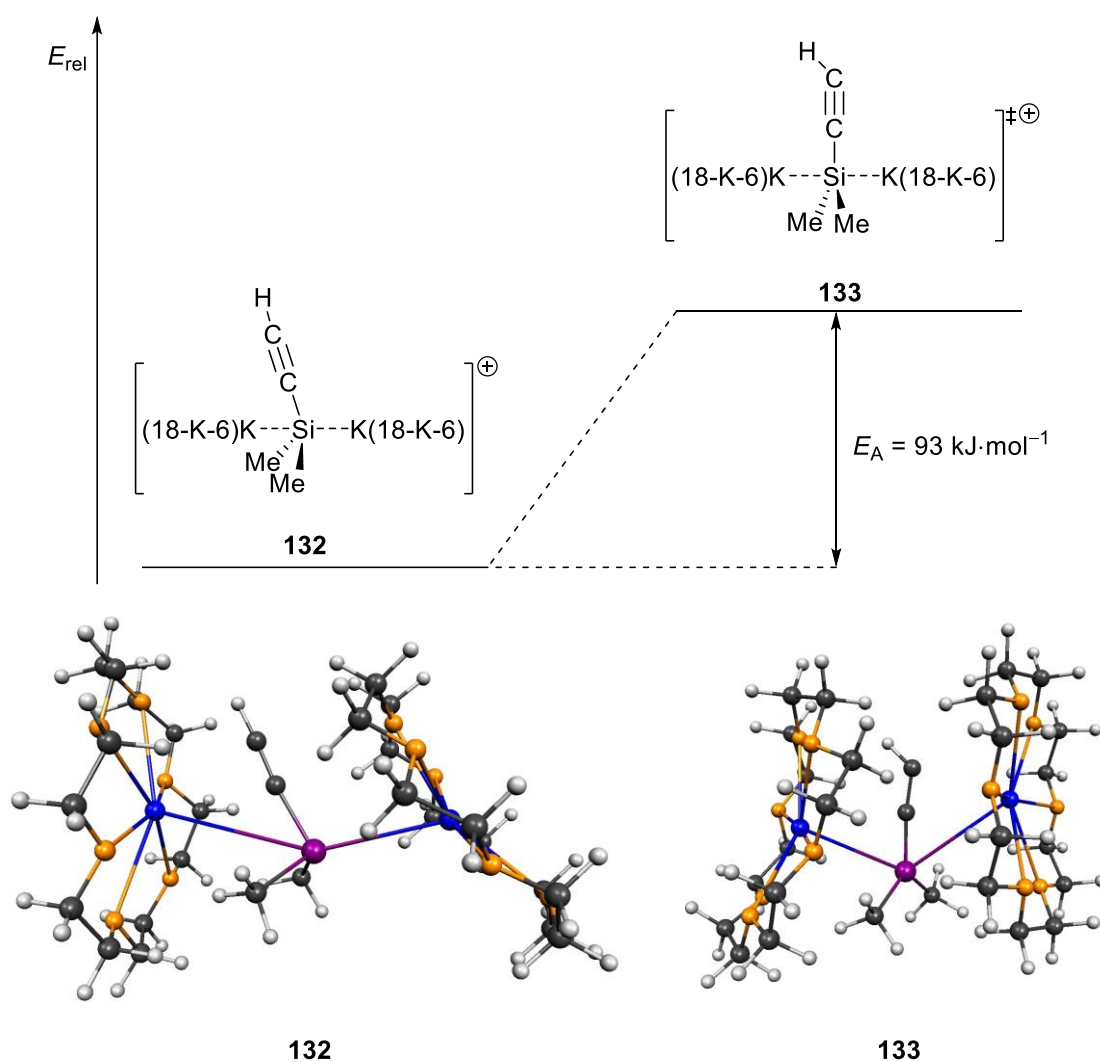


Abbildung 30: Berechnete Inversionsbarriere für das alkinylsubstituierte Kaliumsilanid **132** (oben) und berechnete Geometrien der stationären Punkte (unten) [M062X/6-311+G(d)].

Die Inversionsbarriere ist hier mit $93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zum Trimethylsilylkalium **128** deutlich gesenkt. Durch das Vorhandensein eines π -Systems ist es möglich den planaren Übergangszustand zu stabilisieren, indem die negative Ladung am Silicium delokalisiert wird.^[91] Dies gilt nicht nur für den hier berechneten Alkinylsubstituenten, sondern vor allem auch für aromatische Substituenten, wie AUER durch Berechnungen zeigen konnte.^[63] Die berechnete Molekülgeometrie von Übergangszustand **133** zeigt eine eindeutige Wechselwirkung zwischen dem Alkinylsubstituenten und den Kaliumzentren.

Das deutet bereits auf eine hohe Ladungsdichte im Substituenten hin, wodurch diese Wechselwirkung besonders attraktiv und der Übergangszustand stabilisiert wird. Das Modellsystem zeigt somit eine entscheidende strukturelle Eigenschaft eines Übergangszustandes auf, die nicht durch experimentelle analytische Methoden untersucht werden kann.

Ein weiterer Indikator für die Stabilisierung der Ladung durch den Alkynylsubstituenten liefert der Vergleich der Molekülstrukturen **132** und **133**. Während die CCH-Einheit in **132** annähernd linear ist, was für sp -hybridisierte Kohlenstoffe zu erwarten ist, zeigt der terminale Kohlenstoff in **133** eine gewinkelte Geometrie. Der C–C–H-Winkel liegt hier bei rund 121° , was nach geometrischen Gesichtspunkten auf eine sp^2 -Hybridisierung und eine hohe negative Ladung am terminalen Kohlenstoff hindeutet. Die Betrachtungen zum alkinsubstituierten Modellsystem zeigen nicht nur die agostischen Wechselwirkungen zwischen Substituenten und Kaliumzentren, sondern sind auch von besonderer Relevanz als Modellsysteme für Substituenten mit π -Systemen. Dies ist besonders im Hinblick auf die Darstellung von enantiomerenreinen Silylanionen wichtig, bedenkt man die Notwendigkeit von Phenylgruppen für viele Darstellungsmethoden.

Um den Effekt der Absenkung der Inversionsbarriere näher zu untersuchen und Informationen über mögliche elektronische Effekte der Substituenten zu erhalten, wird in den folgenden Ausführungen ein silylsubstituiertes Modellsystem berechnet. Die in Kapitel 2.3 vorgestellten Arbeiten von AUER sowie FLOCK und MARSCHNER haben gezeigt, dass elektropositive Substituenten am invertierenden Siliciumzentrum die Aktivierungsenergie der Inversion senken, während elektronegative Substituenten diese erhöhen.^[62,63] Um diesen Einfluss auch für Kaliumsilanide zu untersuchen, wurde die Inversionsbarriere für das silylsubstituierte Kaliumsilanid **134** berechnet (vgl. Abbildung 31).

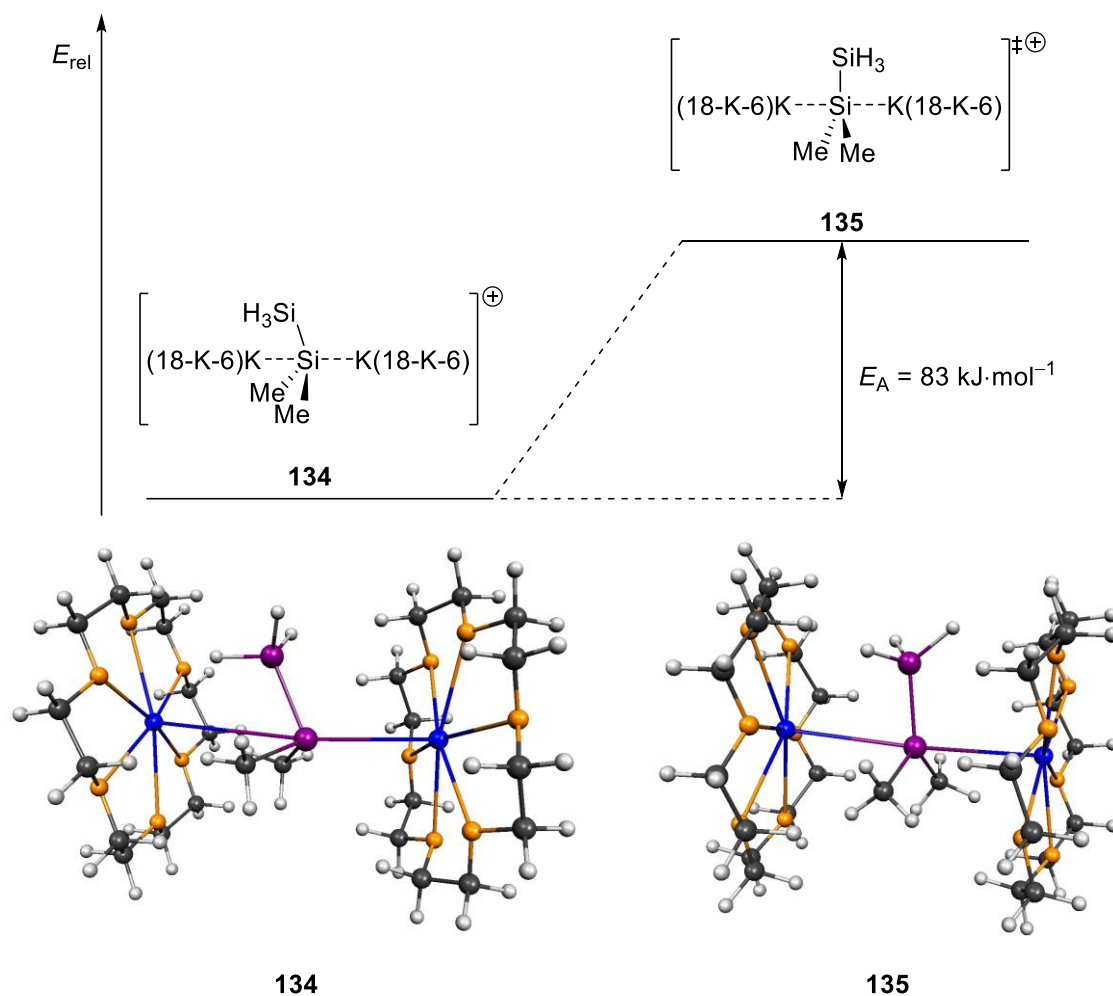


Abbildung 31: Berechnung der Aktivierungsenergie (E_A) der Inversion des silylsubstituierten Kaliumsilanids **134** (oben) und berechnete Geometrien der stationären Punkte (unten) [M062X/6-311+G(d)].

Auch für **134** und **135** kann ein leichtes Abknicken der trigonal planaren Silyleinheit beobachtet werden. Nichtsdestotrotz errechnet sich für das Kaliumsilanid **134** eine Inversionsbarriere von lediglich rund $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Silylsubstituent senkt die Aktivierungsenergie der Inversion also um rund die Hälfte. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der BENT-Regel, nach der das Zentralatom s-Charakter in den Bindungen zu den elektropositiven Substituenten konzentriert.^[60,61] Somit konzentriert das invertierende Siliciumzentrum s-Charakter in der Bindung zum Silylsubstituenten und folglich besitzt das Orbital des freien Elektronenpaares erhöhten p-Charakter. Dies erleichtert die Bindungsumorganisation vom Edukt **134** zum Übergangszustand **135** und die Aktivierungsenergie wird deutlich gesenkt. Neben der BENT-Regel liefert die Betrachtung der relevanten Molekülorbitale des Übergangszustands **135** jedoch eine weiterführende Erklärung für die niedrige Inversionsbarriere.

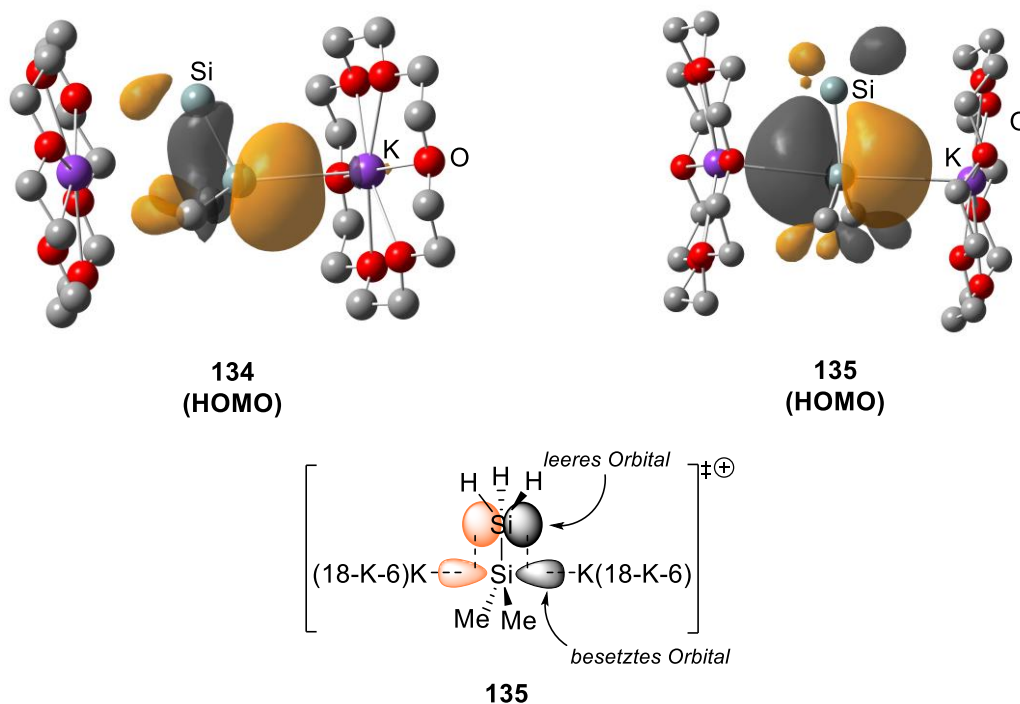


Abbildung 32: Visualisierung des HOMO des Addukts **134** (links) sowie des Übergangszustands **135** (rechts) und schematische Darstellung der stabilisierenden Orbitalwechselwirkung im Übergangszustand **135** (unten). Sämtliche Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

Das HOMO des Übergangszustands **135**, welches hohen 3p-Charakter besitzen sollte, zeigt keine symmetrische Orientierung, sondern vielmehr eine Deformation in Richtung des Silylsubstituenten (vgl. Abbildung 32, rechts). Diese Deformation deutet auf eine Wechselwirkung des HOMO mit einem anderen Molekülorbital hin. Vermutlich findet diese Wechselwirkung mit einem vakanten antibindenden Orbital der Si–H-Bindungen des Silylsubstituenten statt. Auf diese Weise kann die negative Ladung des invertierenden Siliciumzentrums delokalisiert und damit stabilisiert werden. In der pyramidalen Adduktstruktur **134** ist eine derartige Wechselwirkung schlechter oder überhaupt nicht möglich, da das HOMO hohen 3s-Charakter besitzt (vgl. Abbildung 32, links). Erfährt der Übergangszustand **135** somit eine Stabilisierung und die Adduktstruktur **134** hingegen nicht, führt dies zu einer deutlichen Abnahme der Inversionsbarriere.

Um diesen Effekt weiter zu beleuchten, wurden zwei vereinfachte Modellsysteme berechnet, welche Metalleinflüsse nicht berücksichtigen (vgl. Abbildung 33). Dabei trägt das invertierende Siliciumzentrum eine Methylgruppe (**136** und **137**) bzw. einen Silylrest (**138** und **139**), was einen direkten Vergleich zwischen Silicium- und Kohlenstoffsubstituenten ermöglicht.

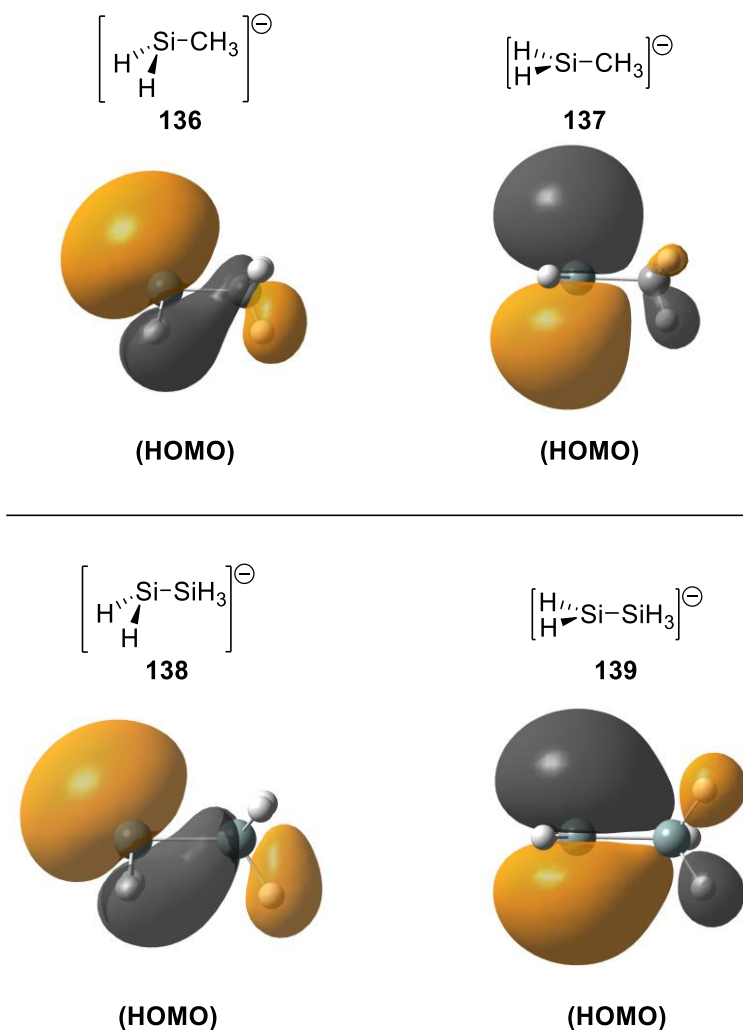


Abbildung 33: Visualisierung der HOMOs der Modellsysteme unter Berücksichtigung der pyramidalen Anionen **136** und **138** sowie der planaren Übergangszustände **137** und **139** zur Untersuchung des Stabilisierungseffektes durch Silylgruppen. Die planaren Siliciumzentren in **137** und **139** wurden durch Festlegung der Bindungswinkel in einer planaren Geometrie fixiert. Darüber hinaus wurden die vier berechneten Molekülstrukturen einer Geometrieoptimierung ohne weitere Einschränkungen unterzogen.

Die Visualisierung der relevanten Molekülorbitale zeigt deutlich den Effekt des Silylsubstituenten: Während das HOMO in **137**, welches einem 3p-artigen Orbital entspricht, eine symmetrische Form zeigt, ist das HOMO in **139** deutlich in Richtung des Silylsubstituenten deformiert. Durch diese Deformation kommt es zu einem Überlapp des HOMO mit einem vakanten antibindenden Orbital der Si–H-Bindungen und der Übergangszustand wird stabilisiert. Es sei darauf hingewiesen, dass an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden kann, dass eine derartige Wechselwirkung in geringem Maße auch in **137** stattfindet. Jedoch ist aufgrund der Größe der Orbitale zu erwarten, dass der Überlapp der relevanten Orbitale und damit die Stabilisierung der negativen Ladung im Falle eines Silylsubstituenten (**139**) deutlich stärker ausgeprägt ist.

Für ein ähnliches Modellsystem eines Lithiosilans nach AUER, das auch einen Silylsubstituenten trägt, konnte eine Inversionsbarriere von $107 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden (vgl. Kapitel 2.3.2). Zu beachten gilt jedoch, dass am invertierenden Siliciumzentrum neben dem Silylsubstituenten eine Methylgruppe und ein einfacher Wasserstoffsubstituent vorhanden ist. Nichtsdestotrotz liegt die Inversionsbarriere für das Lithiosilan deutlich höher als für Kaliumsilanid **134**, was im Einklang mit den experimentellen Untersuchungen des vorigen Kapitels ist. An dieser Stelle sei außerdem angemerkt, dass Methylgruppen (aufgrund der höheren Elektronegativität von Kohlenstoff gegenüber Silicium) ebenfalls als elektronegative Substituenten anzusehen sind. Dies erklärt die erhöhte Inversionsbarriere bei sukzessivem Austausch von Wasserstoffsubstituenten durch Methylgruppen, wie es durch FLOCK und MARSCHNER beobachtet wurde (vgl. Kapitel 2.3).^[62] Überträgt man diese Überlegungen auf das Modellsystem von AUER, so sollte die Inversionsbarriere bei zwei Methylgruppen neben dem Silylsubstituenten noch höher als $107 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen.

Die Ergebnisse der Berechnungen zur Inversion von Kaliumsilaniden lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Inversionsbarriere für einfache Kaliumsilanide scheint in den quantenchemischen Berechnungen ähnlich hoch zu sein wie für Lithiosilane. Dies kann zum einen daran liegen, dass die berechneten Molekülstrukturen durch agostische Wechselwirkungen nicht ideale Wechselwirkungen zeigen oder zum anderen, dass die Gleichgewichtslagen der anderen Teilschritte durch die Natur des Metallkations verändert werden. Darüber hinaus ist es denkbar, dass ein vollständig anderer Racemisierungsmechanismus möglich ist.
2. Unter der Annahme, dass die Inversion unter Beteiligung eines zweiten Metallkations verläuft, scheint der Einfluss von elektropositiven Substituenten auf die Inversionsbarriere der gleiche zu sein wie in Lithiosilanen.
3. Durch Betrachtung der relevanten Molekülorbitale anhand eines Kaliumsilanids sowie anhand zweier Modellsysteme konnte der Effekt von Silylgruppen auf die Inversionsbarriere erklärt werden. Stabilisierende Orbitalwechselwirkungen scheinen die Übergangszustände zu stabilisieren und die Inversionsbarriere signifikant zu senken.
4. Die Inversionsbarrieren scheinen (mit einer Ausnahme) niedriger zu sein als in den analogen Lithiosilanen.

Im Folgenden soll auf den letzten Punkt genauer eingegangen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Modellsysteme und der Entwicklung von Rechenmethoden über die letzten 20 Jahre ist ein direkter Vergleich der hier präsentierten Berechnungen mit denen von AUER sowie FLOCK und MARSCHNER nur bedingt möglich. Zur Zeit der Veröffentlichung dieser beiden Arbeiten wurden derartige DFT-Rechnungen ohne Berücksichtigung von

Dispersionseffekten durchgeführt. Erste Arbeiten von GRIMME *et al.* zur heute standardmäßig für Berechnungen mit DFT-Funktionalen wie B3LYP verwendeten GRIMME-Dispersionsskorrektur stammen aus dem Jahre 2010.^[92] Gerade für anionische Systeme wie Lithium- oder Kaliumsilanide erscheinen Dispersionseffekte von hoher Relevanz zu sein. Die Ergebnisse der Berechnungen legen nichtsdestotrotz nahe, dass die Inversionsbarrieren für Kaliumsilanide im Vergleich zu Lithiosilanen verhältnismäßig niedrig sind. Diese Beobachtungen decken sich mit denen im vorigen Kapitel vorgestellten experimentellen Untersuchungen zur Racemisierung des hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids (vgl. Kapitel 4.1.5). Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht eindeutig gesagt werden kann welcher Teilschritt des Racemisierungsprozesses der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Daher ist nicht eindeutig, ob der hier untersuchte Substituenteneinfluss tatsächlich die Racemisierung beeinflusst. Um einen besseren Einblick in diese Thematik zu erhalten wäre es wünschenswert ein Silylanion mit elektronegativen Substituenten (z.B. $-NR_2$) in hoch enantiomerenangereicherter Form darzustellen und so den Einfluss auf den Racemisierungsprozess besser zu verstehen. Versuche ein solches System zu entwickeln finden sich im folgenden Kapitel.

4.2.3 Fazit

Die in diesem Kapitel beschriebenen quantenchemischen Berechnungen legen einen klaren Einfluss der am invertierenden Siliciumzentrum gebundenen Substituenten auf die Inversionsbarriere dar. Dabei konnte gezeigt werden, dass sowohl durch elektropositive als auch durch Substituenten mit einem π -System die Inversionsbarriere signifikant reduziert wird. Die Ergebnisse sind von besonderer Relevanz für die Wahl von Substituenten bei der Synthese weiterer enantiomerenreiner Kaliumsilanide, da diese determinierend für die Stabilität der Konfiguration am Siliciumzentrum sind.

4.3 Funktionalisierung von Silylanionen über Heteroatomsubstituenten

Neben der Möglichkeit chirale Information mit stabilen Konfigurationen am anionischen Siliciumzentrum zu erzeugen, bieten Silylanionen darüber hinaus die Möglichkeit zur Funktionalisierung durch verschiedenste Substituenten. Eine vielversprechende und zugängliche Klasse stellen dabei vor allem Aminsubstituenten dar. Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu aminofunktionalisierten Silylanionen beschrieben.

4.3.1 Synthese und Reduktion verschiedener aminofunktionalisierter Chlorsilane

Die zugänglichste Methode zur Darstellung von aminofunktionalisierten Silylanionen bietet die direkte Reduktion von Chlorsilanen, welche ein oder zwei Aminsubstituenten tragen. Einige in der Literatur vertretene Beispiele haben gezeigt, dass Si–N-Bindungen durchaus in der Lage sind die reduktiven Bedingungen bei der Direktsynthese der Lithiosilane aus den analogen Chlorsilanen zu tolerieren. Des Weiteren scheint es nicht wie bei alkoxyfunktionalisierten Lithiosilanen zu einer Selbstkondensation unter Si–Si-Bindungsbildung zu kommen (vgl. Kapitel 2.4.2). Nichtsdestotrotz sind in der Literatur nur wenige Beispiele aminofunktionalisierter Silylanionen bekannt.^[49,54,55,69,71] Die beiden bekannten Beispiele tragen am Stickstoff entweder Ethyl- oder Phenylgruppen (Abbildung 34).

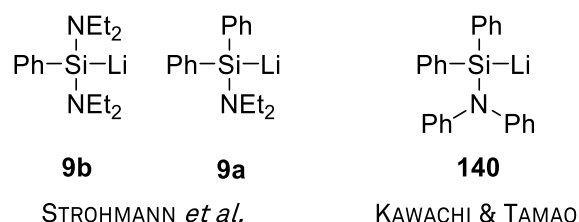
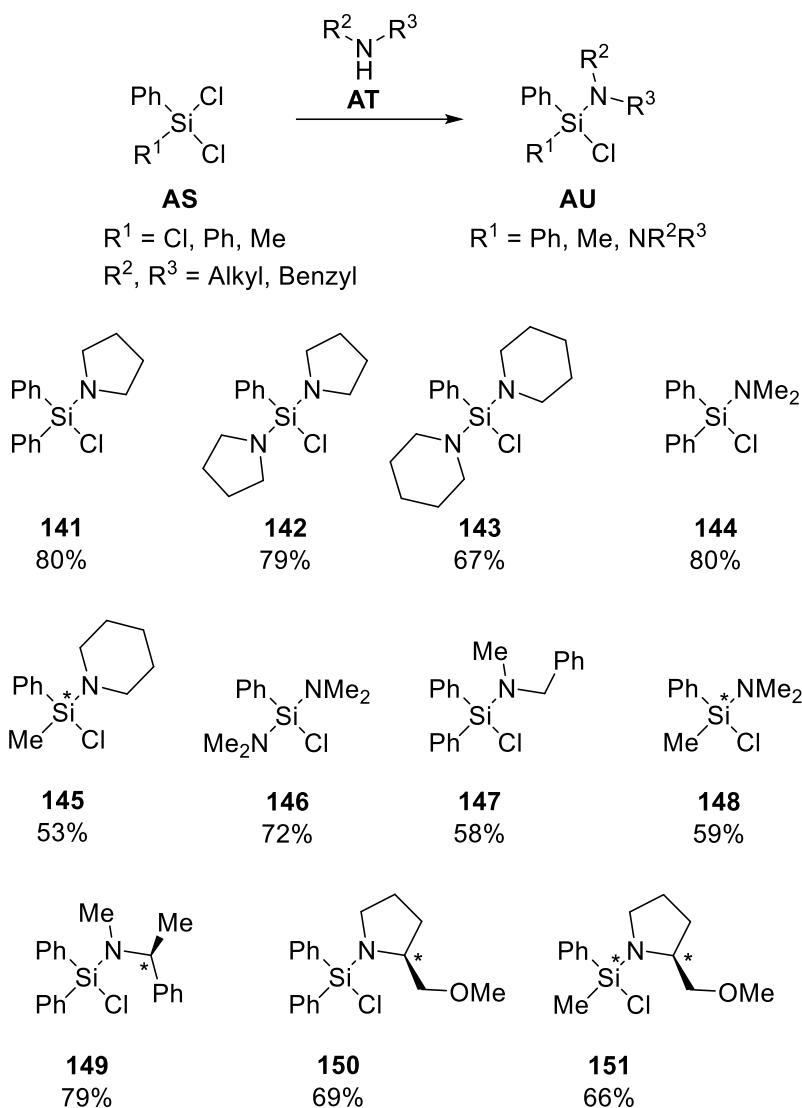


Abbildung 34: Beispiele der einzigen strukturell charakterisierten aminofunktionalisierten Lithiosilane **9a**, **9b** und **140** nach STROHMANN *et al.* sowie KAWACHI und TAMAO.^[49,54,55,69]

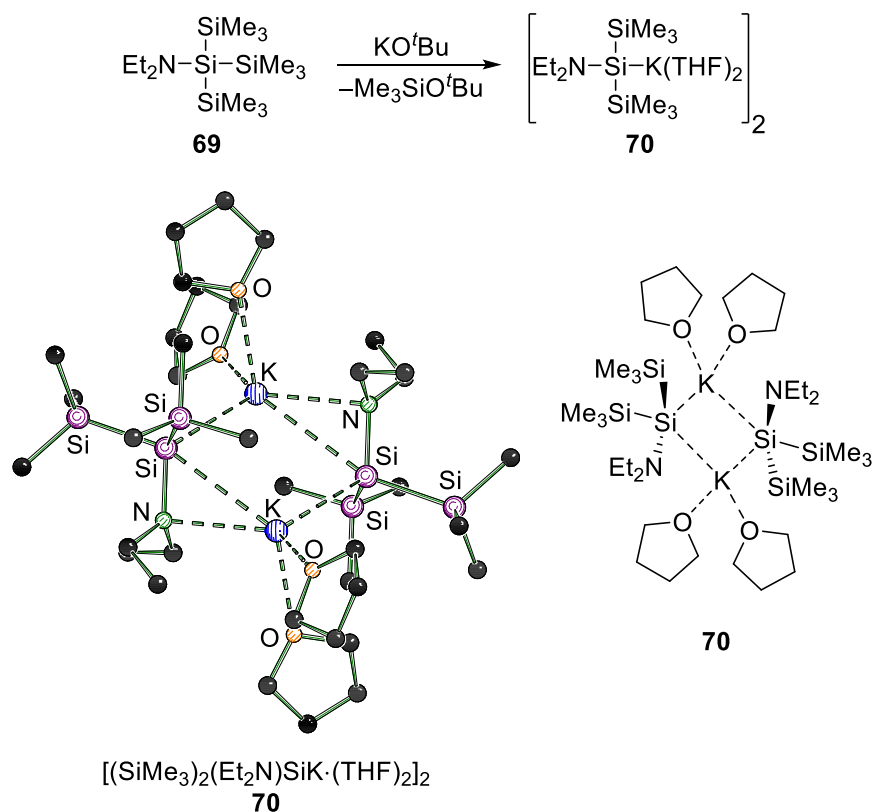
Um das synthetische Potential von aminofunktionalisierten Silylanionen zu erweitern, galt es zunächst die Zugänglichkeit der entsprechenden Chlorsilane als Vorstufen zu gewährleisten. Um dies zu untersuchen, wurden die Chlorsilane des Typs **AU** durch Substitution der Chlorsilane **AS** mit unterschiedlichen Aminen (**AT**) dargestellt. So war es möglich eine Reihe aminofunktionalisierter Chlorsilane **141-151** darzustellen, die unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen (Schema 61).



Schema 61: Darstellung verschiedener aminofunktionalisierter Chlorsilane als Ausgangspunkte für die Darstellung aminofunktionalisierter Lithiosilane.

Die Produkte der Chlorsilansynthesen, welche (mit Ausnahme von **144**, **146** und **148**) neue Vertreter ihrer Verbindungsklasse darstellen, konnten in guten Ausbeuten von bis zu 80% isoliert und vollständig charakterisiert werden. An dieser Stelle zeigt sich bereits eine der synthetischen Vorteile, die sich durch die Einbringung von Aminofunktionalitäten bieten. Es ist möglich neben einfachen Aminosubstituenten wie in **141** oder **143** auch funktionelle Gruppen wie Benzylgruppen (**147**) oder chirale Information (**149–151**) einzubringen. Auf die Möglichkeit zur Einbringung chiraler Information durch die Verwendung chiraler Amine wird in den folgenden Kapiteln noch näher eingegangen.

Fast alle Beispiele aminofunktionalisierter Silylanionen in der aktuellen Literatur sind Lithiosilane. Es gibt lediglich ein Beispiel von ZIRNGAST *et al.* eines aminofunktionalisierten Kaliumsilanids (Schema 62).^[71]



Schema 62: Darstellung eines aminofunktionalisierten Kaliumsilanids **70** durch nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung des Oligosilans **69** mit KO^tBu nach ZIRNGAST (oben) sowie Schakal-Darstellung des isolierten Kaliumsilanids (unten).^[71]

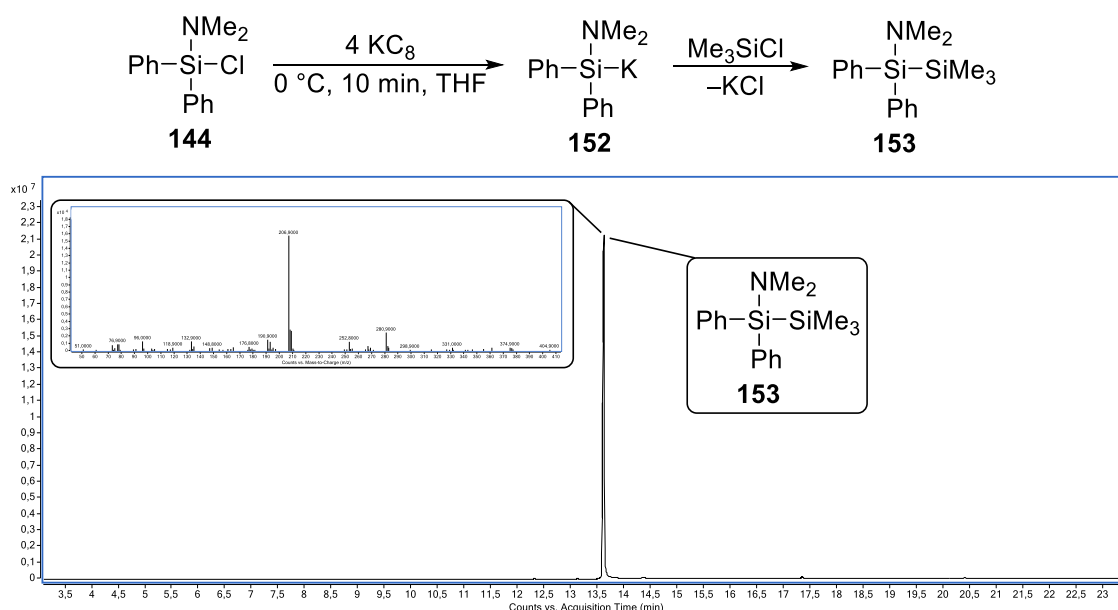
Dabei stellten die Autoren das Silanid **70** durch nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung von Oligosilan **69** her. Im Festkörper zeigt das Kaliumsilanid **70** eine dimere Struktur, in der jedes Kaliumzentrum durch zwei THF-Donoren, beiden anionische Siliciumzentren des Dimers und je ein Stickstoffzentrum koordiniert ist.

Die synthetische Zugänglichkeit aminofunktionalisierter Chlorsilane sollte eine weitere Möglichkeit bieten aminofunktionalisierte Kaliumsilanide darzustellen. Das Reduktionsmittel der Wahl wäre in diesem Fall Kaliumgraphit. Zu dieser möglichen Synthese von aminofunktionalisierten Kaliumsilaniden gilt es zwei Fragen zu klären:

1. Ist eine Reduktion der aminofunktionalisierten Chlorsilane mit KC₈ generell möglich?
2. Toleriert die Si–N-Bindung die harschen reduktiven Bedingungen?

Gerade der zweite Punkt zur Toleranz der Si–N-Bindungen gegenüber den harschen reduktiven Bedingungen ist von zentraler Bedeutung. Auch wenn aminofunktionalisierte Chlorsilane sich leicht durch Lithiummetall reduzieren lassen, ist Kaliumgraphit ein deutlich stärkeres Reduktionsmittel. Um diese Fragen zu prüfen, wurde das Chlorsilan **144** mit einem Überschuss Kaliumgraphit in THF umgesetzt (Schema 63). Nach Zugabe des

Chlorsilans zur KC_8 -Suspension konnte eine unmittelbare Verfärbung der Reaktionslösung zu dunkelgrün beobachtet werden.



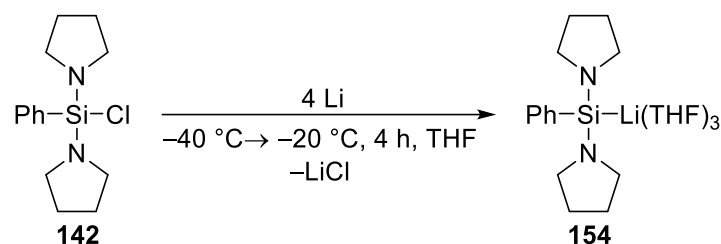
Schema 63: Reduktion des aminofunktionalisierten Chlorsilans **144** mit KC_8 und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan (oben) sowie Gaschromatogramm der Reaktionsmischung (unten).

Dies deutet zumeist auf die Bildung eines Radikalanions bzw. Silylanions hin. Um die Produktbildung zu untersuchen, wurde die Reaktion durch Zugabe von Chlortrimethylsilan gestoppt und das Produktgemisch ohne Aufreinigung mittels Gaschromatographie untersucht (vgl. Schema 63, unten). Wie das Gaschromatogramm zeigt, konnte in der Reaktionsmischung nur das Abfangprodukt **153** des Kaliumsilanids **152** detektiert werden. Dies deutet auf eine saubere Reduktion des Chlorsilans **144** hin. Somit sollte es grundsätzlich möglich sein unterschiedlichste aminofunktionalisierte Chlorsilane mit Kaliumgraphit zu reduzieren und so aminofunktionalisierte Kaliumsilanide herzustellen. Leider war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich strukturelle Untersuchungen an aminofunktionalisierten Kaliumsilaniden durchzuführen, da eine Kristallisation in sämtlichen Versuchen ausblieb.

4.3.2 Strukturen der aminofunktionalisierten Lithiosilane

Die Möglichkeit zur einfachen Substitution von Chlorsilanen mit Aminen und der damit verbundenen Synthese von aminofunktionalisierten Vorläufern für Lithiosilane sowie die hohe Toleranz der Si–N-Bindungen gegenüber reduktiven Bedingungen stellen ein wertvolles Werkzeug als Zugang zu funktionalisierbaren Lithiosilanen dar. Im Folgenden sollen die Lithiosilane, welche aus den funktionalisierten Chlorsilanen des vorigen Kapitels dargestellt werden können, hinsichtlich ihrer Strukturbildung untersucht werden.

Die Lithiosilane werden nach einer Vorschrift von STROHMANN *et al.* durch direkte Reduktion der entsprechenden Chlorsilanvorstufen dargestellt.^[55] Auf diese Weise konnte zunächst das aminofunktionalisierte Lithiosilan **154** als THF-Addukt erhalten werden.



Schema 64: Darstellung des bis(amino)funktionalisierten Lithiosilans **154** durch direkte Reduktion des Chlorsilans **142** mit elementarem Lithium.

Lithiosilan **154** kristallisiert in Form gelber Blöcke aus THF in der Raumgruppe $P2_1/c$ (vgl. Abbildung 35). Die asymmetrische Einheit von Lithiosilan **154** im Festkörper enthält ein monomeres Lithiosilan, in dem das Lithiumzentrum durch das Siliciumzentrum sowie drei THF-Donoren koordinativ gesättigt ist.

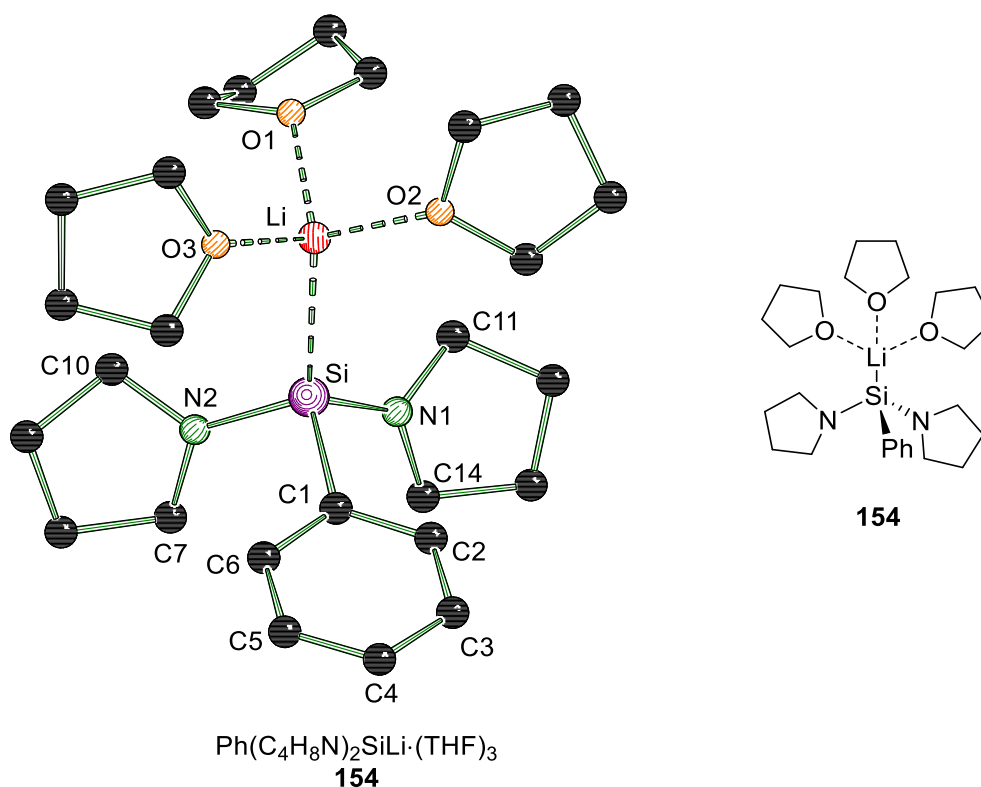


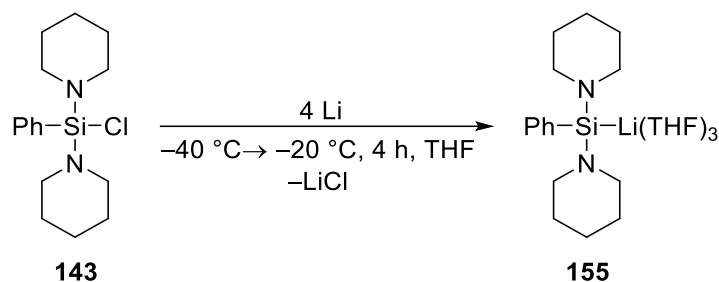
Abbildung 35: Molekülstruktur des aminofunktionalisierten Lithiosilans **154** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome und Fehlorderungen sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si–Li 2.6708(12), Si–C1 1.9307(6), Si–N1 1.7662(5), Si–N2 1.7754(5), Li–O1 1.9973(13), Li–O2 1.9701(12), Li–O3 1.9413(12), C1–Si–N1 98.66(3), C1–Si–N2 98.95(2), N1–Si–N2 109.48(3), Si–N1–C11 125.14(4), Si–N1–C14 128.84(4), C11–N1–C14 105.79(5), Si–N2–C7 126.94(4), Si–N2–C10 126.09(4), C7–N2–C10 106.53(5), Si–C1–C2–C3 173.32(5).

Das Siliciumzentrum zeigt dabei eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Beide Stickstoffzentren zeigen, wie es häufig bei Silylaminen zu beobachten ist, eine trigonal planare Geometrie (Winkelsumme N1: 359.77°; Winkelsumme N2: 359.56).^[93,94] Die Si–Li-Bindungslänge ist mit 2.6708(12) Å vergleichbar zu den bekannten bis(diethylamino)-funktionalisierten Lithiosilanen, die Si–Li-Abstände zwischen 2.627(4) Å und 2.743(6) Å aufweisen.^[55,69,95] Die wichtigsten kristallographischen Daten und Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Strukturverfeinerung und kristallographische Daten für Aminossilyllithium **154**.

Verbindung	154
Empirische Formel	C ₂₆ H ₄₅ LiN ₂ O ₃ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	468.67
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	9.7025(5)
b [Å]	28.6606(16)
c [Å]	10.4276(6)
α [°]	90
β [°]	110.433(2)
γ [°]	120
Zellvolumen [Å ³]	2717.3(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.146
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.114
F(000)	1024.0
Kristallgröße [mm ³]	0.45 × 0.321 × 0.318
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	5.142 – 81.998
Indexbereiche	-17 ≤ h ≤ 17, -52 ≤ k ≤ 52, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	601299
Unabhängige Reflexe	17892 [<i>R</i> _{int} = 0.0363]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	17892/12/327
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.070
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0418, <i>wR</i> ₂ = 0.1193
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0494, <i>wR</i> ₂ = 0.1250
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.54/-0.30

Analog zum Chlorsilan **142** wurde auch das bis(piperidino)substituierte Chlorsilan **143** mit Lithiummetall zum THF-Addukt **155** reduziert.



Schema 65: Darstellung des bis(amino)funktionalisierten Lithiosilans **155** durch direkte Reduktion des Chlorsilans **143** mit Lithiummetall.

Das Lithiosilan **155** kristallisiert aus *n*-Pentan in Form farbloser Plättchen in der Raumgruppe $P3_1$. Die asymmetrische Einheit enthält analog zur Festkörperstruktur von **154** ebenfalls ein monomeres Lithiosilan **155**, in dem das Lithiumzentrum durch drei THF-Donoren sowie das anionische Siliciumzentrum koordiniert ist.

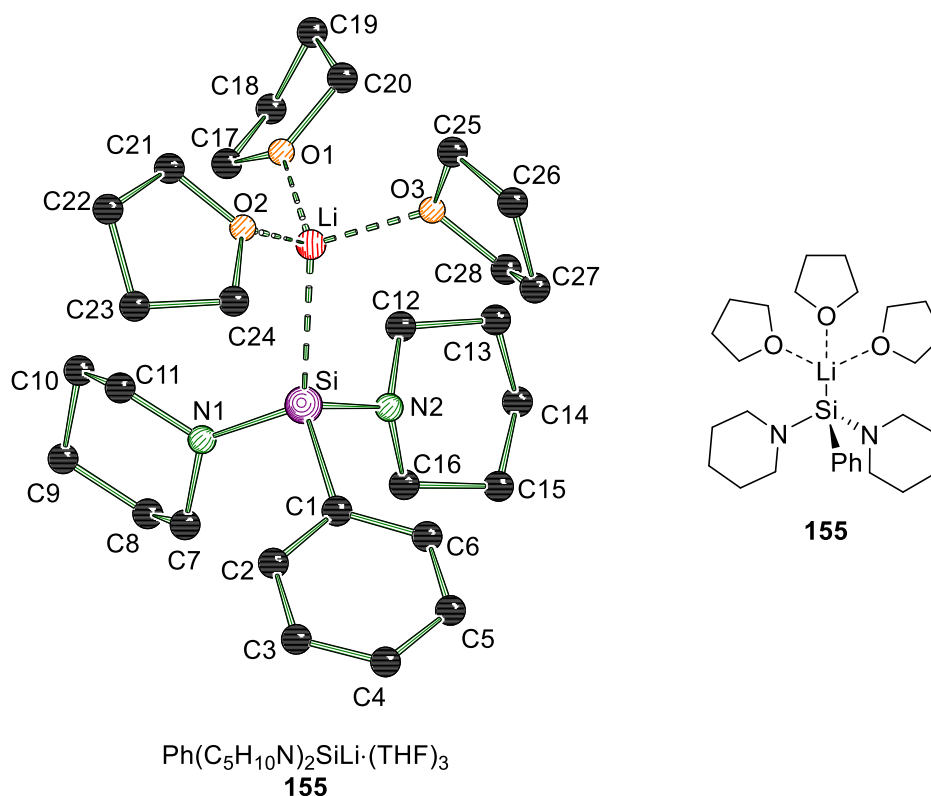
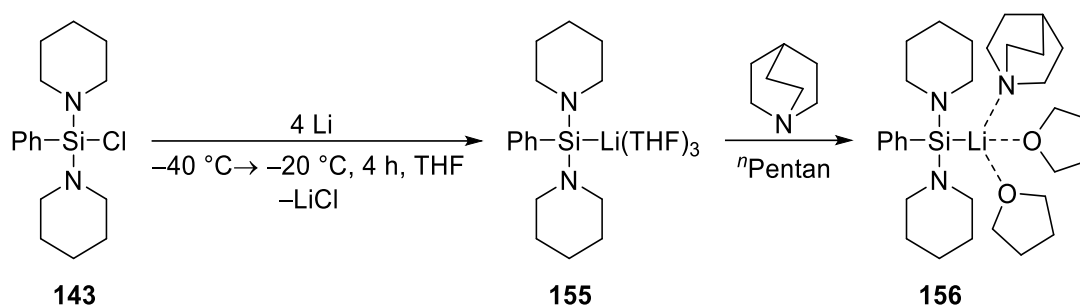


Abbildung 36: Molekülstruktur des aminofunktionalisierten Lithiosilans **155** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome und Fehlordnungen sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si–Li 2.638(7), Si–C1 1.921(3), Si–N1 1.767(3), Si–N2 1.803(3), Li–O1 1.955(8), Li–O2 1.938(8), Li–O3 1.974(8), C1–Si–N1 100.21(16), C1–Si–N2 98.05(16), N1–Si–N2 109.28(15), Si–N1–C7 126.1(3), Si–N1–C11 123.3(3), C7–N1–C11 110.4(3), Si–N2–C12 116.1(2), Si–N2–C16 122.2(2), C12–N2–C16 110.2(3), Si–C1–C6–C5 176.3(3).

Während im zuvor gezeigten Lithiosilan **154** beide Stickstoffe eine trigonal planare Umgebung zeigten, ist in Lithiosilan **155** nur ein Stickstoffzentrum planar. N1 zeigt eine Winkelsumme von 359.8° , während N2 mit einer Winkelsumme von 348.5° pyramidalisiert vorliegt. Beide Stickstoffzentren sind hier in Sechsringe der Piperidinsubstituenten eingebunden, welche eine Sesselkonformation zeigen. Dies scheint jedoch keinen direkten Einfluss auf die Geometrie der Stickstoffzentren zu nehmen. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Details zur Strukturverfeinerung von **155** sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Durch Zugabe von Chinuclidin zum THF-Addukt **155** des Lithiosilans kann ein THF-Donor durch das Chinuclidin ausgetauscht werden (Schema 66).



Schema 66: Darstellung des bis(amino)funktionalisierten Lithiosilanaddukts **156** durch direkte Reduktion des Chlorsilans **143** und anschließendem Austausch eines THF-Donors durch Chinuclidin.

Berechnungen zeigen, dass der Austausch unter einem Enthalpiegewinn von $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ abläuft. Das Chinuclidinaddukt **156** kristallisiert bei -80°C aus $^n\text{Pentan}$ als farblose Blöcke in der Raumgruppe $Pna2_1$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 37 dargestellt. Die asymmetrische Einheit enthält ein monomeres Lithiosilanaddukt, in dem das Lithiumzentrum durch zwei THF-Donoren sowie ein Chinuclidin und das anionische Siliciumzentrum koordiniert ist.

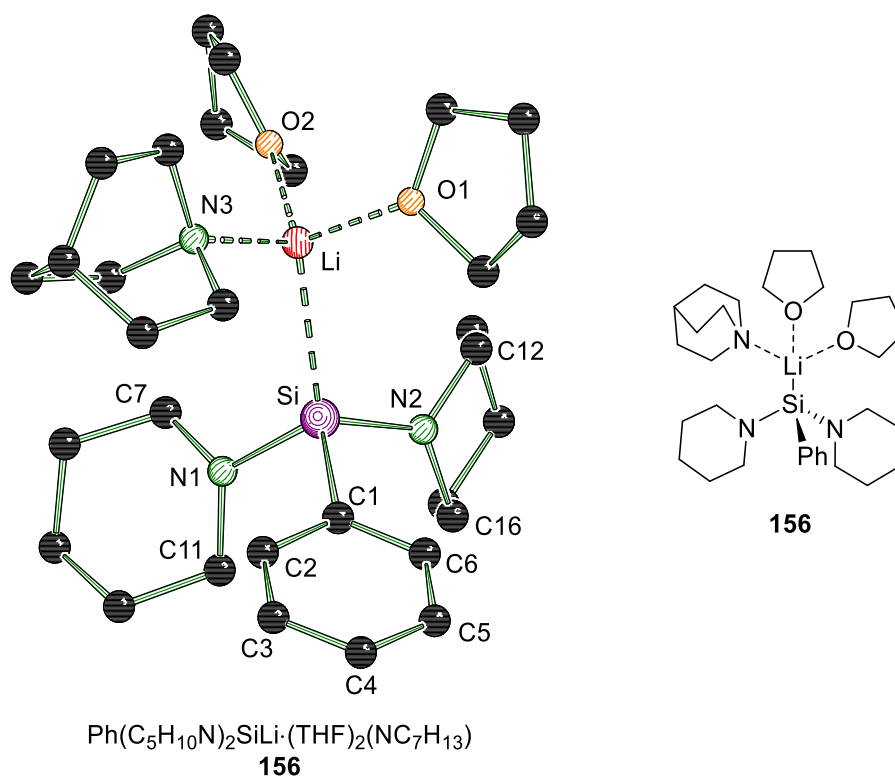
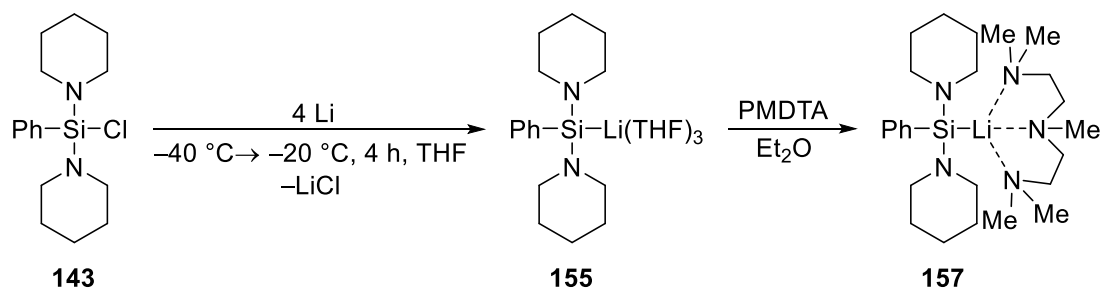


Abbildung 37: Molekülstruktur des aminofunktionalisierten Lithosilans **156** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome und Fehlordnungen sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si–Li 2.676(14), Si–N1 1.805(6), Si–N2 1.801(7), Si–C1 1.928(7), Li–O1 1.975(15), Li–O2 1.980(13), Li–N3 2.089(15), C1–Si–N1 96.6(3), C1–Si–N2 101.2(3), N1–Si–N2 110.9(3), Si–N1–C7 118.6(5), Si–N1–C11 123.5(5), C7–N1–C11 111.6(6), Si–N2–C12 121.9(6), Si–N2–C16 124.8(5), C12–N2–C16 112.5(7), Si–C1–C6–C5 174.6(6).

Die Konnektivität im Festkörper ist vergleichbar mit den zuvor isolierten Lithosilanen, jedoch soll aufgrund der unzureichenden Datenqualität auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet werden.

Durch Zugabe von PMDTA konnten die koordinierenden THF-Donoren des Lithosilans **155** vollständig verdrängt und so das Lithosilanaddukt **157** dargestellt werden.



Schema 67: Darstellung des bis(amino)funktionalisierten Lithosilanaddukts **157** durch direkte Reduktion des Chlorsilans **143** und anschließendem Austausch der koordinierenden THF-Donoren durch PMDTA.

Addukt **157** kristallisiert bei -30 °C als farblose Blöcke aus Et_2O in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein monomeres Lithosilanaddukt **157**, in dem das

Lithiumzentrum durch drei Stickstoffdonoren des PMDTA sowie das anionische Siliciumzentrum koordiniert wird.

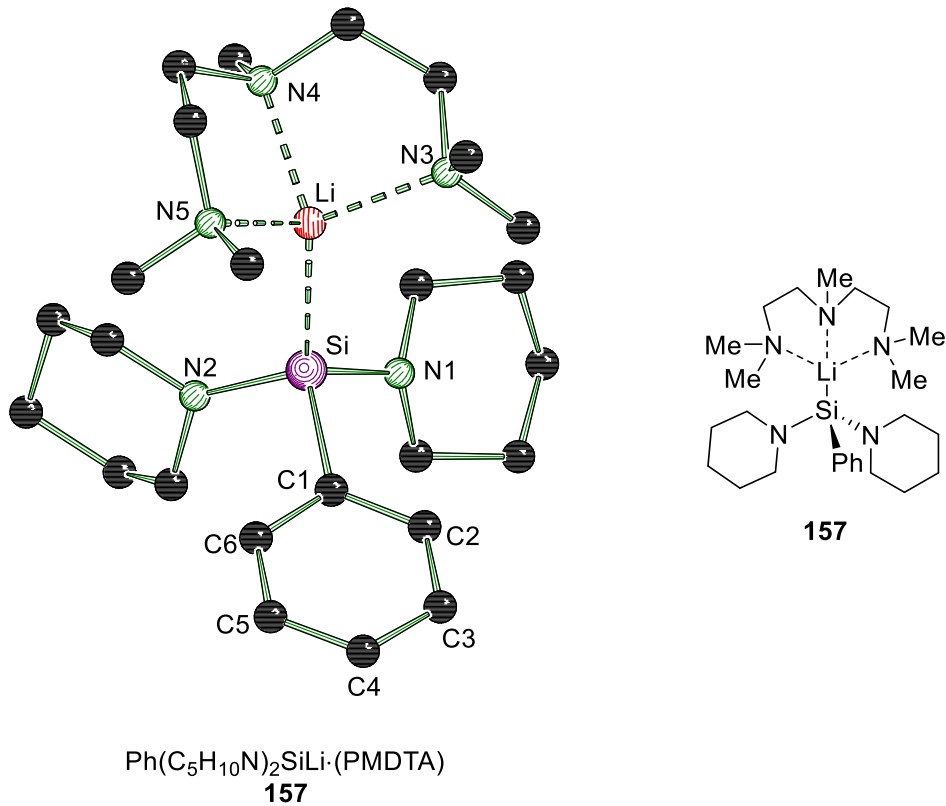


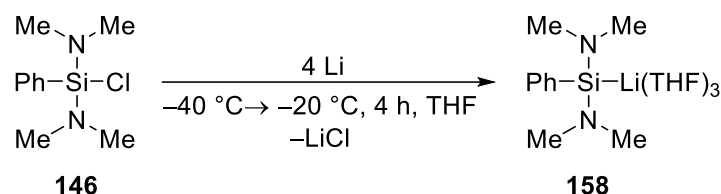
Abbildung 38: Molekülstruktur des aminofunktionalisierten Lithosilans **157** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome und Fehlorderungen sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

Aufgrund der unzureichenden Kristallqualität wird an dieser Stelle auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Strukturverfeinerung und kristallographische Daten der aminofunktionalisierten Lithiosilane **155**, **156** und **157**.

Verbindung	155	156	157
Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₉ LiN ₂ O ₃ Si	C ₃₁ H ₅₄ LiN ₃ O ₂ Si	C ₂₅ H ₄₉ LiN ₅ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	496.72	535.80	454.72
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	trigonal	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 3 ₁	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	9.7830(8)	19.9019(11)	15.5856(14)
b [Å]	9.7830(8)	10.2023(7)	10.9188(8)
c [Å]	27.159(4)	15.5819(9)	16.8975(13)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	100.434(4)
γ [°]	120	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2251.1(5)	3163.8(3)	2828.0(4)
Formeleinheiten pro Zelle	3	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.099	1.125	1.068
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.107	0.104	0.866
F(000)	816.0	1176.0	1004.0
Kristallgröße [mm ³]	1.179 × 1.178 × 0.249	0.581 × 0.566 × 0.482	1.921 × 0.493 × 0.402
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.5 – 66.324	4.486 – 49.99	7.102 – 156.016
Indexbereiche	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 14, -41 ≤ l ≤ 41	-23 ≤ h ≤ 23 -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18	-19 ≤ h ≤ 19 -13 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	94299	30535	28957
Unabhängige Reflexe	11460 [<i>R</i> _{int} = 0.0568]	5567 [<i>R</i> _{int} = 0.0701]	5713 [<i>R</i> _{int} = 0.0570]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	Full-matrix least-squares an F ²	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	11460/1/327	5567/1/380	5713/0/338
Goodness-of-fit an F ²	1.066	1.086	1.040
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0594, <i>wR</i> ₂ = 0.1724	<i>R</i> ₁ = 0.0901, <i>wR</i> ₂ = 0.2274	<i>R</i> ₁ = 0.1339, <i>wR</i> ₂ = 0.3411
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0598, <i>wR</i> ₂ = 0.1728	<i>R</i> ₁ = 0.0933, <i>wR</i> ₂ = 0.2295	<i>R</i> ₁ = 0.1376, <i>wR</i> ₂ = 0.3432
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.38/-0.43	0.61/-0.31	0.75/-0.59

Um das strukturell am einfachsten substituierte Lithiosilan **158** herzustellen, wurde das Chlorsilan **146** mit Lithium in THF reduziert.



Schema 68: Darstellung des bis(amino)funktionalisierten Lithiosilans **158** durch direkte Reduktion des Chlorsilans **146** mit Lithiummetall.

Das Lithiosilan **158** kristallisiert bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ aus Et_2O als farblose Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält, wie auch die zuvor untersuchten Lithiosilane, ein monomeres Lithiosilan. Das Lithiumzentrum wird durch drei THF-Donoren sowie das anionische Siliciumzentrum koordiniert.

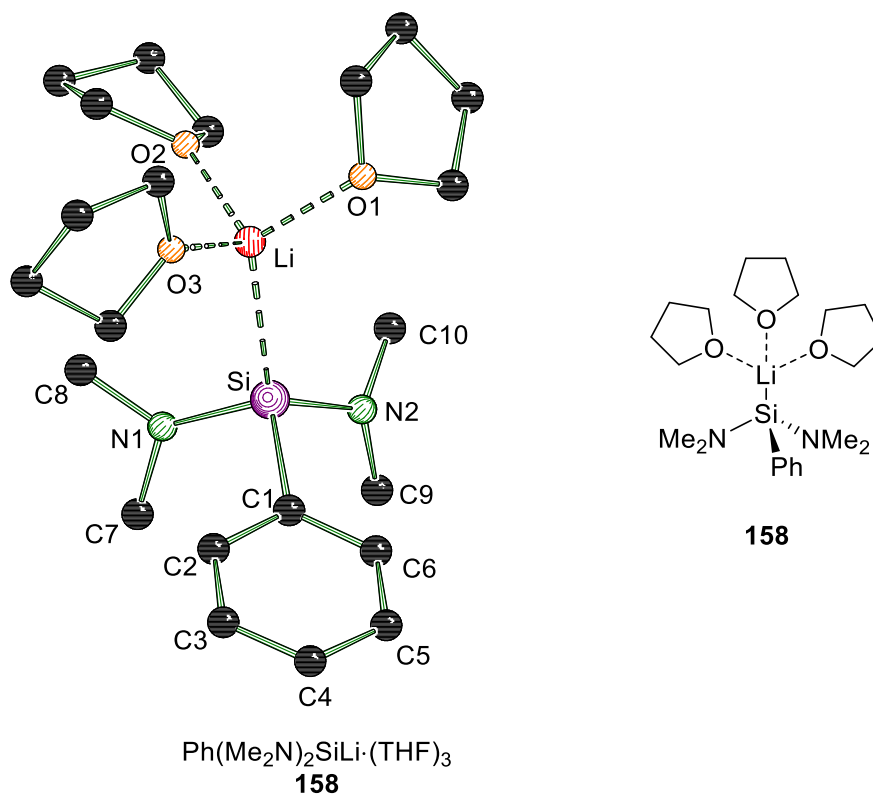
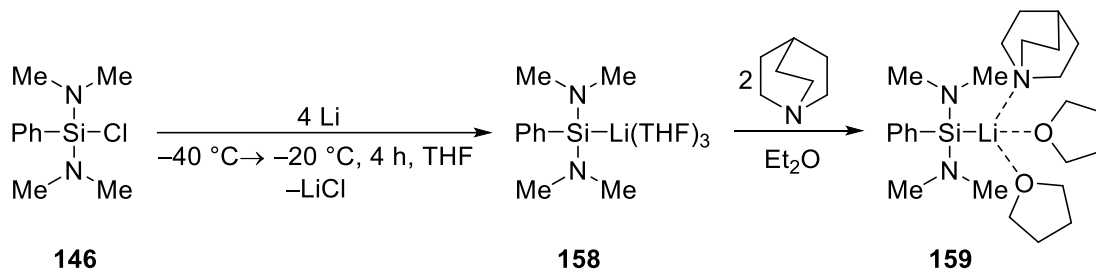


Abbildung 39: Molekülstruktur des aminofunktionalisierten Lithiosilans **158** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome und Fehlorderungen sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Si–Li 2.680(3), Si–C1 1.923(2), Si–N1 1.7860(15), Si–N2 1.783(2), Li–O1 1.963(3), Li–O2 2.011(3), Li–O3 1.962(4), C1–Si–N1 99.96(7), C1–Si–N2 99.95(11), N1–Si–N2 108.87(7), Si–N1–C7 125.98(10), Si–N1–C8 121.45(9), C7–N1–C8 110.65(10), Si–N2–C9 123.49(9), Si–N2–C10 118.39(12), C9–N2–C10 109.74(13), Si–C1–C6–C5 171.83(9).

Auch hier zeigt N1 eine annähernd trigonal planare Geometrie (Winkelsumme 358.1°), während N2 eine leicht pyramidale Umgebung aufweist (Winkelsumme 351.6°). Da die Stickstoffzentren hier nicht in ein Ringsystem integriert sind, kann davon ausgegangen

werden, dass die Pyramidalisierung eines der beiden Stickstoffe nichts mit der Ringgeometrie bzw. -konformation zu tun hat. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Details zur Strukturverfeinerung von **158** sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Auch für Lithiosilan **158** wurde ein Austausch der THF-Donoren durch Chinuclidin untersucht. Durch Zugabe von zwei Äquivalenten Chinuclidin konnte so das Lithiosilanaddukt **159** erhalten werden.



Schema 69: Darstellung des bis(amino)funktionalisierten Lithiosilanaddukts **159** durch direkte Reduktion des Chlorsilans **146** und anschließendem Austausch eines THF-Donors durch Chinuclidin.

Das Addukt **159** kristallisiert bei -80°C aus Et_2O als gelbe Kristalle in der Raumgruppe $P1$. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Lithiosilanaddukt **159** ein zweites Äquivalent Chinuclidin.

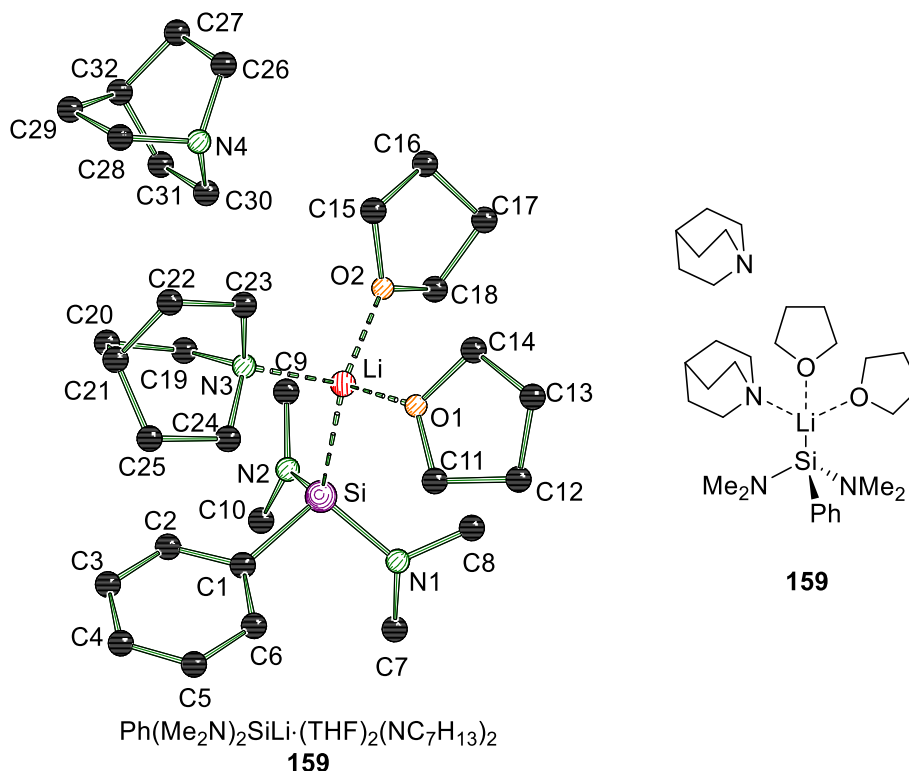
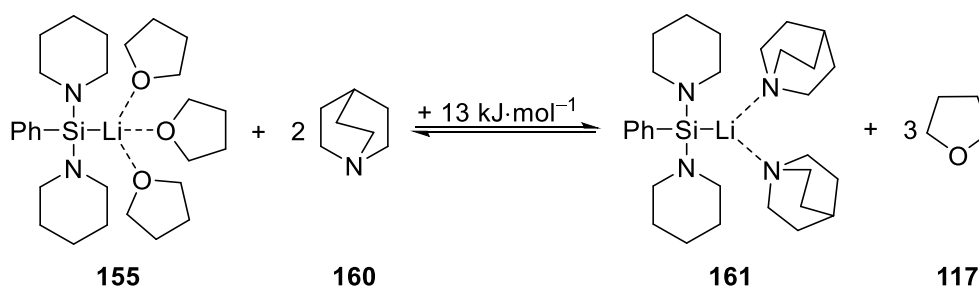


Abbildung 40: Molekülstruktur des aminofunktionalisierten Lithiosilans **159** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome und Fehlordnungen sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Si–Li 2.684(2), Si–N1 1.7881(11), Si–N2 1.7802(13), Si–C1 1.9219(12), Li–O1 1.958(3), Li–O2 1.987(2), Li–N3 2.086(2), C1–Si–N1 100.53(5), C1–Si–N2 100.07(6), N1–Si–N2 109.75(6), Si–N1–C7 123.40(9), Si–N1–C8 116.69(9), C7–N1–C8 109.93(10), Si–N2–C9 122.46(12), Si–N2–C10 125.81(10), C9–N2–C10 111.71(13), Si–C1–C6–C5 166.14(10).

Das Lithiosilan **159** weist einen Si–C1–C6–C5-Torsionswinkel von $166.14(10)^\circ$ auf und weicht damit nicht nur signifikant von 180° nach unten ab, sondern zeigt auch das stärkste bisher beobachtete „Abknicken“ einer Phenylgruppe in Lithiosilanen.^[69,95] Der Effekt des Abknickens von Phenylgruppen in Lithiosilanen wird durch das Vorhandensein von Stickstoffsubstituenten deutlich verstärkt. Die elektronegativen Substituenten führen zu einem erhöhten s-Charakter des freien Elektronenpaares am Silicium, wodurch es zu einer stärkeren Pauli-Repulsion mit dem Aromaten kommt und dieser stärker abknickt, um der repulsiven Wechselwirkung entgegenzuwirken.

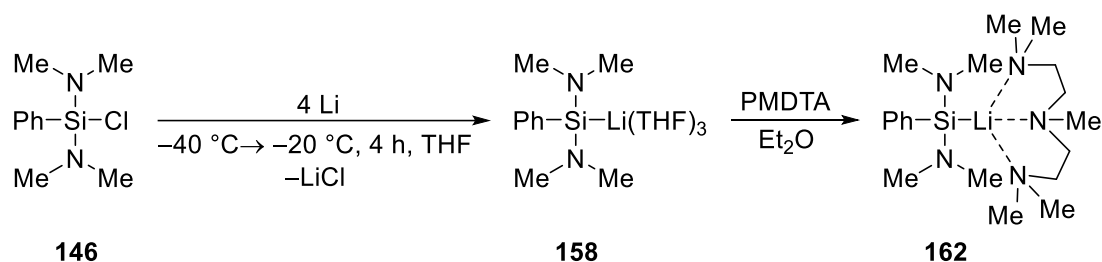
Wie die Molekülstruktur von **159** außerdem zeigt, führt die Zugabe von zwei Äquivalenten Chinuclidin also nicht zu einer Verdrängung von mehreren THF-Donoren, sondern lediglich zu einer Kokristallisation des zweiten Äquivalents. Aufgrund des sterischen Anspruchs würde eine Koordination des zweiten Chinuclidindonors an das Lithiumzentrum eine Ablösung beider verbliebenen THF-Donoren erfordern. Somit wäre das Lithiumkation dreifach koordiniert und nicht vierfach, wie die Molekülstruktur hier zeigt. Wird diese Reaktion als eine Gleichgewichtsreaktion formuliert (vgl. Schema 70), so lässt sich mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen zeigen, dass das Gleichgewicht stark auf der Seite des THF-stabilisierten Lithiosilans **155** liegt.



Schema 70: Berechnete Gleichgewichtsreaktion zwischen den Lithiosilanaddukten **155** und **161** unter Austausch der koordinierenden Donoren für das Lithiumzentrum [M062X/6-311+G(d)]. Die berechneten Geometrien der stationären Punkte sind in Kapitel 7.1.4 aufgeführt.

Es scheint also, dass der enthalpische Beitrag durch die Koordination des kationischen Zentrums der Freisetzung von drei THF-Donoren überwiegt und die Reaktion somit nicht stattfindet. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Details zur Strukturverfeinerung von **159** sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Während die Zugabe eines Überschusses an Chinuclidin zum Lithiosilan **158** lediglich zur Verdrängung eines THF-Donors führt, kommt es durch Zugabe von PMDTA zum Austausch aller drei THF-Donoren unter Ausbildung des Lithiosilanaddukts **162** (vgl. Schema 71).



Schema 71: Darstellung des bis(amino)funktionalisierten Lithiosilanaddukts **162** durch direkte Reduktion des Chlorsilans **146** und anschließendem Austausch der koordinierenden THF-Donoren durch PMDTA.

Das Addukt **162** kristallisiert bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aus Et_2O als farblose Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/m$. Die asymmetrische Einheit enthält, wie auch bei den anderen untersuchten Beispielen, ein monomeres Lithiosilan, indem das Lithiumzentrum durch drei Stickstoffdonoren des PMDTA-Liganden sowie das anionische Siliciumzentrum koordiniert wird.

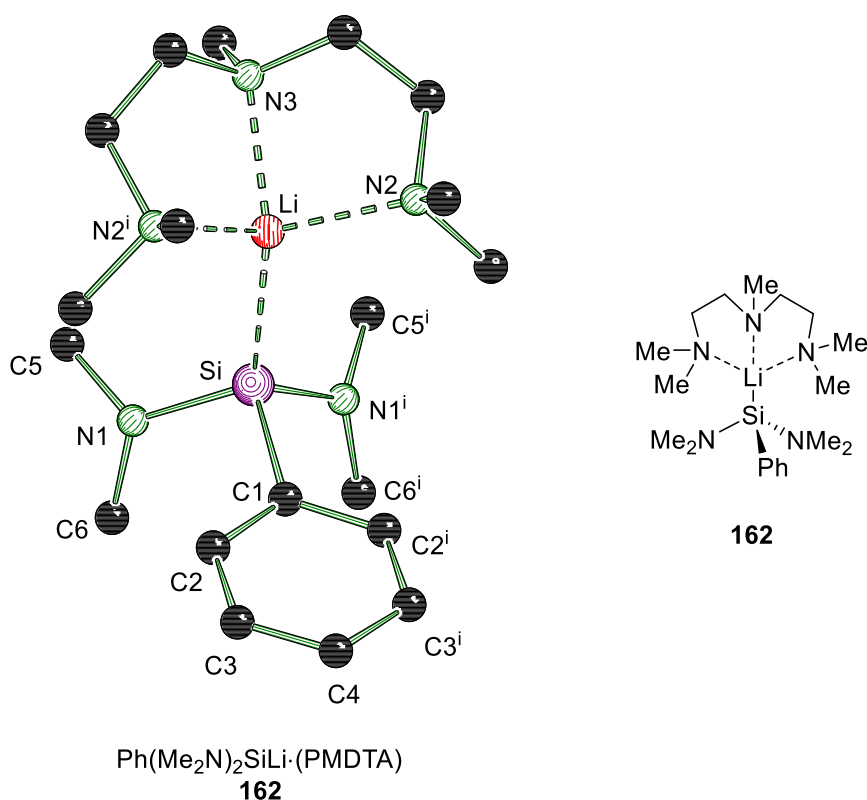


Abbildung 41: Molekülstruktur des aminofunktionalisierten Lithiosilans **162** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome und Fehlorderungen sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Symmetrioperationen $i = +x, 3/2-y, +z$. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Si-Li 2.5860(15), Si-N1 1.7830(5), Si-C1 1.9241(8), Li-N2 2.1205(10), Li-N3 2.1063(17), C1-Si-N1 100.03(2), N1-Si-N1ⁱ 110.60(4), Si-N1-C5 118.87(4), Si-N1-C6 123.29(4), C5-N1-C6 110.94(5), Si-C1-C2ⁱ-C3ⁱ 171.73(5).

Das Addukt **162** zeigt einen besonders kurzen Si-Li-Abstand von 2.5860(15) Å. Diese extrem kurze Bindungslänge ist die kürzeste bisher beobachtete in aminofunktionalisierten Lithiosilanen, mit den nächst kürzeren in der Literatur

dokumentierten von STROHMANN *et al.* von 2.600(5) Å und 2.627(4) Å.^[49,55] Die wichtigsten kristallographischen Daten und Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Strukturverfeinerung und kristallographische Daten der aminofunktionalisierten Lithiosilane **158**, **159** und **162**.

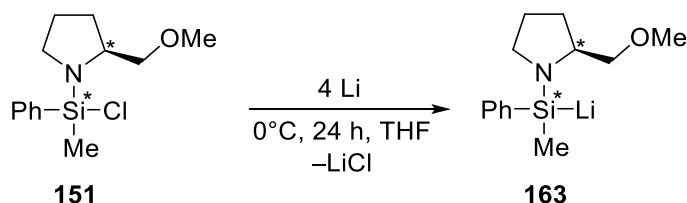
Verbindung	158	159	162
Empirische Formel	C ₂₂ H ₄₁ LiN ₂ O ₃ Si	C ₃₂ H ₅₉ LiN ₄ O ₂ Si	C ₁₉ H ₄₀ LiN ₅ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	416.60	566.86	373.59
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
a [Å]	9.313(8)	9.9212(4)	9.7656(8)
b [Å]	18.712(16)	10.4837(4)	13.6403(7)
c [Å]	14.12(2)	17.3602(7)	9.8968(8)
α [°]	90	77.272(2)	90
β [°]	93.87(5)	81.1990(10)	116.868(3)
γ [°]	90	72.8930(10)	90
Zellvolumen [Å ³]	2455(5)	1675.81(12)	1176.00(15)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.127	1.123	1.055
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.119	0.103	0.111
F(000)	912.0	624.0	412.0
Kristallgröße [mm ³]	0.248 × 0.094 × 0.089	0.785 × 0.25 × 0.203	0.711 × 0.585 × 0.258
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.354 – 59.214	4.136 – 61.034	4.614 – 80.544
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12 -25 ≤ k ≤ 25, -19 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 24	-17 ≤ h ≤ 17, -24 ≤ k ≤ 24, -15 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	60918	66207	33296
Unabhängige Reflexe	6891 [<i>R</i> _{int} = 0.0398]	10216 [<i>R</i> _{int} = 0.0317]	7592 [<i>R</i> _{int} = 0.0324]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	Full-matrix least-squares an F ²	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	6891/12/313	10216/0/496	7592/0/164
Goodness-of-fit an F ²	1.047	1.042	1.031
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0404, <i>wR</i> ₂ = 0.0961	<i>R</i> ₁ = 0.0494, <i>wR</i> ₂ = 0.1258	<i>R</i> ₁ = 0.0419, <i>wR</i> ₂ = 0.1173
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0540, <i>wR</i> ₂ = 0.1044	<i>R</i> ₁ = 0.0580, <i>wR</i> ₂ = 0.1318	<i>R</i> ₁ = 0.0545, <i>wR</i> ₂ = 0.1268
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.33/-0.22	0.47/-0.29	0.48/-0.35

4.3.3 Epimerisierungsversuch eines aminofunktionalisierten Lithiosilans in Lösung

Das zuvor dargestellte synthetische Potential zur Funktionalisierung von Silylanionen über Si–N-Bindungen bietet die Möglichkeit eine Vielzahl von chiralen Substituenten in solche Systeme einzuführen. Während es auf diesem Wege einfach zugänglich ist chirale Information einzubringen, ist es deutlich problematischer dies zu nutzen, um definierte Konfigurationen an chiralen Siliciumzentren einzuführen. Bis heute gibt es kein in der Literatur dokumentiertes enantiomerenreines Silylanion, welches Amin substituenten trägt. Zur Darstellung solcher Verbindungen gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten:

1. Epimerisierung eines diastereomeren Lithiosilans in Lösung.
2. Diastereoselektive Kristallisation eines diastereomeren Lithiosilans oder eines enantiomeren Lithiosilans mit einem enantiomerenreinen Liganden unter Bildung diastereomerer Addukte.
3. Darstellung aus einer enantiomerenreinen Vorstufe unter Verwendung der oben beschriebenen Darstellungsmethoden (vgl. Kapitel 2.1).

Versuche zu diesen drei Darstellungsmöglichkeiten werden in den folgenden drei Kapiteln beschrieben. Die Epimerisierung eines diastereomeren Lithiosilans in Lösung erfordert die Möglichkeit zur Darstellung einer diastereomeren Vorstufe, welche sich zum entsprechenden Lithiosilan reduzieren lässt. Dazu soll hier das weiter oben beschriebene Aminochlorsilan **151** verwendet werden. Durch Reduktion mit Lithiummetall in THF lässt sich so das diastereomere Lithiosilan **163** darstellen.



Schema 72: Reduktion des diastereomeren Chlorsilans **151** mit Lithiummetall in THF zu Darstellung des diastereomeren Lithiosilans **163**.

Um eine mögliche Epimerisierung zu erreichen sind zwei Voraussetzungen erforderlich. Zum einen muss die Reaktionstemperatur so gewählt werden, dass eine Umwandlung des einen Diastereomers in das andere möglich ist. Das heißt, die Barriere der Inversion des Lithiosilans **163** muss überschritten werden. Daher wurde die Reaktion nach erfolgreicher Reduktion mit Lithiummetall für eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert. Zweitens muss gegeben sein, dass ein Diastereomer thermodynamisch günstiger ist als das andere, wodurch es in einem Gleichgewicht zwischen beiden zur Anreicherung des stabileren Diastereomers kommen würde. Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass unter diesen Bedingungen keine Anreicherung eines der beiden Diastereomere erreicht werden kann. Das Diastereomerenverhältnis kann mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch

Integration der Methylgruppensignale am stereogenen Siliciumzentrum bestimmt werden und liegt bei 45:55.

Um einen genaueren Einblick in das System zu erlangen, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt (vgl. Abbildung 42). Das Lithiosilan **163** kann in Lösung in zwei denkbaren Formen vorliegen. Zum einen kann der Methoxyhenkel des Aminosubstituenten an der Koordination des Lithiumkations beteiligt sein, zum anderen kann das Lithium aber auch vollständig durch Solvensmoleküle abgesättigt sein und eine Koordination durch den Methoxyhenkel erfolgt nicht. Die Berechnungen zeigen, dass sich die beiden Diastereomere (S_C, S_{Si})-**163** und (S_C, R_{Si})-**163** ohne eine Beteiligung des Methoxyhenkels um gerade einmal $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unterscheiden. Beteiligt sich der Methoxyhenkel nun an der Koordination des Lithiums, so liegt der Energieunterschied bei nunmehr $0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Beide Energiedifferenzen lassen darauf schließen, dass auch wenn die Inversion bei Raumtemperatur stattfinden sollte und somit ein Gleichgewicht vorliegt, keine signifikante Anreicherung eines der möglichen Diastereomere zu erwarten ist.

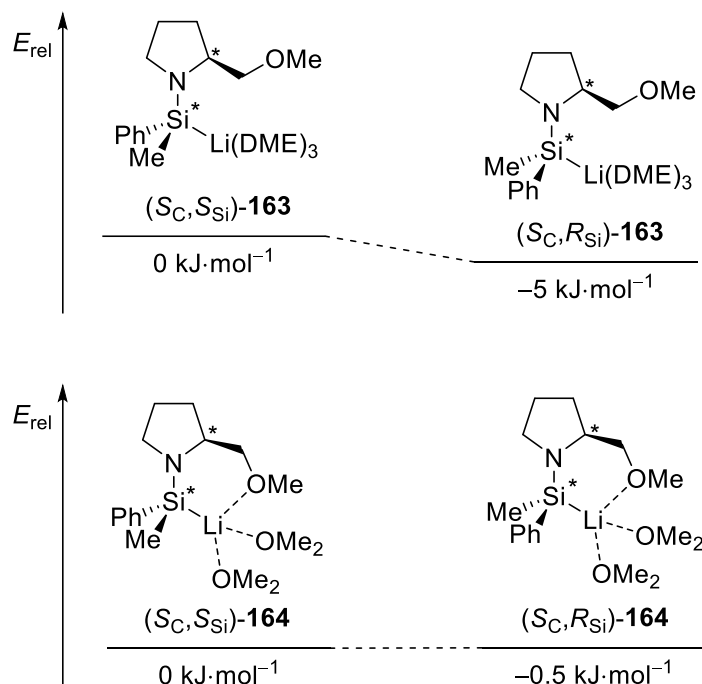


Abbildung 42: Berechnete relative Energien (ZPE) der diastereomeren Lithiosilane (S_C, S_{Si})-**163** und (S_C, R_{Si})-**163** (oben) und der diastereomeren Lithiosilane (S_C, S_{Si})-**164** und (S_C, R_{Si})-**164** unter Beteiligung des Methoxyhenkels zur Koordination des Lithiumgegenions (unten) [PCM-Rechnung im Solvensmodell (THF), M062X/6-311+G(d)]. Die berechneten Geometrien der stationären Punkte sind in Kapitel 7.1.4 zu finden.

Weitere Berechnungen zur Struktur des Lithiosilans **163** geben Aufschluss über eine mögliche Koordination des Methoxyhenkels an das kationische Lithiumzentrum (vgl. Abbildung 43).

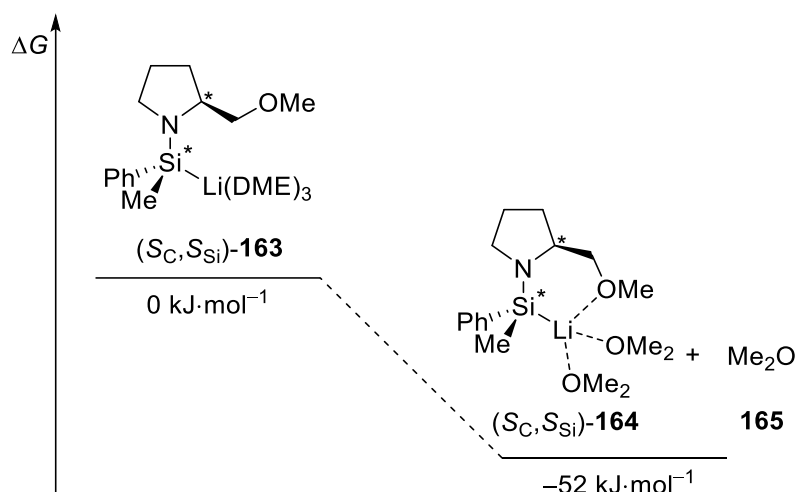
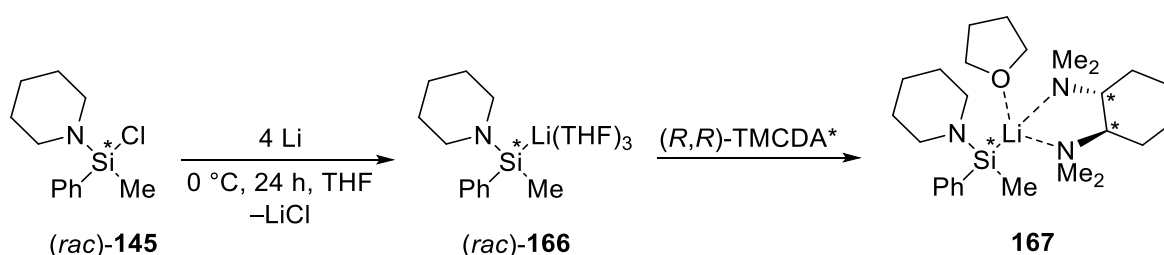


Abbildung 43: Berechnung der freien GIBBS-Energie der Koordination des Lithiumkations durch den Methoxyhenkel in Lithiosilan **163** [PCM-Rechnung im Solvensmodell (THF), M062X/6-311+G(d)]. Die berechneten Geometrien der stationären Punkte sind in Kapitel 7.1.4 zu finden.

Die Berechnungen zeigen, dass eine Koordination des Lithiumzentrums durch den Methoxyhenkel unter Freisetzung eines koordinierenden Ethermoleküls energetisch günstig ist. Die große Differenz der freien GIBBS-Energie legt nahe, dass eine derartige Koordination in Lösung vorliegen kann und somit der Unterschied von $0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Beschreibung der Gleichgewichtslage in Lösung relevant ist.

4.3.4 Versuch zur diastereoselektiven Kristallisation eines chiralen aminofunktionalisierten Lithiosilans mit (*R,R*)-TMCDA

Die zweite oben aufgeführte Möglichkeit zur Anreicherung eines chiralen aminofunktionalisierten Lithiosilans bietet die diastereoselektive Kristallisation. Im Folgenden soll ein Versuch beschrieben werden eine selektive Kristallisation über die Bildung diastereomerer Addukte zu erreichen. Ausgehend von einem chiralen Chlorsilan (*rac*)-**145** wird das racemische Silyllithium (*rac*)-**166** durch Reduktion mit Lithiummetall in THF dargestellt (vgl. Schema 73). Durch Zugabe des enantiomerenreinen Liganden (*R,R*)-TMCDA zur Lithiosilanlösung kann so das Addukt **167** erhalten werden.



Schema 73: Darstellung eines diastereomeren Aminosilyllithium-(*R,R*)-TMCDA-Addukts **167**.

Das Addukt **167** kann in zwei diastereomeren Formen (*R,R,S_{Si}*)-**167** und (*R,R,R_{Si}*)-**167** vorliegen. In bestimmten Fällen ist es möglich, dass nur eines der beiden Diastereomere kristallisiert und so eine Trennung dieser möglich ist. Das Addukt **167** kristallisiert aus

Diethylether als farblose Blöcke in der Raumgruppe $P2_1$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 44 gezeigt und die wichtigsten Daten zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

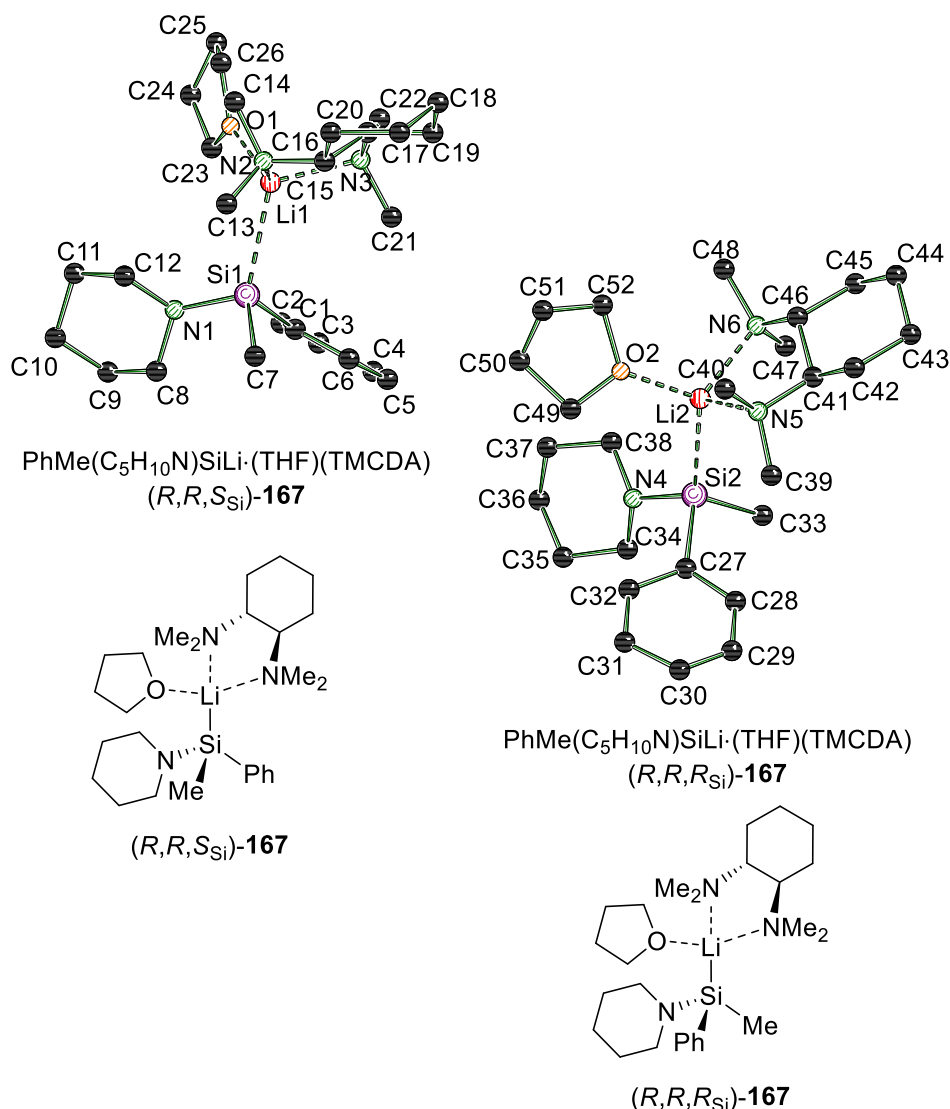


Abbildung 44: Molekülstruktur im Festkörper des chiralen Aminosilyllithium-(*R,R*)-TMCDA-Addukts **167**. Die asymmetrische Einheit enthält beide möglichen diastereomeren Addukte. Wasserstoffatome und Fehlorderungen sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–Li1 2.647(7), Si2–Li2 2.656(7), Si1–N1 1.772(5), Si2–N4 1.767(4), Si1–C1 1.896(5), Si2–C27 1.901(5), Si1–C7 1.943(6), Si2–C33 1.945(6), Li1–O1 1.970(8), Li2–O2 1.957(9), Li1–N2 2.087(9), Li1–N3 2.089(9), Li2–N5 2.084(9), Li2–N6 2.126(10), N1–Si1–C7 101.7(3), C1–Si1–C7 99.7(3), C1–Si1–N1 100.9(2), N4–Si2–C27 100.9(2), C27–Si2–C33 99.4(3), N4–Si2–C33 103.6(3).

Das Lithiosilanaddukt **167** zeigt im Festkörper ein Kontaktionenpaar, in dem das Lithiumzentrum durch ein THF-Molekül und beide Stickstoffdonoren des chiralen Liganden koordiniert wird. Das Siliciumzentrum zeigt eine pyramidale Struktur, wie es entsprechend bekannter Beispiele dieser Verbindungsklasse zu erwarten ist (vgl. Kapitel 4.3.2). Die Si–Li-Bindungslänge liegt bei 2.647(7) Å bzw. 2.656(7) Å und liegt damit im

Bereich anderer bekannter Beispiele.^[55,69,95] Interessant ist hier, dass die asymmetrische Einheit beide möglichen diastereomeren Addukte des aminofunktionalisierten Lithiosilans enthält. Somit ist eine Trennung der Diastereomere für **167** über die selektive Kristallisation eines Diastereomers mit (*R,R*)-TMEDA nicht möglich. Da diese Methode jedoch von der Möglichkeit zur Kristallisation und genauer gesagt zur selektiven Kristallisation nur eines Diastereomers abhängt, kann hier keine Verallgemeinerung für weitere Systeme getroffen werden. Es ist durchaus möglich, dass bei systematischer Suche nach einem geeigneten System unter Variation des chiralen Liganden und des Silyllithiums eine diastereoselektive Kristallisation möglich ist.

Tabelle 9: Strukturverfeinerung und kristallographische Daten für Aminosilyllithium-(*R,R*)-TMEDA-Addukt **167**.

Verbindung	167
Empirische Formel	C ₂₆ H ₄₈ LiN ₃ OSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	453.70
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
a [Å]	9.9418(7)
b [Å]	17.4689(16)
c [Å]	16.1143(18)
α [°]	90
β [°]	90.836(4)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2798.3(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.077
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.105
F(000)	1000.0
Kristallgröße [mm ³]	0.37 × 0.338 × 0.313
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.098 – 56.79
Indexbereiche	-13 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 23, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	125885
Unabhängige Reflexe	13969 [<i>R</i> _{int} = 0.0470]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	13969/1/597
Goodness-of-fit an F ²	1.062
Endgültige <i>R</i> -Werte [/ > 2σ (/)]	<i>R</i> ₁ = 0.0838, <i>wR</i> ₂ = 0.2394
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0930, <i>wR</i> ₂ = 0.2506
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.69 / -0.60

Analog zu den Untersuchungen im vorigen Kapitel soll auch hier anhand eines vereinfachten Modellsystems **168** untersucht werden, ob sich die beiden diastereomeren Addukte dahingehend unterscheiden, als dass ein Diastereomer thermodynamisch günstiger ist als das andere. In diesem Falle wäre unter den oben beschriebenen Gesichtspunkten eine Anreicherung eines Diastereomers in Lösung denkbar.

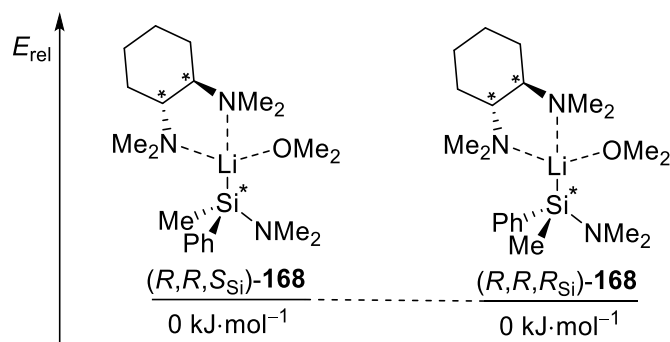
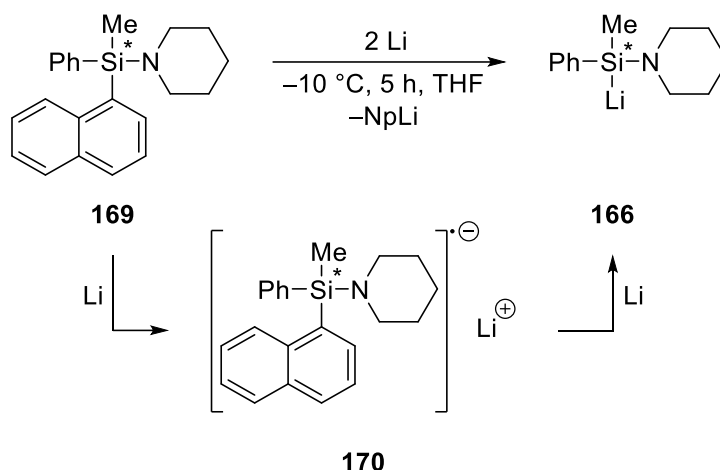


Abbildung 45: Thermodynamischer Vergleich der vereinfachten diastereomeren Addukte (R,R,S_{Si}) -**168** und (R,R,R_{Si}) -**168** mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen [PCM-Rechnung im Solvensmodell (THF), M062X/6-311+G(d)]. Die berechneten Geometrien der stationären Punkte sind in Kapitel 7.1.4 zu finden.

Die Berechnungen zeigen, dass sich die diastereomeren Addukte (R,R,S_{Si}) -**168** und (R,R,R_{Si}) -**168** energetisch nicht unterscheiden. Demnach sollte eine Anreicherung eines Diastereomers in Lösung ebenfalls nicht möglich sein.

4.3.5 Versuch zur Darstellung eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans über die reduktive Si–C-Spaltung

Neben der Epimerisierung diastereomerer Lithiosilane und der diastereoselektiven Kristallisation bietet die direkte Umsetzung enantiomerenreiner Vorstufen eine weitere Möglichkeit zur Darstellung enantiomerenangereicherter Silylanionen. Wie in Kapitel 2.2 bereits gezeigt, gelang STROHMANN *et al.* die Darstellung eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans über die reduktive Si–C-Spaltung eines silylgebundenen Phenylsubstituenten.^[21] Unter Verwendung einer enantiomerenreinen Ausgangsverbindung gelang es so, ein enantiomerenangereichertes Anion darzustellen und die Abfangprodukte mit hoher Anreicherung (*e.r.* $\geq 98:2$) zu isolieren. Jedoch gibt es bis heute keine Versuche, diese Reaktivität von Si–C-Bindungen zu nutzen um aminofunktionalisierte Silylanionen mit definierter Konfiguration am Siliciumzentrum zu erhalten. Im Folgenden soll der Darstellungsversuch eben solcher Verbindungen beschrieben werden. Als geeignete Ausgangsverbindung stellt sich das chirale Aminosilan **169** dar. Dieses wurde erstmals von KIRCHHOFF im Rahmen von Untersuchungen zum stereochemischen Verlauf von Substitutionsreaktionen mit Stickstoffnukleophilen an Siliciumzentren dargestellt.^[96]

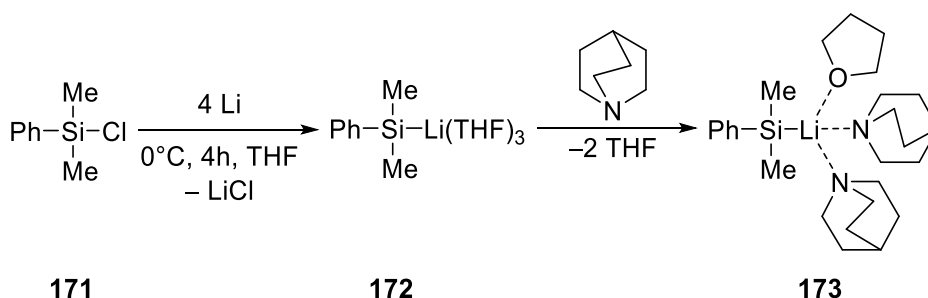


Schema 74: Versuch zur reduktiven Si-C-Spaltung der Silicium-Naphthyl-Bindung in einem chiralen Aminosilan **169**.

Während das System von STROHMANN *et al.* lediglich einen aromatischen Substituenten enthält und somit mögliche Selektivitätsprobleme ausgeschlossen sind, enthält das Aminosilan **169** neben einem Phenylsubstituenten zusätzlich einen Naphthylsubstituenten. Da dieser als potentielle Fluchtgruppe eine bessere Ladungsstabilisierung der negativen Ladung gewährleistet und darüber hinaus einen schnelleren SET ermöglichen sollte, liegt es nahe, dass eine Reduktion des Aminosilans **169** zur Abspaltung des Naphthylsubstituenten führen sollte. Um die Produktbildung zu untersuchen, wurde das Aminosilan **169** mit Lithiummetall in THF für 5 h bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Interessanterweise konnte während dieser Zeit eine Verfärbung der Reaktionslösung zu tiefgrün beobachtet werden. Dies deutet auf die Bildung eines Radikalanions durch SET auf einen aromatischen Substituenten hin. Um das Reaktionsgemisch mittels GC/MS untersuchen zu können, wurde die Reaktion mit Me_3SiCl gestoppt und das so erhaltene Gemisch analysiert. Es konnte jedoch kein Abfangprodukt des gewünschten Lithiosilans **166** detektiert werden, sondern lediglich am Naphthylsubstituenten silylierte Derivate von **169**. Derartige Silylierungen von Naphthalinderivaten und anderen konjugierten aromatischen Systemen unter reduktiven Bedingungen sind seit vielen Jahren in der Literatur bekannt. Dabei werden häufig Alkalimetalle in THF als Reduktionsmittel zur Darstellung der entsprechenden Radikalanionen eingesetzt und anschließend mit Chlorsilanen zu den silylierten Aromaten umgesetzt.^[97] Unter ähnlichen Bedingungen ($0\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min) kann mit KC_8 als Reduktionsmittel ebenfalls eine Verfärbung der Reaktionslösung zu tiefgrün, jedoch keine Produktbildung im Gaschromatogramm beobachtet werden.

4.3.6 Festkörperstrukturen weiterer Alkalimetallsilanide

Es ist in der Literatur hinlänglich bekannt, dass eine enge Struktur-Reaktivitäts-Beziehung für Lithiumalkyle vorherrscht.^[50–52] Dabei hängt die Reaktivität der meisten Lithiumalkyle maßgeblich von ihrem Aggregationsverhalten in Lösung ab, welches durch Zugabe verschiedener Donorbasen beeinflusst werden kann. Zumeist wird durch diese Donorbasen, wie etwa Amine oder etherische Lösungsmittel, eine Deaggregation erreicht, was häufig zu einer gesteigerten Reaktivität führt. Für Lithiosilane hingegen sind Untersuchungen bezüglich möglicher Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen deutlich seltener zu finden.^[7] Die Relevanz derartiger Untersuchungen wird jedoch durch Arbeiten wie die von COATES *et al.* und SHELDON *et al.* unterstrichen.^[98] Sie nutzten Phenyldimethylsilyllithium in Defluorosilylierungsreaktionen von industriell relevanten Fluorolefinen und anderen Organofluorverbindungen. Interessanterweise konnten die Autoren beobachten, dass das Lithiosilan als reines THF-Addukt eine andere Reaktivität gegenüber den Substraten aufweist als in Gegenwart von Stickstoffdonoren wie TMEDA oder PMDTA. Ähnliche Beobachtungen machten LEICH *et al.* und SCHUHKNECHT *et al.* bei Untersuchungen zur Hydrogenolyse verschiedener Alkalimetalltriphenylsilanide (M = Li–Cs).^[83,99] Die Autoren dieser Arbeiten stellten fest, dass lediglich Addukte mit Tris-[2-(dimethylamino)-ethyl]-amin (Me₆TREN) für Kalium und 1,4,7,10-Tetramethyl-1,4,7,10-tetraaminocyclododekan (Me₄TACD) für Li–Cs eine Reaktivität gegenüber H₂ zeigten. Andere Addukte mit PMDTA, Kronenethern oder einfache THF-Solvate von Kaliumsilaniden zeigten keinerlei Reaktivität. Um ein besseres Verständnis vom Einfluss der komplexierenden Donorbasen zu erhalten, werden in diesem Kapitel zwei Donorbasenaddukte von Phenyldimethylsilyllithium dargestellt und verglichen. Bei diesen beiden Beispielen handelt es sich um zwei Extremfälle in Bezug auf die Koordination des Lithiumkations sowie die Wechselwirkungen zwischen Lithium- und Siliciumzentrum. Die Lithiosilane können durch die Reduktion von Phenyldimethylchlorosilan **171** mit Lithiummetall in THF mit anschließendem Austausch der solvatisierenden THF-Donoren durch die entsprechenden Stickstoffbasen dargestellt werden (vgl. Schema 75).



Schema 75: Darstellung von Lithiosilan **173** durch Austausch der THF-Donoren in Lithiosilan **172** mit Chinuclidin.

Das so erhaltene Lithiosilanaddukt **173** kristallisiert aus ⁿPentan bei –80 °C als orangefarbene Plättchen in der Raumgruppe *P2*₁/*n*. Die asymmetrische Einheit im

Festkörper enthält ein monomeres Lithiosilan, in dem das Lithiumzentrum durch zwei Chinuclidindonoren sowie ein THF-Molekül und das anionische Siliciumzentrum koordiniert wird.

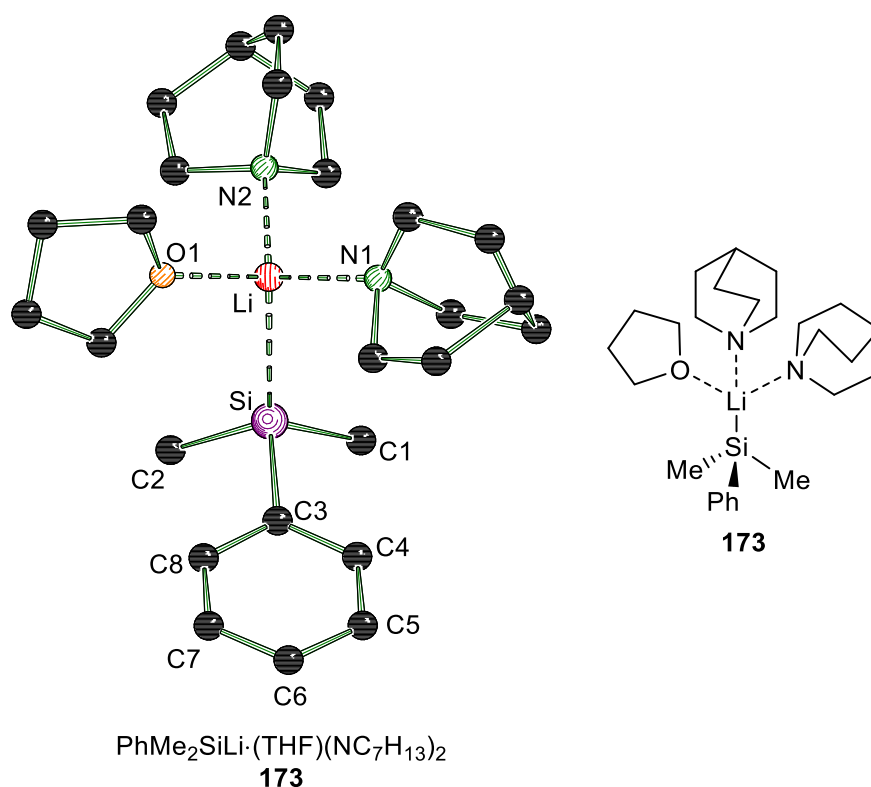
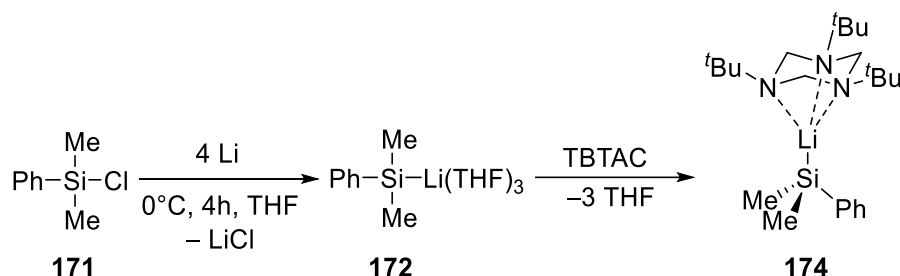


Abbildung 46: Molekülstruktur von Lithiosilan **173** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Der THF-Donor zeigt eine Besetzungsfehlordnung mit einem weiteren Chinuclidindonor (THF:Chinuclidin = 70:30), wobei der Stickstoff des Chinuclidins dieselbe Position wie O1 besetzt. Diese Besetzungsfehlordnung ist aus Übersichtsgründen nicht dargestellt, sondern lediglich der THF-Donor. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si–Li 2.710(3), Si–C1 1.926(2), Si–C2 1.921(2), Si–C3 1.919(2), N1–Li 2.111(4), N2–Li 2.084(4), O1–Li 2.013(4), C1–Si–C2 99.73(13), C1–Si–C3 101.90(9), C2–Si–C3 100.24(10), Li–Si–C3 111.47(9), Si–C3–C4–C5 175.46(16).

Das Siliciumzentrum zeigt insgesamt vier Kontakte und eine pyramidale Geometrie. Der THF-Donor in **173** konkurriert mit einem weiteren Chinuclidindonor und zeigt eine Besetzungsfehlordnung. Da das Besetzungsverhältnis bei 70:30 (THF:Chinuclidin) zugunsten des THF-Donors liegt, ist hier lediglich der THF-Donor gezeigt. Die Si–Li-Bindung ist mit 2.710(3) Å im Vergleich zu anderen literaturbekannten Lithiosilanen (2.65 Å – 2.675(5) Å) verhältnismäßig lang.^[95,100] Die lange Bindung vermag durch die starken Donoreigenschaften des Chinuclidins zustande kommen. Durch die koordinative Absättigung des Lithiumzentrums werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zum Siliciumzentrum verringert, was zu einer Verlängerung der Bindung führt. Die

Li–N-Abstände sind mit 2.111(4) Å und 2.084(4) Å mit anderen Lithiosilanen vergleichbar, welche Stickstoffdonoren beinhalten (2.098 Å – 2.166 Å).^[49,69]

Unter analogen Reaktionsbedingungen gelingt die Synthese des TBTAC-Addukts **174** von Phenyldimethylsilyllithium (vgl. Schema 76).



Schema 76: Darstellung des Lithiosilans **174** durch Koordination des Lithiumkations mit TBTAC.

Das Lithiosilan **174** kristallisiert aus Diethylether bei -80°C als farblose Blöcke in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet auch hier ein monomeres Lithiosilan, in dem das Lithiumzentrum durch alle drei Stickstoffdonoren des TBTAC-Liganden sowie das anionische Siliciumzentrum koordiniert wird.

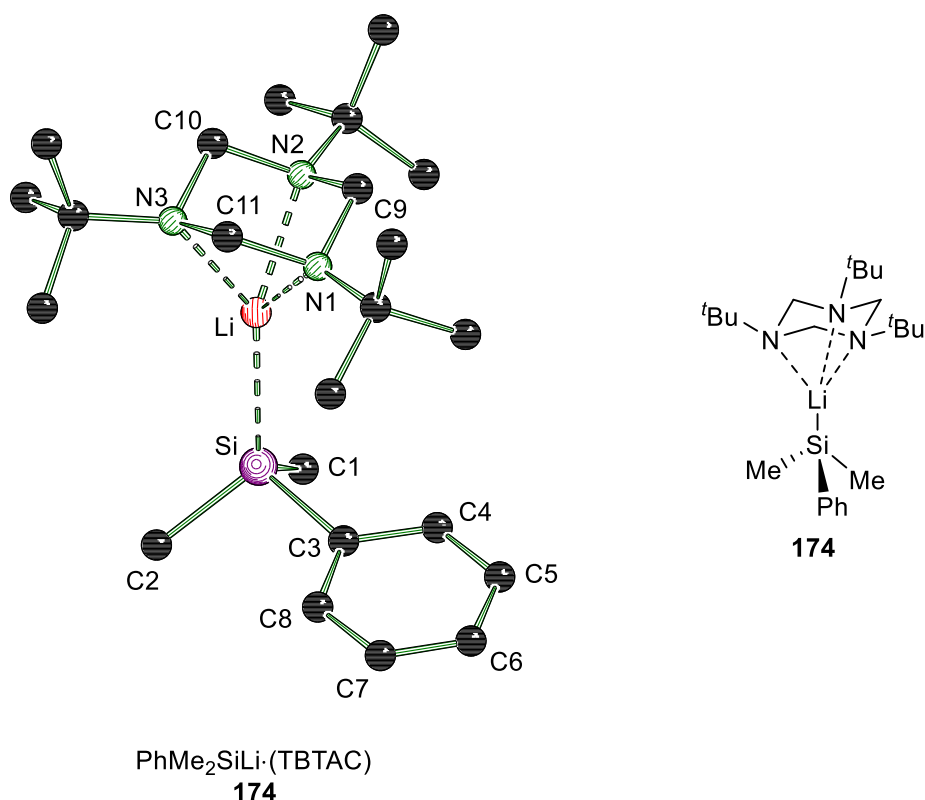


Abbildung 47: Molekülstruktur von Lithiosilan **174** im Festkörper. Sämtliche Wasserstoffatome sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Si–Li 2.569(3), Si–C1 1.9181(18), Si–C2 1.9197(18), Si–C3 1.9171(15), N1–Li 2.135(3), N2–Li 2.133(3), N3–Li 2.162(3), C1–Si–C2 101.08(11), C1–Si–C3 101.60(8), C2–Si–C3 102.64(7), Li–Si–C3 107.32(8), N1–Li–N2 67.31(10), N2–Li–N3 66.10(9), N3–Li–N1 66.39(9), Si–C3–C4–C5 175.56(12).

Das Lithiumzentrum ist unterhalb des Triazinrings lokalisiert, was zu unvorteilhaften Winkeln für die Koordination durch die Stickstoffe und somit zu einer besonders schwachen Koordination führt. Die Winkel liegen bei $67.31(10)^\circ$ (N1–Li–N2), $66.10(9)^\circ$ (N2–Li–N3) und $66.39(9)^\circ$ (N3–Li–N1). Der Si–Li-Kontakt ist mit einem Abstand von $2.569(3) \text{ \AA}$ im Vergleich zu Lithiosilan **173** [$2.710(3) \text{ \AA}$] und anderen literaturbekannten Beispielen signifikant verkürzt und einer der kürzesten je dokumentierten Si–Li-Abstände in monomeren Triorganolithiosilanen.^[101] Dieser besonders kurze Abstand zwischen Silicium und Lithium kann als Konsequenz der schwachen Koordination durch den TBTAC-Donor erklärt werden. Diese führt zu einem koordinativ ungesättigtem Lithiumzentrum, wodurch die elektrostatischen Wechselwirkungen zum Silicium deutlich ausgeprägter sind als im vorigen Beispiel und der Abstand somit kleiner wird.

Tabelle 10: Strukturverfeinerung und kristallographische Daten für die Lithiosilane **173** und **174**.

Verbindung	173	174
Empirische Formel	C _{26.9} H _{46.5} LiN _{2.3} O _{0.7} Si	C ₂₃ H ₄₄ LiN ₃ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	448.39	397.64
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	9.9152(5)	10.129(3)
b [Å]	17.1270(9)	15.619(3)
c [Å]	15.7470(9)	16.021(5)
α [°]	90	90
β [°]	97.581(2)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2650.7(2)	2534.5(11)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.124	1.042
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.108	0.105
F(000)	986.0	880.0
Kristallgröße [mm ³]	1.664 × 1.03 × 0.134	0.798 × 0.380 × 0.282
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	4.596 – 52.792	3.642 – 75.726
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 17, -26 ≤ k ≤ 26, -27 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	42274	177072
Unabhängige Reflexe	5436 [<i>R</i> _{int} = 0.0697]	13646 [<i>R</i> _{int} = 0.0597]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	5436/36/410	13646/0/263
Goodness-of-fit an F ²	1.038	1.055
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0592, <i>wR</i> ₂ = 0.1527	<i>R</i> ₁ = 0.0515, <i>wR</i> ₂ = 0.1469
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0727, <i>wR</i> ₂ = 0.1646	<i>R</i> ₁ = 0.0562, <i>wR</i> ₂ = 0.1509
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.44 / -0.40	1.17 / -0.17

Es gilt zu beachten, dass die zuvor vorgestellten Untersuchungen der Lithiosilane **173** und **174** sich auf die Molekülstruktur im Festkörper bezogen. Da eine Übereinstimmung zwischen der Struktur im Festkörper und in Lösung nicht zwangsläufig gegeben ist, wurde bereits zuvor erwähnt. Um ebenso einen Einblick in das Verhalten der Lithiosilane **173** und **174** in Lösung zu erhalten, wurden ^{29}Si -NMR-Messungen durchgeführt. Dazu wurden die Kristalle isoliert und anschließend in Toluol- d_6 gelöst. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt für Lithiosilan **173** bei Raumtemperatur ein Singulett (vgl. Abbildung 48). Interessanterweise kann unter analogen Bedingungen für das Lithiosilan **174** ein Quartett beobachtet werden.

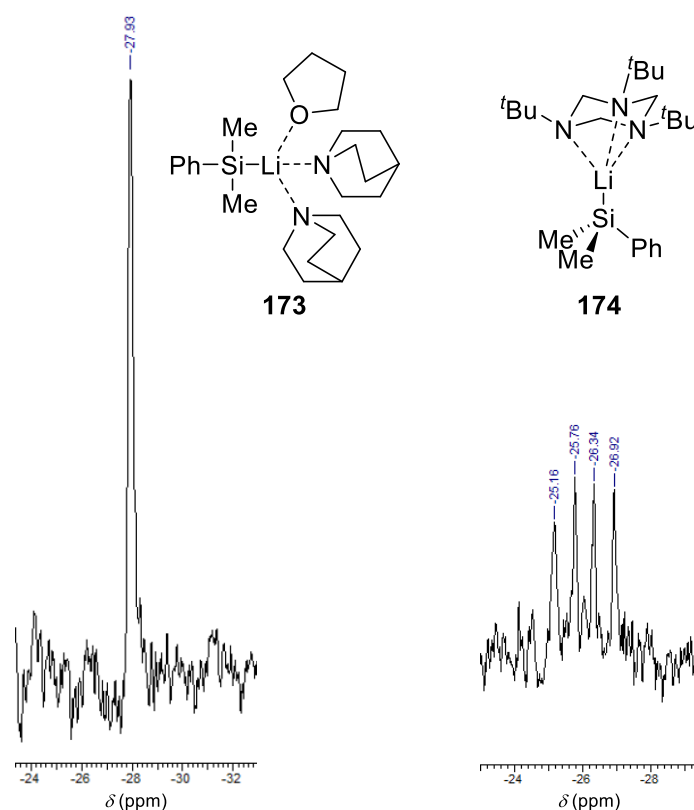


Abbildung 48: Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum von Lithiosilan **173** (links) und Lithiosilan **174** (rechts) bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_6 .

Dies gibt Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen zwischen Lithium und Silicium in Lösung. Während die schwachen Wechselwirkungen und der lange Si–Li-Abstand in Lithiosilan **173** zu keinen Si–Li-Kopplungen führen, kann durch die räumliche Nähe von Silicium und Lithium in Lithiosilan **174** ein Quartett durch ^{29}Si – ^7Li -Kopplungen beobachtet werden. Derartige Beobachtungen sind recht ungewöhnlich, da solche Kopplungen zumeist nur bei tiefen Temperaturen ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) beobachtet werden können. Die Tatsache, dass dies hier auch bei Raumtemperatur der Fall ist, unterstützt die Hypothese, dass ein starker Silicium–Lithium-Kontakt auch bei Raumtemperatur in Lösung vorliegt. Weiterführende Untersuchungen sollten versuchen zu beleuchten, inwiefern diese

strukturellen Einflüsse der Donorbasen einen Einfluss auf die Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten haben.

4.3.7 Fazit

In diesem Kapitel wurde zunächst der synthetische Zugang zu einer großen Vielzahl aminofunktionalisierter Chlorsilane als Vorstufen aminofunktionalisierter Lithiosilane geschaffen. Dabei war es möglich verschiedenste Funktionalitäten in die Systeme zu integrieren (chirale Information, weitere koordinierende Gruppen), was das Anwendungspotential dieser Verbindungsklasse in besonderem Maße steigert. Des Weiteren wurden Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie quantenchemische Berechnungen zur Untersuchung der Strukturbildung aminofunktionalisierter Lithiosilane im Festkörper herangezogen. Dabei wurde unter anderem der kürzeste experimentell bestimmte Silicium-Lithium-Kontakt in monomeren Organosilaniden sowie das stärkste Abknicken eines Phenylsubstituenten in aminofunktionalisierten Lithiosilanen beobachtet.

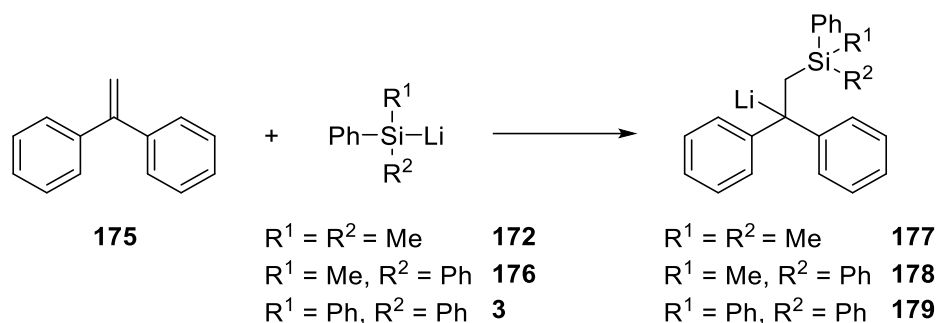
4.4 Nukleophile Addition von Silylanionen an Olefine

Die Reaktivität von metallorganischen Reagenzien gegenüber Olefinen wird seit vielen Jahren für Reaktionen genutzt wie Aminometallierungen, Carbometallierungen oder Silylierungen von C–C-Doppelbindungen. Im Rahmen dieses Kapitels sollen Untersuchungen zur Additionsreaktion von Silylanionen an Olefine beschrieben werden. Dabei stehen zwei zentrale Aspekte im Vordergrund:

1. Der Zugang zum hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid **97** (vgl. Kapitel 4.1) soll als stereochemische Sonde zur Untersuchung des bisher ungeklärten Reaktionsmechanismus genutzt werden.
2. Die Reaktivität von Silylanionen gegenüber Olefinen in Kombination mit der Funktionalisierung durch Aminosubstituenten soll Zugang zu funktionalisierbaren Initiatoren für die anionische Polymerisation ermöglichen.

4.4.1 Addition von Silylanionen an die C–C-Doppelbindung von 1,1-Diphenylethen

Erste Arbeiten zur nukleophilen Addition von Lithiosilanen an C–C-Doppelbindungen von Olefinen stammen von EVANS *et al.* aus dem Jahre 1967.^[102] Sie setzten Dimethylphenylsilyllithium (**172**), Diphenylmethylsilyllithium (**176**) und Triphenylsilyllithium (**3**) in THF mit 1,1-Diphenylethen (**175**) um.



Schema 77: Nukleophile Addition der Lithiosilane **172**, **176** und **3** an 1,1-Diphenylethen nach EVANS.^[102]

Die Autoren nutzten Messdaten der optischen Dichte bei tiefen Temperaturen, um Rückschlüsse auf die Produktbildung und damit auf die Kinetik der Reaktion ziehen zu können. Sie ermittelten dabei die in Tabelle 11 zusammengefassten Reaktionbarrieren und Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion zweiter Ordnung.

Tabelle 11: Geschwindigkeitskonstanten für die nukleophile Addition von Triorganosilaniden an 1,1-Diphenylethen nach EVANS *et al.*^[102]

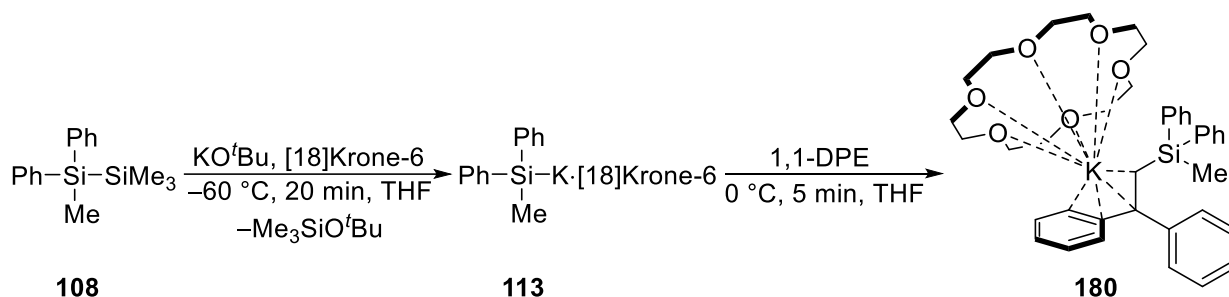
	Ph ₃ SiLi 3	Ph ₂ MeSiLi 176	PhMe ₂ SiLi 172
k [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	4.8	13.2	11.1
ΔG [kcal·mol ⁻¹]	12.8	12.3	12.4

Diese Untersuchungen zeigen ausgesprochen niedrige Aktivierungsenergien für die Additionreaktion von rund 50 kJ·mol⁻¹. Es ist also anzunehmen, dass die Reaktion bereits bei tiefen Temperaturen in kurzer Zeit vollständig abläuft. Eine weitere Arbeit, die die Reaktivität von Silylanionen gegenüber Olefinen nutzt, stammt von LEICH *et al.*^[103] Sie setzten Triphenylsilylkalium als Kronenetheraddukt in der Hydrosilylierung von Olefinen ein. Der erste Schritt des durch die Autoren vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus ist eine nukleophile Addition des Kaliumsilanids an die C–C-Doppelbindung der untersuchten Olefine. Diese Arbeit zeigt, dass neben Lithiosilanen scheinbar auch analoge Kaliumsilanide genutzt werden können, um nukleophile Additionen an Olefinen durchzuführen. Die folgenden Kapitel umfassen genauere Untersuchungen zur nukleophilen Addition von Silaniden an die C–C-Doppelbindungen von Olefinen und Anwendung dieser Reaktivität in der anionischen Polymerisation von Styrol.

4.4.2 Isolation der metallierten Spezies der nukleophilen Addition an die C–C-Doppelbindung von 1,1-Diphenylethen

Um die metallierte Spezies untersuchen zu können, wurde das Kaliumsilanid **113** durch nukleophile Disilanspaltung von **108** hergestellt. Der Zusatz von [18]Krone-6 ermöglicht die schnelle Spaltung des Disilans **108** bei tiefen Temperaturen. Nach Zugabe von 1,1-Diphenylethen zur Lösung des Kaliumsilanids **113** konnte eine unmittelbare tiefrote

Verfärbung der Reaktionslösung festgestellt werden, was auf die Bildung der metallierten Spezies **180** hindeutet.



Schema 78: Darstellung der metallierten Spezies **180** durch Umsetzung des Kaliumsilanids **113** mit 1,1-Diphenylethen.

Diese kristallisiert aus einer konzentrierten Benzollösung bei 4 °C als farblose Nadeln in der Raumgruppe $P2_1/n$.

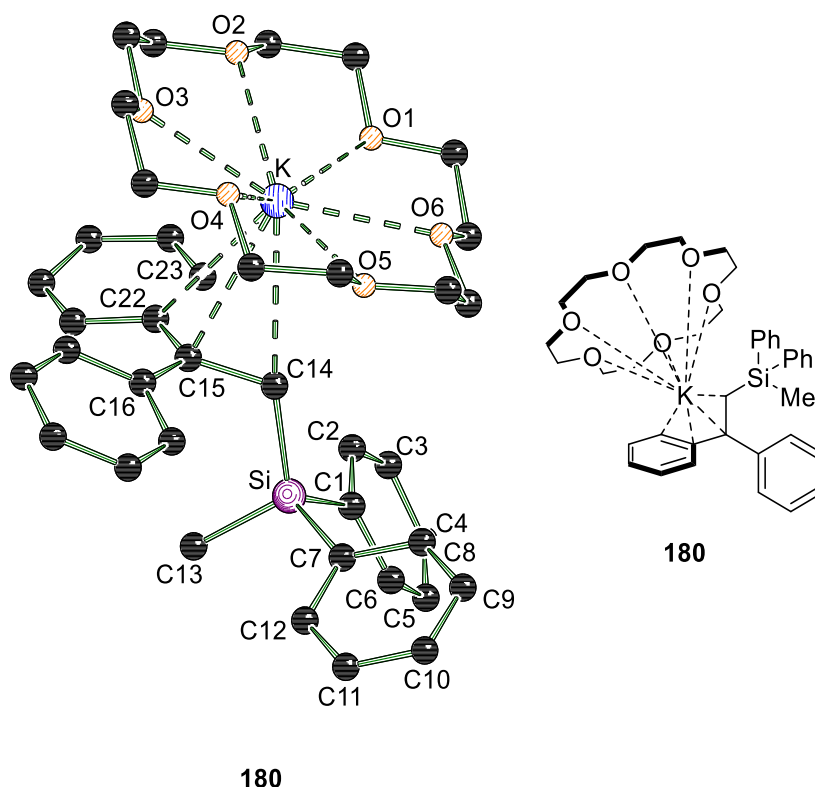


Abbildung 49: Molekülstruktur der metallierten Spezies **180** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si–C1 1.8854(10), Si–C13 1.8615(12), Si–C7 1.8898(10), Si–C14 1.9005(11), C14–C15 1.5264(14), C15–C16 1.4340(13), C15–C22 1.4398(13), C14–K 3.1457(14), C15–K 3.0915(16), C22–K 3.4529(14), C23–K 3.4444(13), K–O1 2.9166(12), K–O2 2.8748(12), K–O3 2.8210(16), K–O4 2.8819(10), K–O5 2.8791(10), K–O6 2.8461(14), C13–Si–C7 109.29(5), C1–Si–C7 105.28(5), C1–Si–C13 105.36(5), Si–C14–C15 114.45(7), C14–C15–C16 116.60(8), C16–C15–C22 124.11(8), C22–C15–C14 118.75(8).

Die asymmetrische Einheit von **180** im Kristall enthält ein Molekül der metallierten Spezies, in der das Kaliumzentrum durch ein Molekül Kronenether sowie vier Kohlenstoffe koordiniert ist. Dabei bildet das Kaliumzentrum Kontakte zu C14 [3.1457(14) Å], C15

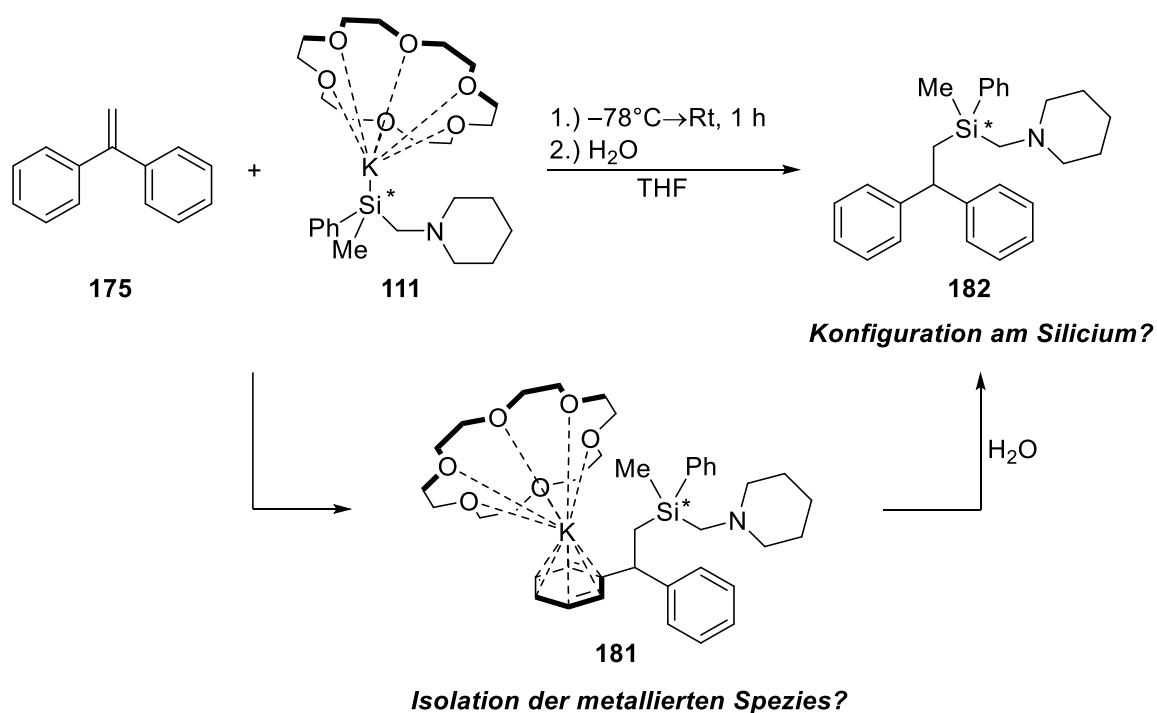
[3.0915(16) Å], C22 [3.4529(14) Å] und C23 [3.4444(13) Å] aus. Die Kontakte zwischen Kalium und C15 sowie C14 sind dabei deutlich kürzer als zu den anderen beiden Kohlenstoffzentren. Die C–C-Bindung zwischen C14 und C15 ist mit 1.5264(14) Å im Bereich von C–C-Einfachbindungen. Die Delokalisierung der negativen Ladung über die beiden Aromaten führt zu relativ kurzen C15–C16 und C15–C22 Bindungslängen von 1.4340(13) Å bzw. 1.4398(13) Å. Darüber hinaus zeigt C15 eine trigonal planare Umgebung mit einer Winkelsumme von 359.46°, was einem sp²-hybridisierten Kohlenstoffzentrum entspricht. Durch die sp²-Hybridisierung kann eine Stabilisierung der Ladung gewährleistet werden. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Strukturverfeinerung und kristallographische Daten für die metallierte Spezies **180**.

Verbindung	180
Empirische Formel	C ₃₉ H ₄₉ KO ₆ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	680.97
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	11.216(3)
b [Å]	21.099(11)
c [Å]	15.441(9)
α [°]	90
β [°]	98.996(15)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3609(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.253
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.225
F(000)	1456.0
Kristallgröße [mm ³]	0.321 × 0.181 × 0.034
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ [°]	3.86 – 66.396
Indexbereiche	-17 ≤ h ≤ 17, -32 ≤ k ≤ 32, -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	138567
Unabhängige Reflexe	13827 [<i>R</i> _{int} = 0.0467]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	13827/0/425
Goodness-of-fit an F ²	1.048
Endgültige <i>R</i> -Werte [/ <i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0353, <i>wR</i> ₂ = 0.0905
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0461, <i>wR</i> ₂ = 0.0971
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.48/-0.46

4.4.3 Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf der nukleophilen Addition mit dem enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid **97** als stereochemische Sonde

Die Verwendung des bereits beschriebenen chiralen Kaliumsilanids **97** bzw. des Kronenetheraddukts **111** (vgl. 4.1.4) zur Addition an die C–C-Doppelbindung von 1,1-Diphenylethen kann dafür genutzt werden Informationen über den mechanistischen Verlauf dieser Reaktion zu erhalten. Dabei fungiert das chirale Anion mit definierter Konfiguration am Silicium als stereochemische Sonde (vgl. Schema 79).



Schema 79: Addition des enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids **111** an die C–C-Doppelbindung von 1,1-Diphenylethen **175**.

Durch die Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf mit Kaliumsilanid **111** als stereochemische Sonde gilt es die folgenden Fragen zu beantworten:

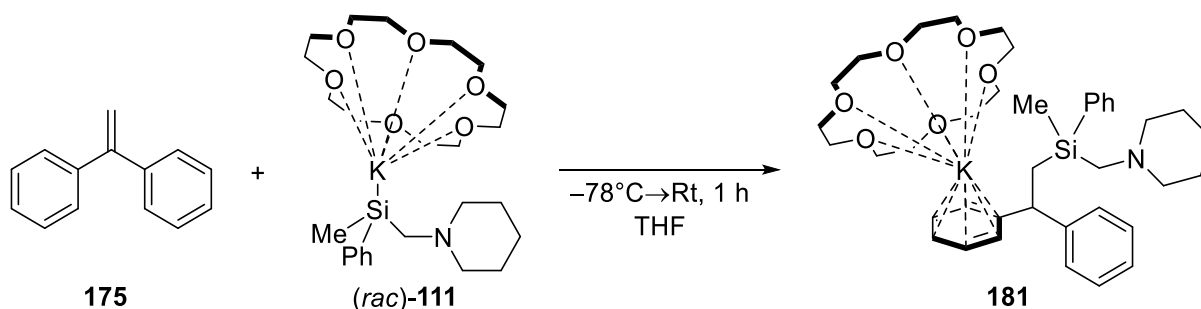
1. Ist das Kaliumsilanid **111** als stereochemische Sonde für die Untersuchung der Additionsreaktion geeignet?
2. Weist die metallierte Spezies ein ähnliches Strukturmotiv auf wie die der bekannten Reaktionen mit Triorganosilaniden oder kommt es zur Ausbildung anderer Strukturen unter Beteiligung des (Aminomethyl)henkels?
3. Verläuft die Reaktion nach einem definierten Mechanismus ab oder gibt es mehrere konkurrierende Reaktionspfade oder sogar konkurrierende Nebenreaktionen?

1. Ist das Kaliumsilanid **111** als stereochemische Sonde für die Untersuchung der Additionsreaktion geeignet?

Die Eignung des chiralen Kaliumsilanids **111** als stereochemische Sonde ist von besonderer Relevanz, da die Inversionsbarriere von **111** in Lösung verhältnismäßig niedrig ist und ab Temperaturen von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine schnelle Racemisierung beginnt. Um mögliche Veränderungen an der Konfiguration am Siliciumzentrum dem mechanistischen Verlauf der Addition zuordnen zu können, muss die Addition bei tiefen Temperaturen und zwar unterhalb der Racemisierungstemperatur von **111** stattfinden. Andernfalls können Veränderungen der beobachteten *e.r.*-Werte ebenso durch Inversion des Silylanions verursacht werden. Die zuvor vorgestellten Untersuchungen von EVANS *et al.*^[102] implizieren Aktivierungsenergien von rund $50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für rein organylsubstituierte Lithiosilane. Unter der Annahme einer deutlich längeren Si–K-Bindung im Vergleich zu Si–Li-Bindungen und einer damit einhergehenden höheren Reaktivität, sollte die Addition bei tiefen Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ablaufen, was eine Verwendung des chiralen Kaliumsilanids **111** als stereochemische Sonde ermöglicht. Um diese Hypothese zu überprüfen, werden die später in diesem Kapitel beschriebenen *e.r.*-Werte herangezogen.

2. Weist die metallierte Spezies ein ähnliches Strukturmotiv auf wie die der bekannten Reaktionen mit Triorganosilaniden?

Die Beschaffenheit der metallierten Spezies gilt es ebenfalls zu beachten, da es durchaus möglich ist, dass die Addition unter einem anderen Mechanismus zu einer strukturell unterschiedlichen metallierten Spezies führt. Die metallierte Spezies kann durch Zugabe von 1,1-Diphenylethen **175** zu einer Lösung von Kaliumsilanid **111** in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt werden (vgl. Schema 80).



Schema 80: Darstellung der metallierten Spezies **181** durch Umsetzung von 1,1-Diphenylethen mit dem chiralen Kaliumsilanid (*rac*)-**111**.

Die Zugabe von 1,1-Diphenylethen führte zu einer unmittelbaren tiefroten Verfärbung der Reaktionslösung, die auf die Bildung von **181** hindeutet. Die metallierte Spezies **181** kristallisiert aus einer konzentrierten Benzollösung bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ als farblose Blöcke in der Raumgruppe $Pna2_1$. Die asymmetrische Einheit von **181** im Festkörper enthält eine monomere metallierte Spezies, in welcher das Kaliumzentrum mit dem Kronenether-

Donor sowie dem π -System eines Aromaten des Diphenylethens wechselwirkt (vgl. Abbildung 50).

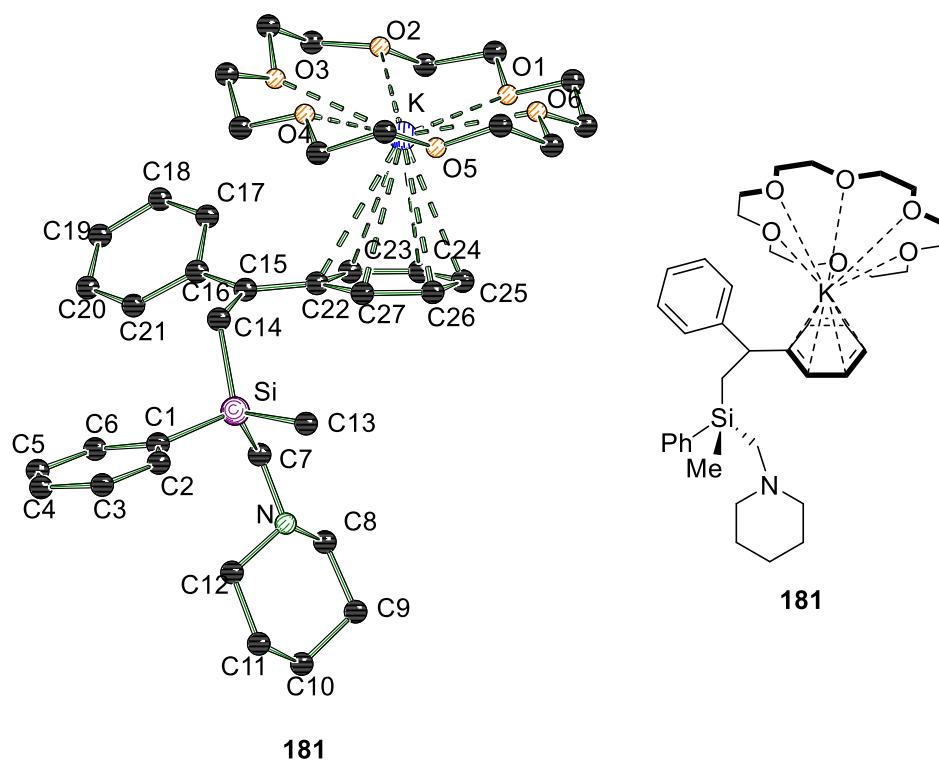


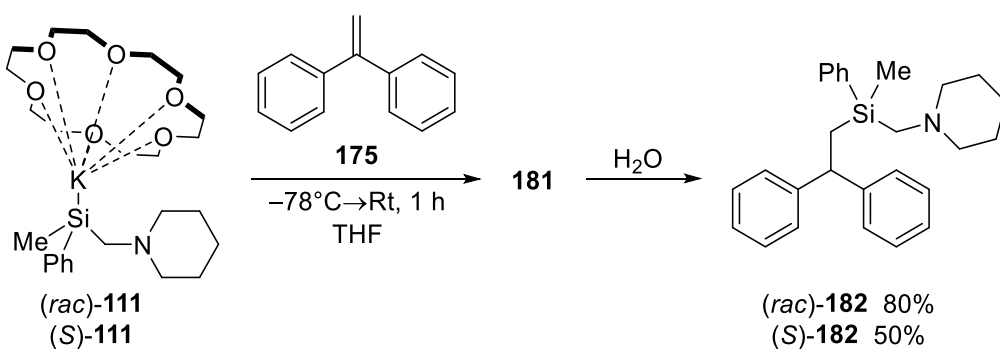
Abbildung 50: Molekülstruktur der metallierten Spezies **181** im Festkörper. Wasserstoffatome und Fehlordinungen sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Das Siliciumzentrum zeigt eine Besetzungsfehlordnung mit einem weiteren Siliciumzentrum des anderen Enantiomers (Besetzungsverhältnis 90:10), welche aus Übersichtsgründen nicht gezeigt ist. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si–C1 1.848(3), Si–C7 1.868(3), Si–C13 1.880(4), Si–C14 1.897(3), C14–C15 1.533(5), C7–N 1.460(4), C15–C16 1.437(5), C15–C22 1.427(5), C22–K 3.400(3), C23–K 3.337(4), C24–K 3.252(4), C25–K 3.190(4), C26–K 3.192(4), C27–K 3.285(3), O1–K 2.8108(19), O2–K 2.912(3), O3–K 2.825(3), O4–K 2.837(2), O5–K 2.901(3), O6–K 2.883(2), C1–Si–C13 106.5(2), C1–Si–C7 115.08(17), C7–Si–C13 107.40(19), Si–C7–N 118.2(2), Si–C14–C15 120.2(2), C16–C15–C14 118.1(3), C22–C15–C14 117.9(3), C16–C15–C22 124.0(3).

Zunächst ist anzumerken, dass die metallierte Spezies **181** eine analoge Struktur zu der zuvor isolierten metallierten Spezies **180** und der von LEICH *et al.*^[103] aufweist. Der (Aminomethyl)henkel zeigt dabei keinerlei Wechselwirkungen mit dem Kaliumzentrum und ebenso mit keinem Kaliumzentrum von benachbarten Molekülen im Festkörper. Das Siliciumzentrum zeigt eine Besetzungsfehlordnung mit einem weiteren Siliciumzentrum des anderen Enantiomers. Das Besetzungsverhältnis ist dabei 90:10. Durch die Kombination der Symmetrieeoperationen der Raumgruppe $Pna2_1$ entsteht jedoch ein Inversionszentrum, welches bedingt, dass in der nächsten monomeren Einheit das invertierte Besetzungsverhältnis auftritt. Somit ist die Gesamtheit der Mischung im Kristall racemisch und zeigt keine Anreicherung. Die C14–C15-Bindungslänge ist mit 1.533(5) Å im Bereich von C–C-Einfachbindungen. Auch hier ist das C15 Kohlenstoffzentrum planar (Winkelsumme 360°), was eine Stabilisierung der negativen Ladung über die Aromaten ermöglicht. Die Position des Kaliumzentrums zeigt ebenfalls, dass ein

Großteil der Ladung über das aromatische System delokalisiert ist. Derartige Wechselwirkungen von Kaliumzentren mit π -Systemen sind in der Literatur häufig für ähnliche Verbindungen zu finden. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 13 am Ende dieses Kapitels zusammengefasst.

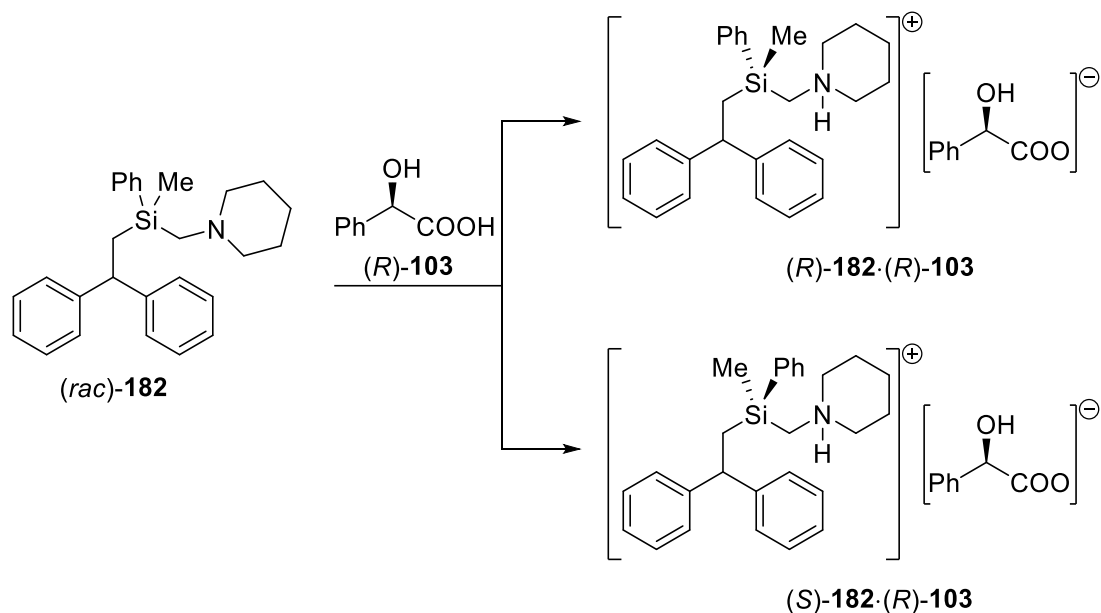
3. *Verläuft die Reaktion nach einem definierten Mechanismus ab oder gibt es mehrere konkurrierende Reaktionspfade oder sogar konkurrierende Nebenreaktionen?*

Um den Verlauf der Reaktion zu untersuchen und Rückschlüsse auf den Mechanismus schließen zu können, soll die Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum genutzt werden. Um die Reaktion im Allgemeinen auf ihre Tauglichkeit zu testen und eine Enantiomerenanalytik zu entwickeln, wurde zunächst das Kaliumsilanid (*rac*)-**111** in racemischer Form dargestellt und mit 1,1-Diphenylethen umgesetzt. Die so erhaltene metallierte Spezies wurde durch Zugabe von H₂O protoniert und so das Abfangprodukt (*rac*)-**182** mit 80% Ausbeute isoliert.



Schema 81: Darstellung des Additionsproduktes **182** durch Protonierung der metallierten Spezies.

Die Enantiomerenanalytik des Additionsproduktes **182** erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nach Überführen der enantiomeren Additionsprodukte **182** in diastereomere Salze mittels (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**103**] (vgl. Schema 82).



Schema 82: Überführung der enantiomeren Additionsprodukte **182** in diastereomere Salze mittels *(R)*-Mandelsäure.

So konnte im $^1\text{H-NMR}$ eine Aufspaltung der Signale der Methylgruppen von *(R)*-**182·(R)-103** und *(S)*-**182·(R)-103** am stereogenen Siliciumzentrum erzielt werden, was eine Ermittlung der *e.r.*-Werte durch Integration erlaubt (vgl. Abbildung 51).

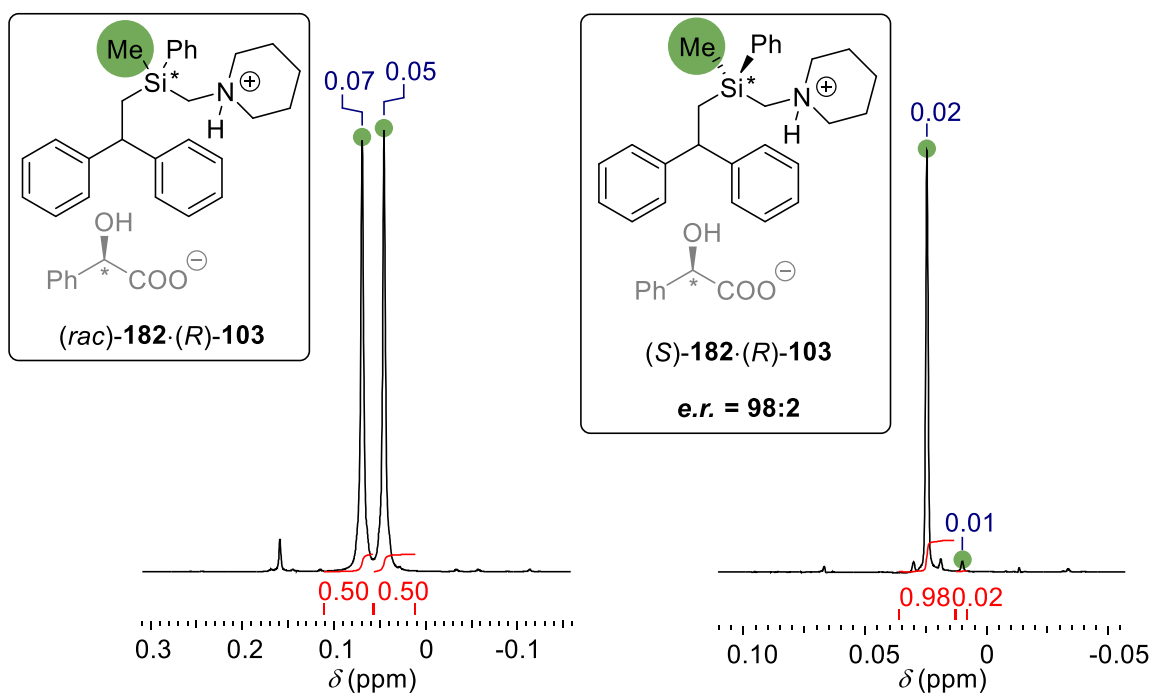


Abbildung 51: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von *(rac)*-**182·(R)-103** (links) und *(S)*-**182·(R)-103** (rechts) zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses von Additionsprodukt **182**.

Folglich zeigt sich an dieser Stelle, dass das Kaliumsilanid **111** als stereochemische Sonde für die Addition von Silylanionen an Olefine durchaus verwendet werden kann, da das

Additionsprodukt in hohen Ausbeuten isolierbar und eine geeignete Enantiomerenanalytik mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie möglich ist. Um nun Informationen über den mechanistischen Verlauf zu erhalten, wurde die Addition mit dem hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid (*S*)-**111** durchgeführt und das Additionsprodukt isoliert. Wie der Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Abbildung 51, rechts) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure zeigt, konnte das Additionsprodukt mit einer hohen Enantiomerenanreicherung von 98:2 isoliert werden. Diese Untersuchungen zeigen, dass der Mechanismus der Addition von Kaliumsilanid **111** and die C–C-Doppelbindung von 1,1-Diphenylethen nach einem definierten Mechanismus verläuft. Für weitere Schlussfolgerungen bezüglich des Mechanismus ist jedoch die Kenntnis der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum unerlässlich. Um diese zu bestimmen wurde das enantiomerenreine Kaliumsilanid (*R*)-**111** mit 1,1-Diphenylethen umgesetzt und die metallierte Spezies (*R*)-**181** kristallisiert. (*R*)-**181** kristallisiert aus einer mit γ -Pentan überschichteten THF-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Form roter Blöcke in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (vgl. Abbildung 52).

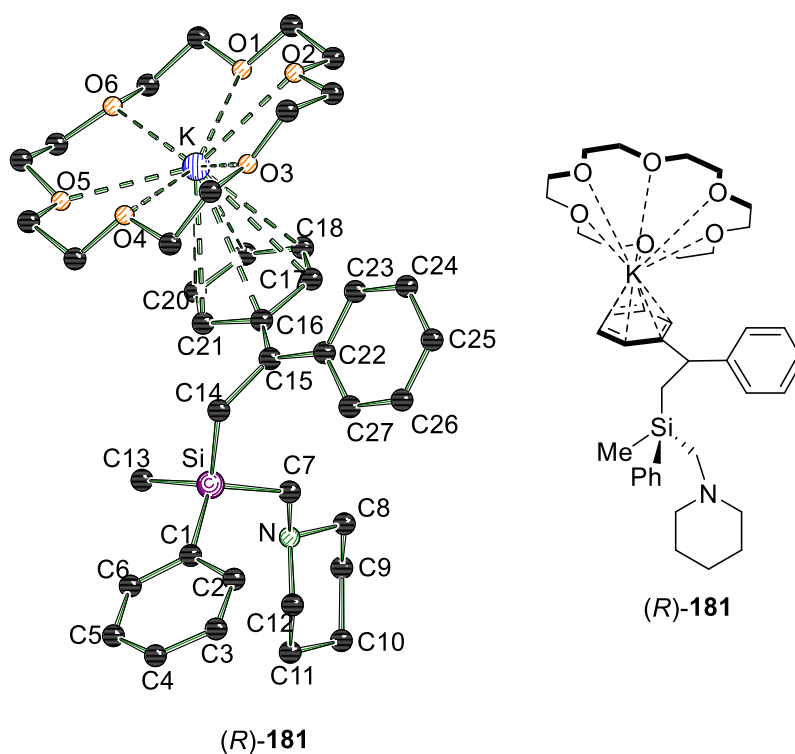


Abbildung 52: Molekülstruktur der metallierten Spezies (*R*)-**181** im Festkörper. Wasserstoffatome und Fehlkoordinierungen sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Si–C1 1.879(5), Si–C7 1.888(5), Si–C13 1.882(6), Si–C14 1.886(5), C14–C15 1.523(6), C7–N 1.460(6), C15–C16 1.427(7), C15–C22 1.435(7), C16–K 3.425(4), C17–K 3.334(4), C18–K 3.215(5), C19–K 3.178(5), C20–K 3.172(5), C21–K 3.280(4), O1–K 2.816(3), O2–K 2.904(3), O3–K 2.810(4), O4–K 2.830(3), O5–K 2.885(4), O6–K 2.882(4), C1–Si–C13 105.3(3), C1–Si–C7 115.5(2), C7–Si–C13 108.4(3), Si–C7–N 116.3(4), Si–C14–C15 120.6(3), C16–C15–C14 117.8(4), C22–C15–C14 118.3(4), C16–C15–C22 123.8(4).

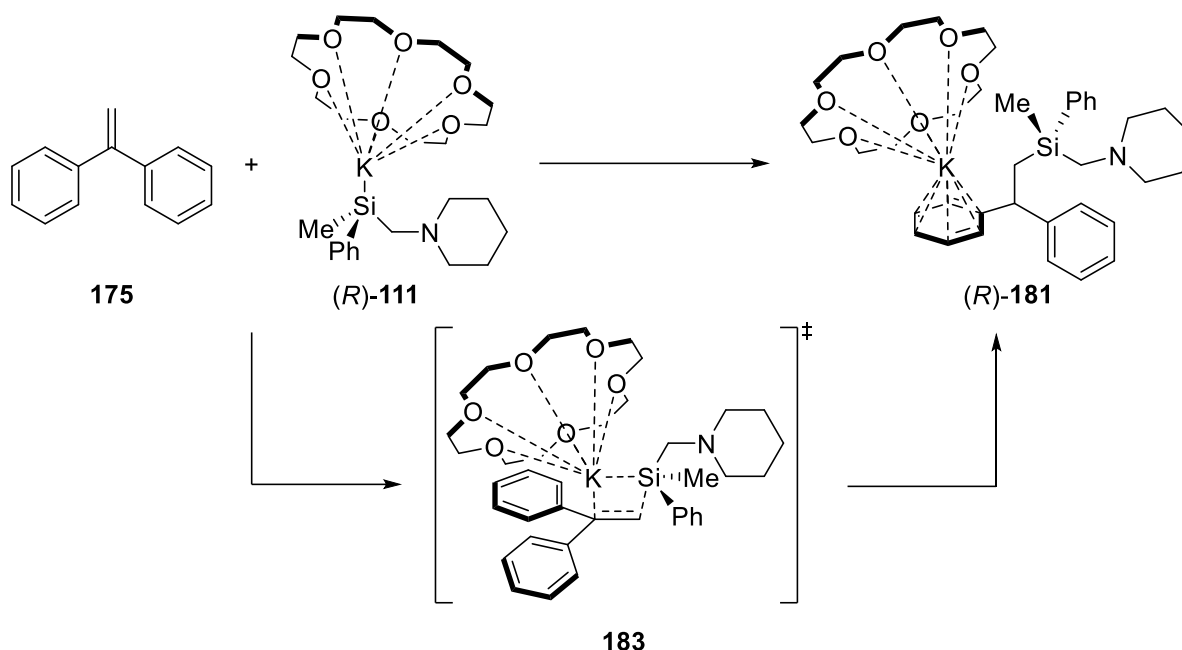
Die metallierte Spezies (*R*)-**181** zeigt gemäß den Erwartungen genau die gleiche Molekülstruktur im Festkörper wie die racemische Verbindung (*rac*)-**181**. Auch hier wird

keine Beteiligung des Stickstoffhenkels an der Koordination des Kaliumkations beobachtet. Die absolute Konfiguration am Siliciumzentrum kann somit als eindeutig *R*-konfiguriert bestimmt werden mit einem Flack-Parameter von 0.007(5). Um die Homogenität der kristallinen Probe von (*R*)-**181** zu untersuchen, wurden insgesamt fünf Kristalle zufällig gewählt und vermessen, die alle *R*-Konfiguration am Siliciumzentrum zeigten. Somit ist für den Rest der Probe zu erwarten, dass es sich stets um dieselbe Konfiguration am Siliciumzentrum handelt. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Details zur Strukturverfeinerung von (*R*)-**181** sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Es können also die folgenden zwei zentralen Beobachtungen bei der Verwendung von Kaliumsilanid **181** als stereochemische Sonde für die Untersuchung der Additionsreaktion gemacht werden:

1. Das Additionsprodukt (*S*)-**182** konnte in einer hohen Enantiomerenanreicherung von 98:2 isoliert werden.
2. Die Addition verläuft unter Retention am stereogenen Siliciumzentrum, wie die Isolierung der metallierten Spezies (*R*)-**181** zeigt.

Auf den letzten Punkt soll an dieser Stelle genauer eingegangen werden. Auch wenn unter Einsatz des *R*-konfigurierten Kaliumsilanids die *R*-konfigurierte metallierte Spezies (*R*)-**181** isoliert werden konnte, besteht die Möglichkeit, dass die Addition unter doppelter Inversion verläuft. Dies würde ebenfalls zur Isolierung der *R*-konfigurierten metallierten Spezies führen. Unter der Annahme, dass die Addition jedoch unter Retention verläuft, soll der in Schema 83 dargestellte Übergangszustand **183** als zentraler Schritt des Reaktionsmechanismus formuliert werden.



Schema 83: Schematische Darstellung des Übergangszustandes der Addition des hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids (*R*)-111 an 1,1-Diphenylethen.

Eine Annäherung des Kaliumsilanids 111 an die C–C-Doppelbindung führt zum viergliedrigen Übergangszustand 183. Dabei ist das Kaliumzentrum durch das anionische Siliciumzentrum sowie den Kronenetherdonor stabilisiert. Ein Bruch der Si–K-Bindung führt dann zur Bildung der metallierten Spezies 181. Da die Ladung durch Delokalisierung in die Aromaten stabilisiert wird, wechselwirkt das Kalium mit den π -Elektronen dieser. Die Regioselektivität der Additionsreaktion lässt sich anschaulich durch Vergleich der Übergangszustände 183 und 184 erklären (vgl. Abbildung 53).

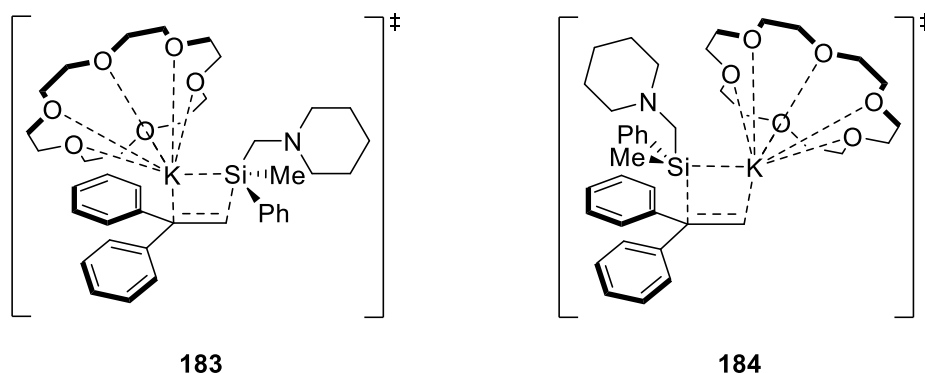


Abbildung 53: Vergleich möglicher hypothetischer Übergangszustände für die Addition von (*R*)-111 an die C–C-Doppelbindung von 1,1-Diphenylethen.

Während die negative Ladung im produktnahen Übergangszustand 183 eine Stabilisierung durch die Phenylringe des 1,1-Diphenylethens erfährt, ist die Ladung im eduktnahen Übergangszustand 184 nicht stabilisiert. Die negative Ladung in 184, welche sich durch Addition ergibt, konzentriert sich auf das terminale Kohlenstoffzentrum und erfährt so

keinerlei Stabilisierung durch die Aromaten. Dies führt dazu, dass Übergangszustand **183** energetisch deutlich günstiger sein sollte und somit für die Produktbildung entscheidend ist.

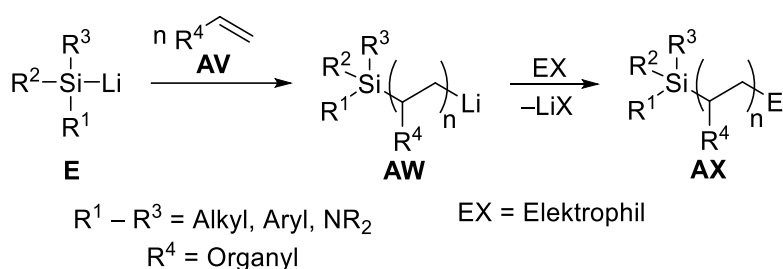
Einen Einblick in die energetischen Verhältnisse des hypothetischen Reaktionsmechanismus können DFT-Rechnungen liefern. Versuche die Übergangszustände zu lokalisieren führten jedoch stets zu Minimumstrukturen. Weitere Berechnungen sind daher notwendig, um die im Experiment extrem niedrigen Barrieren (Addition bereits bei Temperaturen unterhalb der Racemisierungstemperatur von **111**) mittels theoretischer Untersuchungen zu überprüfen und Informationen über die Mechanismushypothese zu erlangen. Des Weiteren existieren bis heute keinerlei Berechnungen zu dieser Reaktivität. Die Bestimmung der Reaktionsbarrieren durch EVANS *et al.* erfolgte zum einen experimentell über die Bestimmung der optischen Dichte und zum anderen lediglich für Lithiosilane.^[102] Daher ist es wichtig den Metalleinfluss auf die Aktivierungsenergie zu erhalten sowie die experimentellen Befunde durch theoretische Berechnungen zu ergänzen.

Tabelle 13: Strukturverfeinerung und kristallographische Daten für die metallierten Spezies (*rac*)-**181** und (*R*)-**181**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 181	(<i>R</i>)- 181
Empirische Formel	C ₃₉ H ₅₆ KNO ₆ Si	C ₃₉ H ₅₆ KNO ₆ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	702.03	702.03
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna2</i> ₁	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁
a [Å]	25.052(4)	10.8423(4)
b [Å]	14.010(2)	13.9145(4)
c [Å]	10.8644(18)	25.0740(8)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	3813.2(11)	3782.8(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.223	1.233
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.216	1.894
F(000)	1512.0	1512.0
Kristallgröße [mm ³]	0.589 × 0.504 × 0.158	0.184 × 0.161 × 0.134
Strahlungsquelle	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54178)
Messbereich 2θ [°]	4.362 – 57.994	7.266 – 148.886
Indexbereiche	-34 ≤ h ≤ 34, -19 ≤ k ≤ 19, -14 ≤ l ≤ 14	-13 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 17, -31 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe	158916	44602
Unabhängige Reflexe	10091 [<i>R</i> _{int} = 0.0709]	7606 [<i>R</i> _{int} = 0.0538]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	10091/1/454	7606/0/434
Goodness-of-fit an F ²	1.030	1.040
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0496, <i>wR</i> ₂ = 0.1307	<i>R</i> ₁ = 0.0608, <i>wR</i> ₂ = 0.1714
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0561, <i>wR</i> ₂ = 0.1361	<i>R</i> ₁ = 0.0702, <i>wR</i> ₂ = 0.1796
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.67/-0.39	0.67/-1.01
Flack-Parameter	-	0.007(5)

4.4.4 Versuche zur anionischen Polymerisation von Styrol mit Silylanionen als Initiatoren

Die Untersuchungen des vorigen Kapitels zum mechanistischen Verlauf der Additionsreaktion haben gezeigt, dass Silylanionen grundsätzlich eine hohe Reaktivität gegenüber C–C-Doppelbindungen zeigen. Diese Reaktivität ermöglicht nicht nur die mechanistischen Untersuchungen der Additionsreaktion, sondern sollte vielmehr die Verwendung dieser Verbindungsklasse als Starter in der anionischen Polymerisation von Olefinen erlauben.



Schema 84: Verwendung von Lithiosilanen des Typs **E** als Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen des Typs **AV**.

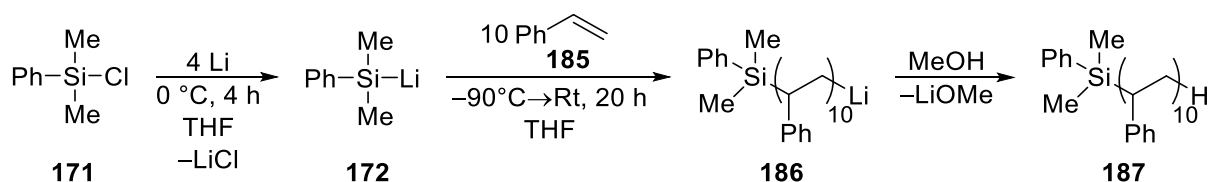
Die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit sollen im Folgenden auf die Anwendung von Silylanionen als Starter für die anionische Polymerisation von Olefinen übertragen werden. Dazu ist es zunächst erforderlich die relevanten Eigenschaften von Silylanionen zu berücksichtigen:

1. *Schnelle und stereospezifische Addition:* Die experimentellen Untersuchungen mit der stereochemischen Sonde (vgl. Kapitel 4.4.3) haben gezeigt, dass die Addition von Silylanionen an C–C-Doppelbindungen bereits bei tiefen Temperaturen außerordentlich schnell und stereospezifisch abläuft. Die Relevanz einer adäquaten Initiatorwahl wurde bereits im Rahmen dieser Arbeit beschrieben. Während zu reaktive Initiatoren zu ungewollten Nebenreaktionen führen können, resultiert eine zu geringe Reaktivität zu breiten Molmassenverteilungen.
2. *Folgechemie durch Funktionalisierung der Initiatoren:* Darüber hinaus konnte der synthetische Zugang zu aminofunktionalisierten Lithiosilanen signifikant ausgebaut werden (vgl. Kapitel 4.3). Aminofunktionalisierte Lithiosilane bieten durch die hohe Toleranz der Si–N-Bindungen gegenüber den erforderlichen Reaktionsbedingungen die Möglichkeit zur Einführung von reaktiven Gruppen in die Polymere. Die zahlreichen Optionen, die Si–N-Bindungen dabei für die Folgechemie bieten, eröffnet nicht nur die Möglichkeit weitere funktionelle Gruppen einzubauen, sondern vielmehr kann so Zugang zur Silikonchemie geschaffen werden.
3. *Einbau chiraler Information zur Darstellung chiraler Polymere:* Aber nicht nur funktionelle Gruppen für Folgereaktionen, sondern auch Eigenschaften wie Chiralität kann über die Verwendung von hoch enantiomerenangereicherten Silylanionen eingeführt werden. Die Verwendung des hoch enantiomeren-

angereicherten Kaliumsilanids **97** bzw. **111** (vgl. Kapitel 4.4.3) als stereochemische Sonde zur Untersuchung der Additionsreaktion stellt dabei das erste Beispiel einer Additionsreaktion mit einem chiralen Silylanion dar. Da die Addition unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum verläuft, kann so gezielt chirale Information in die Endgruppen der Polymere eingebaut werden.

4. *Möglichkeit zur gezielten Steuerung der Reaktivität:* Die Untersuchungen zu Lithiosilanen im Festkörper (vgl. Kapitel 4.3) und die zahlreichen Beispiele von Molekülstrukturen in der Literatur zeigen einen weiteren entscheidenden Vorteil von Silylanionen als Initiatoren. Durch gezielte Kristallisation der reaktiven Silylanionen können diese in besonders reiner Form isoliert werden. Dies ist aus zwei Gründen von besonderer Relevanz: Zum einen können so Nebenreaktionen, die durch andere reaktive Spezies in Lösung verursacht werden, vermieden werden. Zum anderen kann so die Stöchiometrie von Initiator und Monomer exakt eingestellt und kontrolliert werden.

Um den Einsatz von Silylanionen als Initiatoren für die anionische Polymerisation experimentell zu untersuchen, wurde zunächst das einfache Dimethylphenyllithiosilan **172** hergestellt. Als Modellsystem soll hier Styrol (**185**) verwendet werden, welches in zehnfachem Überschuss eingesetzt wird.



Schema 85: Polymerisation von Styrol **185** mit Dimethylphenyllithiosilan **172** als Initiator.

Das so erhaltene Polymer **186**, welches weiterhin „lebende“ Kettenenden enthält, wurde anschließend mit Methanol umgesetzt, was die Isolierung von **187** als weißen Feststoff ermöglichte. Das isolierte Polymer wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht (vgl. Abbildung 54).

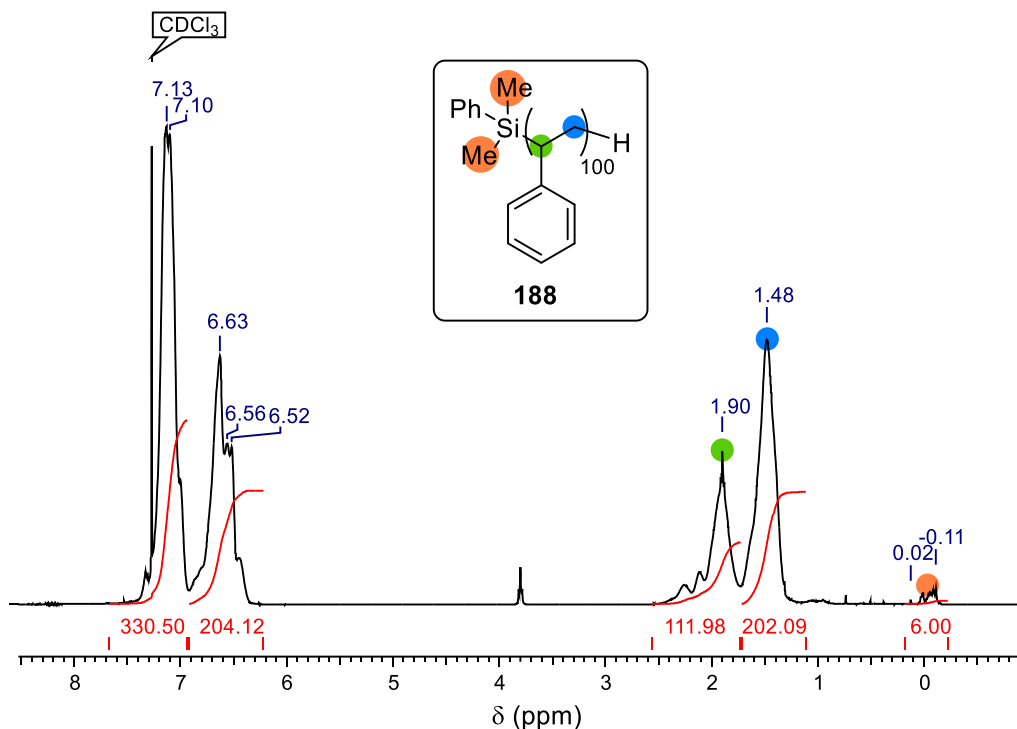
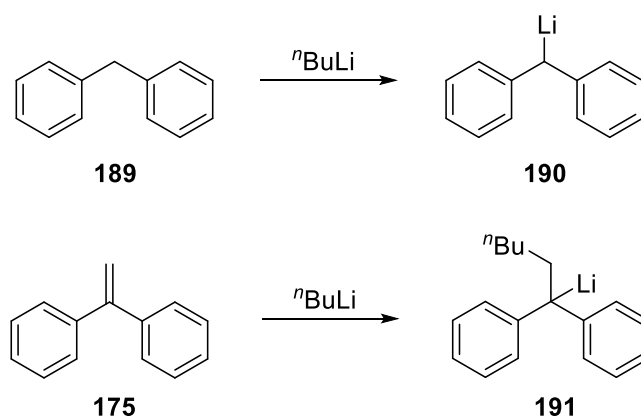


Abbildung 54: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) des isolierten Produkts der Polymerisation von Styrol mit Lithiosilan **172** als Initiator.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt fünf Signalbereiche, die Polystyrol zugeordnet werden können. Durch Integration der Signale kann die Kettenlänge des Polymeren **188** abgeschätzt werden. Der Signalsatz bei ca. 0 ppm kann den Methylgruppen des Initiators zugeordnet werden. Somit ergibt sich für eine Kettenlänge von 100 für das Polymer **188**. Obwohl die Stöchiometrie eine Kettenlänge von zehn Wiederholungseinheiten ergeben sollte, scheint das Polymer deutlich länger zu werden. Ein möglicher Grund könnte eine geringere Reaktivität des Lithiosilans **172** gegenüber Styrol im Vergleich zu herkömmlichen Lithiumalkylen sein. Somit verläuft die Initiationsreaktion deutlich langsamer ab als die Propagation, wodurch die entstehenden Polymerketten deutlich mehr Monomer zur Verfügung haben und länger wachsen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Reaktivität von Silylanionen durch koordinierende Additive beeinflusst werden kann. So konnte AUER bereits zeigen, dass durch Kronenetherdonoren das Lithiumkation vollständig vom Siliciumzentrum abgelöst werden und so ein „metallfreies“ Silylanion erhalten werden kann.^[41] Darüber hinaus haben die eigenen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Kapitel 4.3.6) gezeigt, dass durch Wahl der Donorbasen für das Metallzentrum die Struktur des Lithiosilans beeinflusst werden kann, was ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktivität nahelegt. Somit sollten Silylanionen vielfältige Möglichkeiten bieten durch gezielten Zusatz von Donorbasen die Reaktivität zu beeinflussen.

4.4.5 Darstellung funktionalisierter Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen

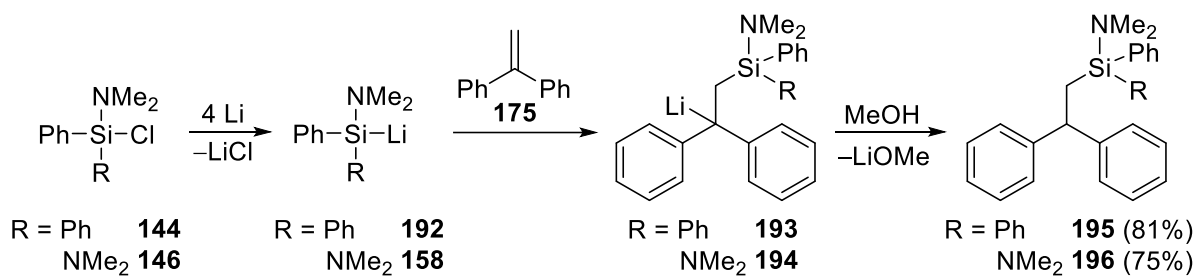
Neben der direkten Verwendung von Silylanionen als Starter für die anionische Polymerisation, bietet die Reaktivität dieser eine weiteren Zugang zu funktionalisierten Initiatoren. Wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, wird die Verbindungsklasse der 1,1-Diphenylethenderivate häufig als Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen eingesetzt. Zur Darstellung dieser Initiatoren kann entweder Diphenylmethan (**189**) mit Alkylolithiumreagenzien wie n -Butyllithium metalliert werden oder 1,1-Diphenylethen (**175**) wird in einer nukleophilen Additionsreaktion zum metallierten Produkt **191** umgesetzt und als Initiator verwendet.



Schema 86: Darstellung von Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen durch Metallierung von Diphenylmethan (oben) oder nukleophile Addition eines Lithiumalkyls an 1,1-Diphenylethen (unten).

Wie bereits beschrieben, erfordert die Funktionalisierung dieser Initiatorklasse stets Transformationen an den Phenylgruppen. In diesem Kapitel wird die Darstellung von analogen Initiatoren, welche ebenfalls auf 1,1-Diphenylethen basieren, beschrieben. Statt herkömmliche Lithiumalkyle für die Addition zu verwenden, werden jedoch Silylanionen genutzt. Grundsätzlich ergeben sich für die im Folgenden beschriebenen Initiatoren ähnliche Möglichkeiten wie für die direkte Verwendung von Silylanionen als Initiatoren. Einer der entscheidenden Vorteile ist der Zugang zu Si-N-funktionalisierten Initiatoren durch Verwendung von aminofunktionalisierten Lithiosilanen für die Additionsreaktion an 1,1-Diphenylethen (vgl. Schema 87).

Um zunächst die Reaktivität von aminofunktionalisierten Lithiosilanen gegenüber 1,1-Diphenylethen abschätzen zu können, wurden die entsprechenden Chlorsilane **144** und **146** unter den zuvor beschriebenen reduktiven Bedingungen zu den Lithiosilanen **192** und **158** umgesetzt und mit 1,1-Diphenylethen reagiert.



Schema 87: Addition der Lithiosilane **192** und **158** an 1,1-Diphenylethen und Isolation der Additionsprodukte **195** und **196**.

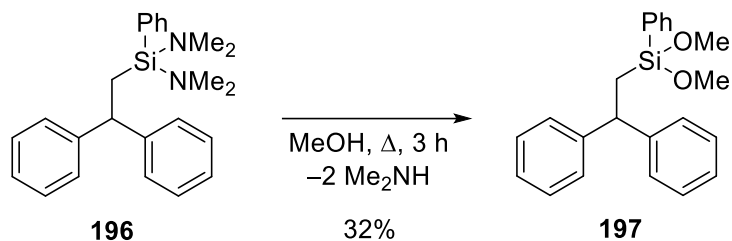
Nach Zugabe von 1,1-Diphenylethen zu THF-Lösungen der Lithiosilane **192** bzw. **158** konnte stets eine intensive Rotfärbung bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) beobachtet werden, was bereits auf die Bildung der Additionsprodukte **193** und **194** hindeutet. Diese wurden anschließend mit Methanol protoniert, was eine Isolation der Additionsprodukte **195** und **196** in guten Ausbeuten von 81% bzw. 75% erlaubte.

Die Reaktivität der aminofunktionalisierten Lithiosilane gegenüber 1,1-Diphenylethen und die Struktur der Additionsprodukte **195** und **196** legen zwei Darstellungsmöglichkeiten der Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen nahe:

1. Addition eines Lithiosilans an 1,1-Diphenylethen und direkte Verwendung der so erhaltenen metallierten Verbindung (**193** oder **194**) oder
2. Deprotonierung der Additionsprodukte (**195** oder **196**) mit Alkylolithiumreagenzien.

Die Deprotonierung der Additionsprodukte **195** und **196** bietet gegenüber der direkten Darstellung der Initiatoren über die nukleophile Addition den großen Vorteil der Lagerstabilität der Vorstufen **195** und **196**. Unter Ausschluss von Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit können die Verbindungen und bei Raumtemperatur gelagert und bei Bedarf deprotoniert und als Initiatoren eingesetzt werden. Die mäßige Hydrolyseempfindlichkeit der Si–N-Bindungen stellt dabei keine außerordentlichen Anforderungen an die Handhabung dieser Verbindungen. Die Chlorsilane **144** und **146** hingegen zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe Hydrolyseempfindlichkeit der Si–Cl-Bindungen aus, was sich im Rauchen der Verbindungen an der Luft (Entstehung HCl_g) äußert. Eine Lagerung dieser Vorstufen ist ebenso unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur möglich, jedoch erfordert die Handhabung einen strikten Ausschluss jeglicher Sauerstoff- oder Feuchtigkeitsquellen. Die Deprotonierung der Vorstufen **195** und **196** sollte aufgrund der guten Stabilisierung der entstehenden negativen Ladung in den Aromaten mit kommerziell erhältlichen Lithiumalkylen möglich sein. Erste vorläufige Versuche zur Deprotonierung von **195** mit $t\text{BuLi}$ in THF zeigten eine sofortige rote Verfärbung der Reaktionslösung, was auf die Bildung der metallierten Spezies **193** hindeutet. Eine Kristallisation der metallierten Spezies konnte jedoch nicht erreicht werden.

Um die Nutzbarkeit der Si–N-Funktionalitäten für eine reichhaltige Folgechemie zu demonstrieren, wurde das Additionsprodukt **196** in einer Alkoholyse mit Methanol zum Alkoxysilan **197** umgesetzt.



Schema 88: Alkoholyse der Si–N-Bindungen in Additionsprodukt **196** durch MeOH.

Die Möglichkeit zur Transformation der Si–N-Funktionalitäten in Alkoxygruppen bietet Zugang zu einer Vielzahl von Folgereaktionen. Untersuchungen aus dem eigenen Arbeitskreis haben gezeigt, dass Alkoxyfunktionalitäten als universelle Abgangsgruppen in Substitutionsreaktionen dienen.^[94,104]

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Initiatoren auf Basis von 1,1-Diphenylethen bieten also nicht nur die Möglichkeit von Folgetransformationen, sondern ebenso die einfache Lagerstabilität und Handhabung.

4.4.6 Fazit

In diesem Kapitel konnten durch Verwendung des hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids mechanistische Untersuchungen der Additionsreaktion von metallorganischen Reagenzien an Olefine durchgeführt und ein möglicher Mechanismus abgeleitet werden. Darüber hinaus konnte die Reaktivität von Silylanionen gegenüber Olefinen für den Zugang zu einer vollkommen neuartigen Klasse von Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen genutzt werden. Die Eigenschaften von Silylanionen, wie Funktionalisierbarkeit, Kristallisationsfähigkeit, gute Reaktivität, stabile Konfigurationen und Möglichkeit zur Beeinflussung der Reaktivität eröffnen eine Bandbreite an Optionen für die gezielte Funktionalisierung von Polymeren. Neben der direkten Verwendung von Silylanionen, konnten ebenso Initiatoren auf Basis von 1,1-Diphenylethen dargestellt werden. Diese bieten ähnliche Vorteile wie funktionalisierte Silylanionen selbst, können darüber hinaus jedoch als lagerstabile Vorstufen gelagert und bei Bedarf einfach dargestellt werden.

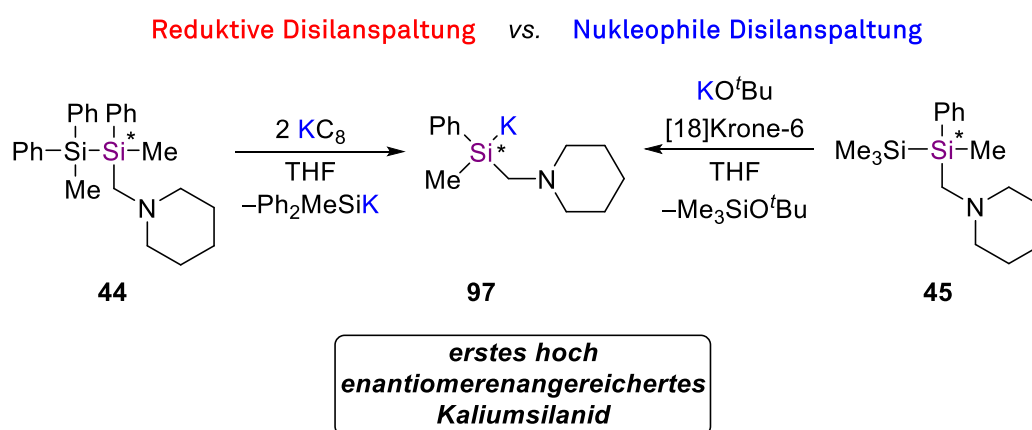
Die Untersuchungen dieses Kapitels eröffnen ein völlig neues Anwendungsgebiet von Silylanionen, welches großes Entwicklungspotential besitzt. Durch die Anzahl an Optionen, die die Chemie von Silylanionen und deren Derivaten bietet, ergibt sich die Möglichkeit, aber auch die Notwendigkeit, diese Initiatorenklasse weiterzuentwickeln und gezielte Anwendungen an der Schnittfläche zwischen organischen und anorganischen Materialien zu ermöglichen. Dazu ist eine Bündelung der Kompetenzen von anorganischer, organischer und vor allem der Polymerchemie wünschenswert.

5 Zusammenfassung

Die Chemie von Silylanionen wird seit nunmehr gut 90 Jahren untersucht und es hat sich in vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten der letzten Jahrzehnte herausgestellt, dass entscheidende Unterschiede zwischen Silylanionen und den homologen Carbanionen bestehen. Es sind gerade diese Unterschiede oder vielmehr die Eigenschaften von Silylanionen im Speziellen, die diese zu interessanten Vorläufern und Reagenzien für eine Vielzahl von Anwendungen machen. Dennoch sind Anwendungsbeispiele dieser Verbindungsklasse deutlich seltener zu finden als die der heutzutage kommerziell verfügbaren und in der präparativen Chemie alltäglich eingesetzten Lithiumalkyle. Diese Arbeit sollte einen Beitrag zum Verständnis der Eigenschaften und Reaktivitäten von funktionalisierten Silylanionen liefern und dabei Zugang zu neuen Anwendungsfeldern dieser funktionalisierten Verbindungen eröffnen.

5.1 Darstellung eines enantiomerenreinen Kaliumsilanids

Eines der primären Ziele dieser Arbeit war die **Untersuchung des Metalleinflusses, im speziellen des Wechsels von Lithium zu Kalium, auf die konfigurative Stabilität von Silylanionen**. Diese Untersuchungen stellen bis heute eine große Herausforderung dar. Dies liegt allen voran am fehlenden synthetischen Zugang, der eine enantiomerenreine Vorstufe als Ausgangspunkt für die Darstellung erfordert. Darüber hinaus muss das System, welches zur Untersuchung herangezogen wird, eine geeignete Enantiomerenanalytik erlauben. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ausgehend von Disilan **44** durch Reduktion mit Kaliumgraphit die **Darstellung des ersten hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids erzielt** werden.



Schema 89: Darstellung des ersten hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids **97** durch reduktive (links) und nukleophile (rechts) Disilanspaltung.

Das hoch enantiomerenangereicherte Kaliumsilanid konnte dabei nicht nur über Reduktion von **44** dargestellt werden, sondern ebenso über die nukleophile Si–Si-Bindungsspaltung von **45**. Dieser synthetische Zugang ist speziell im Hinblick auf

Anwendungen von enantiomerenreinen Silylanionen von großem Interesse. Die nukleophile Disilanspaltung führt – im Gegensatz zur reduktiven Disilanspaltung – zur Bildung nur eines Silylanions und es entsteht als einziges Nebenprodukt das entsprechende Alkoxysilan. Dieses ist unter den gewählten Bedingungen vor allem aufgrund der außerordentlich stabilen Si–O-Bindung als „inert“ anzusehen. So war es im Rahmen der Entwicklung eines synthetischen Zugangs nicht nur möglich **das erste hoch enantiomerenangereicherte Kaliumsilanid herzustellen, sondern dieses ebenso isoliert herzustellen**. Dies ergibt vor allem im Hinblick auf mögliche Folgereaktionen den entscheidenden Vorteil, dass Reaktionspartner in äquivalenten Mengen eingesetzt werden können und kein Überschuss notwendig ist.

Darüber hinaus ermöglichte der in dieser Arbeit vorgestellte Zugang zu dem hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid **97** die angestrebten **Untersuchungen zur konfigurativen Stabilität von Kaliumsilaniden**. Dazu wurde die stereochemische Reinheit in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass eine Racemisierung bei Temperaturen von rund $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt und dabei deutlich schneller vonstattengeht als für die analogen Lithiosilane. Daraus folgt schlussendlich, dass die **Natur des Metallkations, entsprechend den Erwartungen, einen signifikanten Einfluss auf die Inversionsbarriere von Silylanionen hat**.

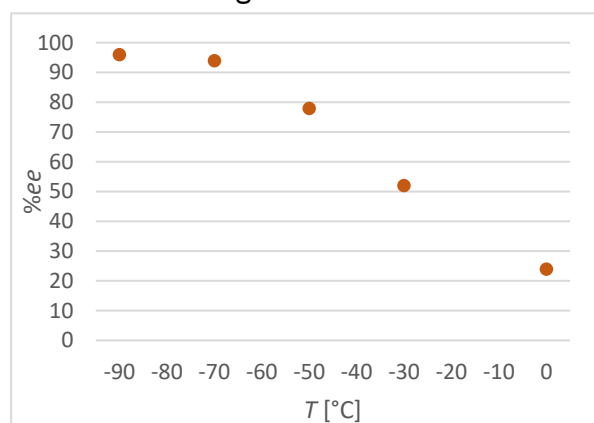
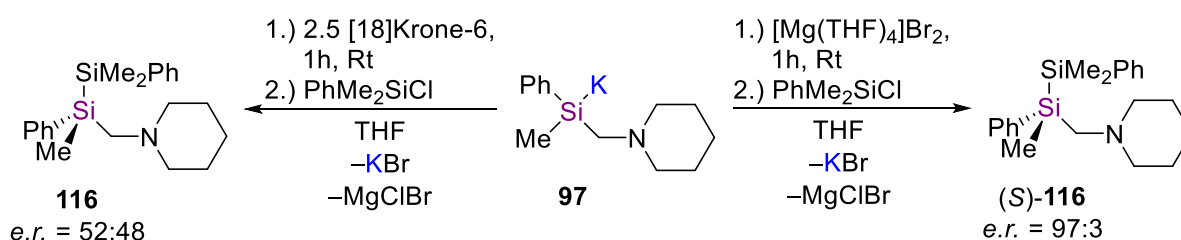


Abbildung 55: Abnahme des Enantiomerenüberschusses (%ee) von Kaliumsilanid **97** mit der Temperatur.

hat. Während die Zugabe eines Überschusses Kronenether zur Koordination und eventueller Ablösung des Kations vom anionischen Siliciumzentrum zu keiner Stabilisierung der Konfiguration führte, konnte durch Salzmetathese mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ zum analogen Silyl-Grignard die **Konfiguration am Siliciumzentrum stabilisiert** werden.

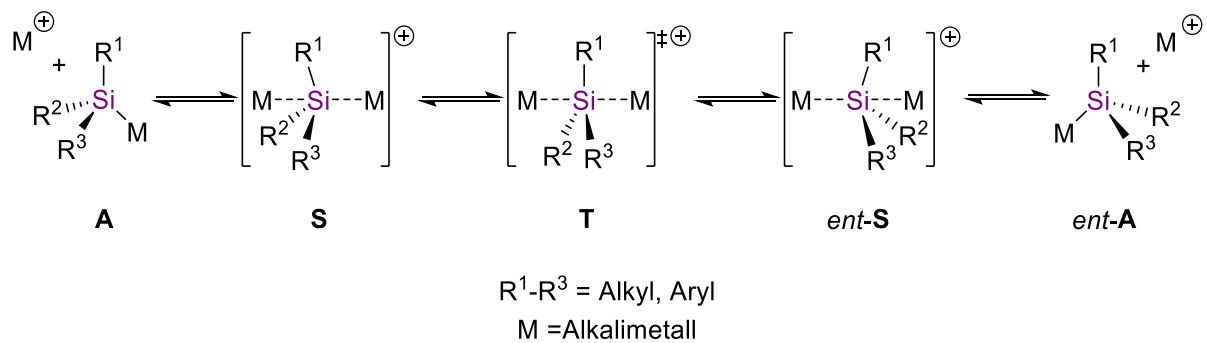
Während die Zugabe eines Überschusses Kronenether zur Koordination und eventueller Ablösung des Kations vom anionischen Siliciumzentrum zu keiner Stabilisierung der Konfiguration führte, konnte durch Salzmetathese mit $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ zum analogen Silyl-Grignard die **Konfiguration am Siliciumzentrum stabilisiert** werden.



Schema 90: Einfluss von koordinierenden Additiven (links) und Salzmetathese (rechts) auf die konfigurative Stabilität von Kaliumsilanid **97**.

Die experimentellen Untersuchungen zum Racemisierungsprozess von Kaliumsilanid **97** legen nahe, dass die Inversion von Alkalimetallsilaniden mit hoher Wahrscheinlichkeit

über einen trigonal bipyramidalen Übergangszustand **T** verlaufen, der durch Beteiligung eines zweiten Alkalimetallkations gebildet wird.



Schema 91: Wahrscheinlicher Racemisierungsmechanismus von Alkalimetallsilaniden unter Beteiligung eines zweiten Metallkations.

Auch wenn die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen sowie vorige Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis auf den in Schema 91 dargestellten Mechanismus hindeuten, kann nicht eindeutig belegt werden, welcher der Teilschritte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und ob es einen anderen plausiblen Racemisierungsmechanismus gibt. Unter Annahme dieses Mechanismus konnten ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen mit Hilfe von **quantenchemischen Berechnungen** Werte für die Aktivierungsenergien der Inversion berechnet werden. Dabei lag der Fokus vor allem auf dem **Einfluss der am invertierenden Siliciumzentrum gebundenen Substituenten**.

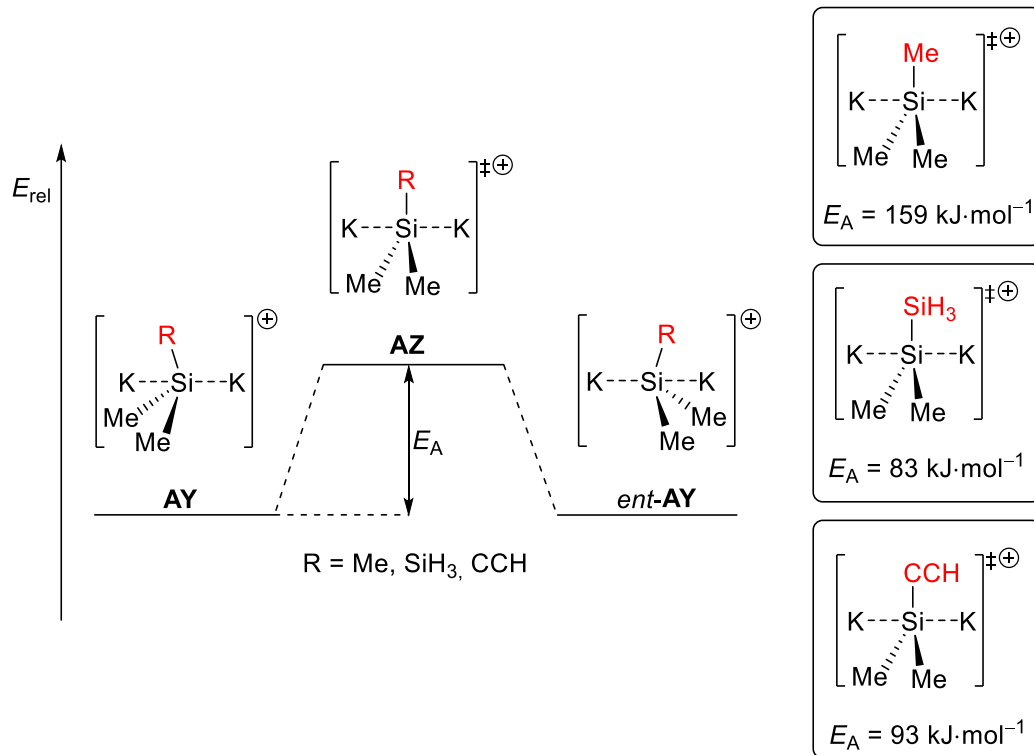


Abbildung 56: Quantenchemische Berechnungen zur Bestimmung der Inversionsbarriere von Kaliumsilaniden unter Beteiligung eines zweiten Kaliumkations [M062X/6-311+G(d)].

Durch Variation einzelner Substituenten konnten so die Inversionsbarrieren verschiedener Kaliumsilanide berechnet werden. Dabei konnte die Relevanz von **agostischen Wechselwirkungen** zwischen den kationischen Kaliumzentren und den Substituenten mit Hilfe eines Modellsystems untersucht werden. In den Berechnungen zeigte sich, dass solche Wechselwirkungen in den Übergangszuständen von Bedeutung und bei Beschreibungen dieser mit zu berücksichtigen sind.

Darüber hinaus zeigte sich, dass sowohl **elektropositive Substituenten als auch Substituenten mit einem π -System zu einer signifikanten Abnahme der Inversionsbarriere** führen. Betrachtungen der relevanten Molekülorbitale zeigten dabei eine mögliche **Ursache für die Absenkung der Inversionsbarriere durch Silylsubstituenten. Stabilisierende Orbitalwechselwirkungen** sorgen für eine Ladungsverteilung im planaren Übergangszustand und senken diesen energetisch ab.

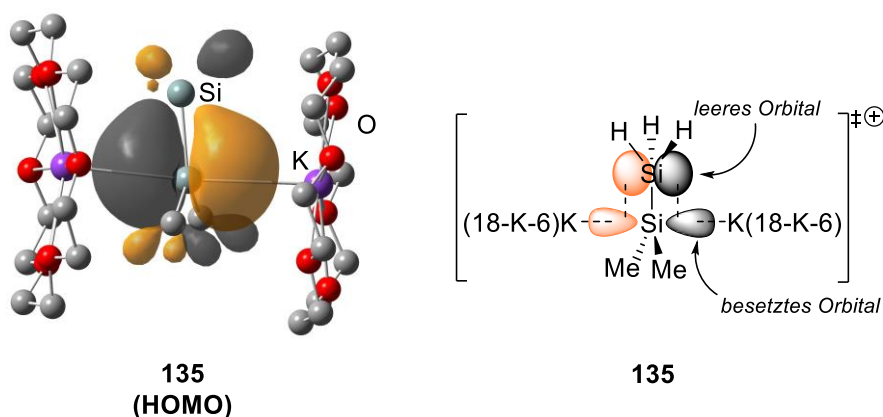
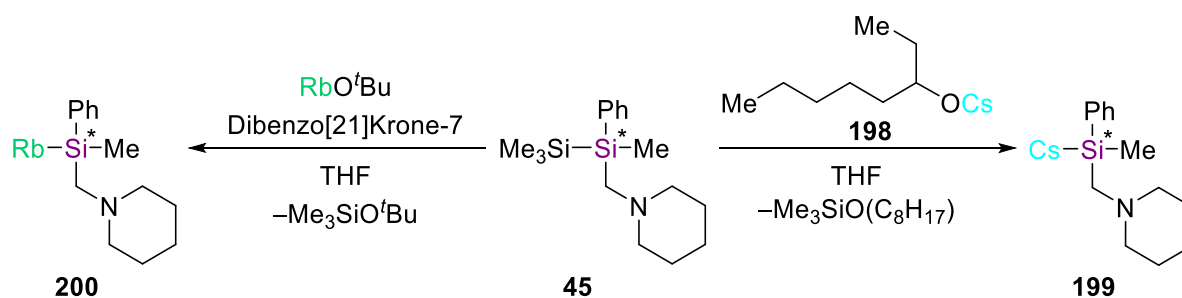


Abbildung 57: Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen wurde der Einfluss von Silylsubstituenten auf die Inversionsbarriere untersucht.

So war es möglich die bisherigen Erklärungen für den Einfluss von Silylsubstituenten auf die Inversionsbarriere gemäß der BENT-Regel zu erweitern und einen neuartigen Stabilisierungseffekt zu identifizieren.

Es gilt also bei der Darstellung, sofern es der synthetische Zugang zu enantiomerenreinen Vorstufen zulässt, stets die Wahl der Substituenten zu beachten. Die Berechnungen legen nahe, dass die Wahl der Substituenten darüber entscheiden kann, ob eine **stabile Konfiguration am Siliciumzentrum** unter milden Bedingungen möglich ist oder nicht.

Weiterführende Untersuchungen zum Metalleinfluss auf die konfigurative Stabilität von Silylanionen sollten dabei den Fokus auf die schwereren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium legen. Erste vorläufige Untersuchungen zeigten, dass die chiralen Silanide **199** und **200** durch nukleophile Si-Si-Bindungsspaltung des Disilans **45** dargestellt werden können.



Schema 92: Nukleophile Spaltung des chiralen Disilans **45** als synthetischer Zugang zu den chiralen Silaniden der schweren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium.

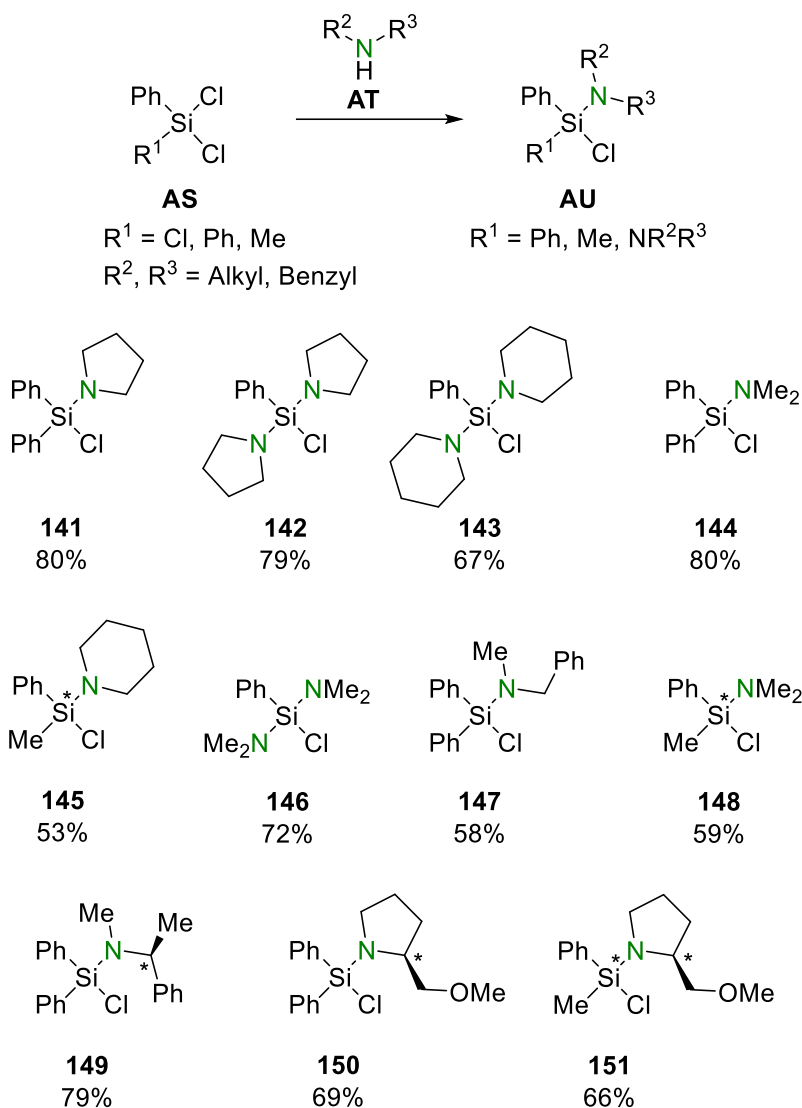
Nach Optimierung des synthetischen Zugangs sollten die Untersuchungen vor allem darauf abzielen den Einfluss der schweren Alkalimetalle auf die konfigurative Stabilität zu untersuchen. Es ist durchaus denkbar, dass mit zunehmender Größe des Metalls und damit einem zunehmenden Silicium-Metall-Abstand die Konfiguration stabiler wird. Darüber hinaus bietet die Spaltung mit Cäsium-2-ethylhexanolat (**198**) die Möglichkeit ein chirales Alkalimetallsilanid *ohne* den Einsatz von Kronenethern darzustellen. Dies sollte

besonders attraktiv für mögliche Folgereaktionen des chiralen Cäsiumsilanids sein, bei der stark koordinierende Additive stören können.

5.2 Funktionalisierung von Silylanionen

Neben enantiomerenreinen Silylanionen konnte im Rahmen dieser Arbeit die **Funktionalisierung von Silylanionen durch Aminosubstituenten** untersucht und **Zugänge zu interessanten neuen Systemen** geschaffen werden. An dieser Stelle zeigt sich ein klarer Vorteil von Silylanionen als nukleophile Reagenzien und Vorläufer für eine Vielzahl von Anwendungen. Durch den guten synthetischen Zugang zu funktionalisierten Vorläufern sowie der hohen Toleranz der Si–N-Bindungen gegenüber den erforderlichen Bedingungen zur Synthese der Silylanionen ist es möglich, **reaktive Gruppen in Zielmoleküle einzubringen**, die eine spätere **Folgechemie in großer Bandbreite** ermöglichen sollte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu eine Reihe an neuartigen aminofunktionalisierten Chlorsilanen hergestellt und zu den entsprechenden Lithium- oder Kaliumsilaniden umgesetzt.



Schema 93: Zugang zu neuartigen aminofunktionalisierten Chlorsilanen im Rahmen dieser Arbeit.

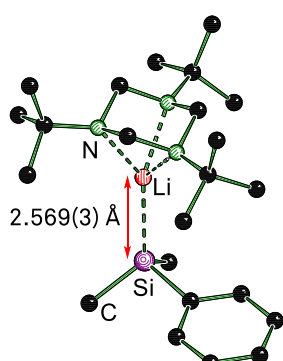


Abbildung 59: Molekülstruktur des Lithiosilans **174** im Festkörper.

Neben einfach- und zweifach aminofunktionalisierten Silylanionen konnten ebenso Silylanionen mit **Kohlenstoff-chiraler Information** am Aminosubstituenten oder weiteren **koordinierenden Gruppen** dargestellt werden. Hier zeigt sich das **hohe synthetische Potential** dieser Verbindungsklasse: Es ist durch Wahl der entsprechenden Amine möglich eine große Vielzahl von Funktionalitäten in die Silylanionen einzubauen, was sich vor allem in Folgereaktionen als wertvolle

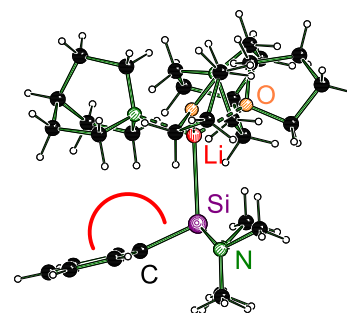


Abbildung 58: Molekülstruktur des Lithiosilans **159** im Festkörper.

Eigenschaft zeigen sollte. Darüber hinaus konnte in dieser Arbeit ein wichtiger Beitrag zum **Verständnis der**

Strukturbildung von Silylanionen geleistet werden. Durch Einkristallröntgenstrukturanalysen verschiedenster Addukte von funktionalisierten und nicht funktionalisierten Lithiosilanen war es möglich, wichtige Strukturbildungseigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen. Im Zuge dessen konnte die **bisher kürzeste Si–Li-Bindung in monomeren Lithiosilanen** sowie das **stärkste Abknicken eines Phenylsubstituenten in aminofunktionalisierten Lithiosilanen** beobachtet werden.

Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit drei verschiedene **Ansätze zur Darstellung eines hoch enantiomerenangereicherten aminofunktionalisierten Silylanions** dokumentiert.

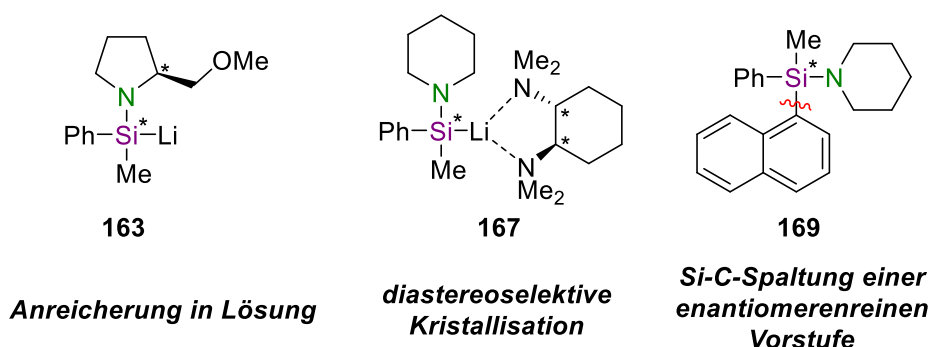
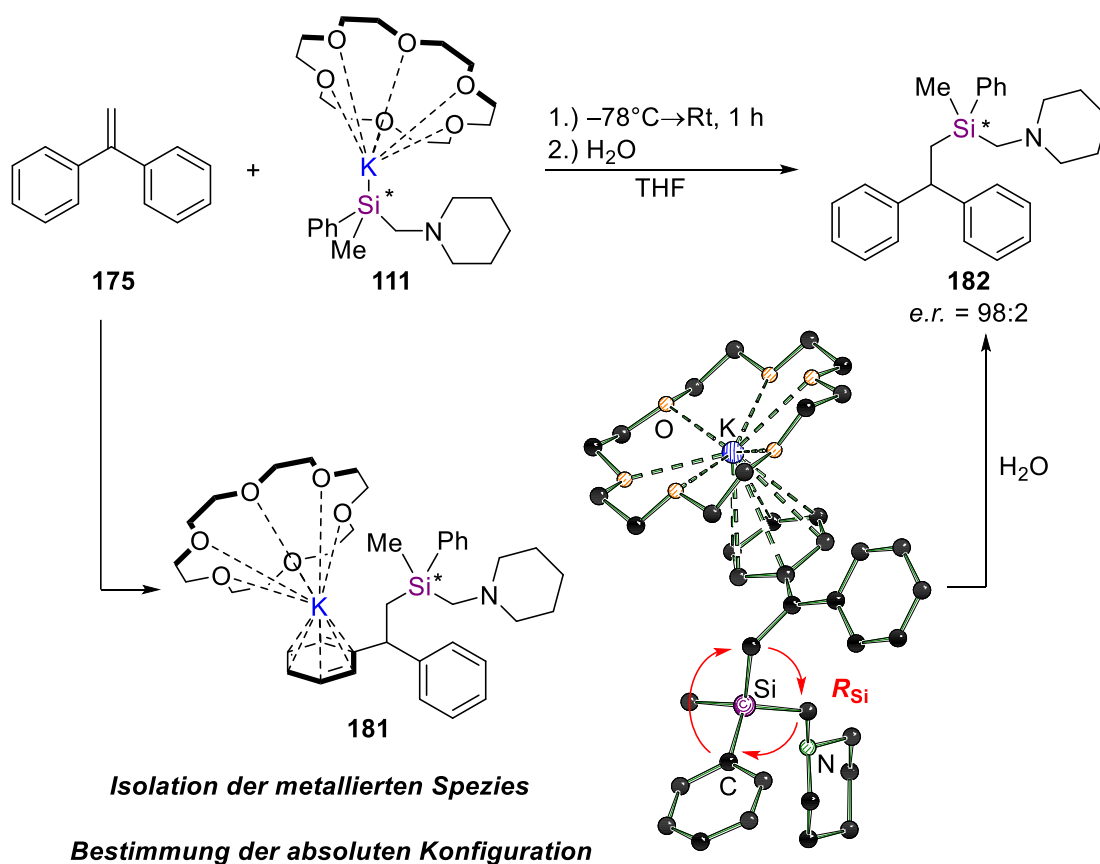


Abbildung 60: Darstellungsversuche enantiomerenangereicherter aminofunktionalisierter Silylanionen.

Weiterführende Untersuchungen sollten im Rahmen der drei präsentierten Möglichkeiten darauf abzielen ein geeignetes System zu finden, welches die Darstellung bzw. Isolierung eines enantiomerenreinen Silylanions mit Aminosubstituenten ermöglicht. Die Verwendung einer enantiomerenreinen Vorstufe wie **169** scheint dabei durch den **limitierten Zugang zu diesen Vorstufen** am wenigsten geeignet. Vor allem aber die **Anreicherung in Lösung bzw. die diastereoselektive Kristallisation** von racemischen chiralen Silylanionen unter Verwendung von chiralen Additiven erscheint dabei vielversprechend. Durch systematische Variation der Substituenten am Siliciumzentrum, des Alkalimetalls sowie der enantiomerenreinen Liganden, welche in großer Vielfalt kommerziell verfügbar sind, kann es durchaus möglich sein ein solches System zu erschließen. Vorausgesetzt es lässt sich neben dem synthetischen Zugang eine geeignete Enantiomerenanalytik entwickeln, könnten Untersuchungen zum Racemisierungsprozess solcher Verbindungen weiteren **Aufschluss über den Substituenteneinfluss und damit über den Mechanismus der Racemisierung** geben.

5.3 Untersuchungen zur Addition von Silylanionen an die C–C-Doppelbindung von Olefinen

Die Reaktivität von metallorganischen Reagenzien wie Amiden, Lithiumalkylen oder anderen wird seit vielen Jahren für Additionsreaktionen an Olefine genutzt, jedoch ist bis heute nicht eindeutig geklärt nach welchem Mechanismus die Addition verläuft. Der im Rahmen dieser Arbeit neu gegebene Zugang zu dem hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid **97** sollte dazu genutzt werden, genau diese Additionsreaktionen näher zu untersuchen. So war es möglich die metallierte Spezies der Additionsreaktion zu isolieren und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Die Verwendung des Addukts des hoch angereicherten Kaliumsilanids (*R*)-**111** erlaubt dabei die **Bestimmung der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum**. Die Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion stets unter **Retention am Siliciumzentrum** verläuft. Darüber hinaus konnte so das Additionsprodukt **182** in hoher Enantiomerenanreicherung isoliert werden.

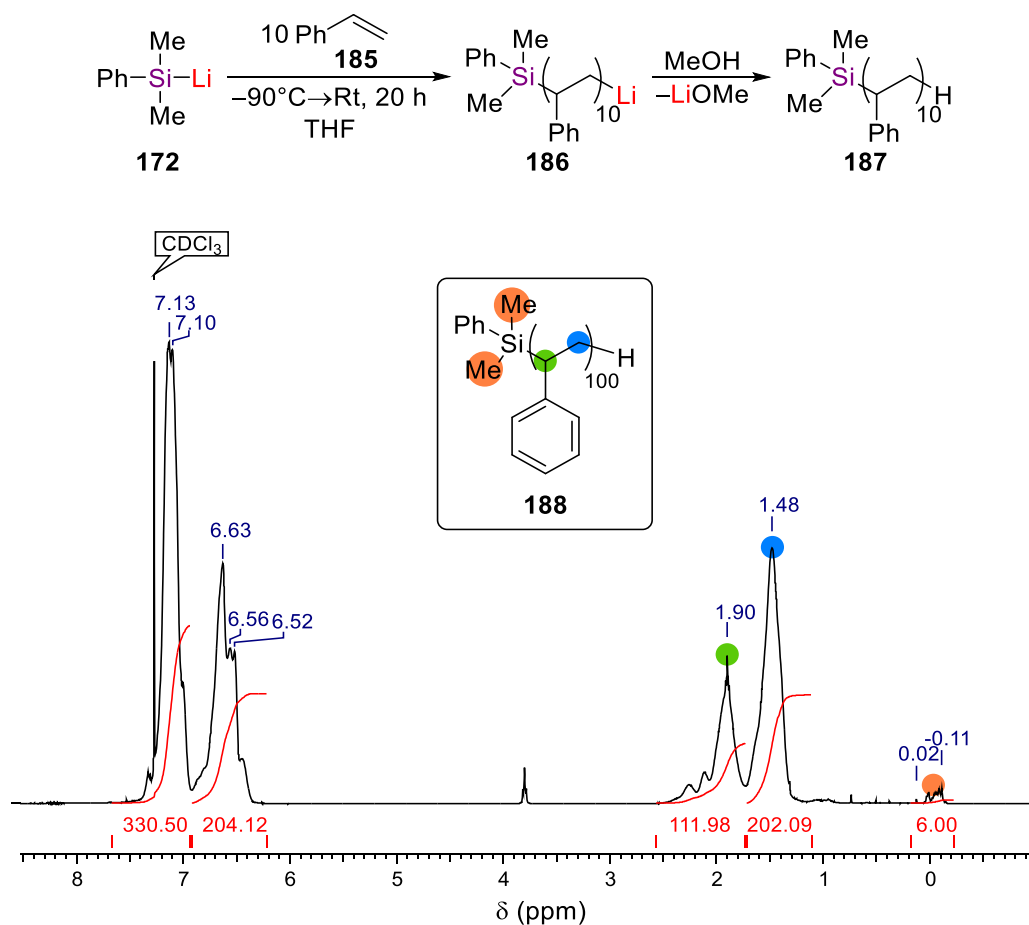


Schema 94: Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf der Addition von metallorganischen Reagenzien an die C–C-Doppelbindung von Olefinen mit dem hoch enantiomerenangereicherten Kaliumsilanid **111** als stereochemische Sonde.

Aus den **Untersuchungen zum stereochemischen Verlauf** der Reaktion wurde ein möglicher Übergangszustand als zentraler Schritt des Reaktionsmechanismus abgeleitet, der zusätzlich den **stereospezifischen Verlauf der Addition** erklärt. Somit war es erstmals

möglich die nukleophile Addition von alkalimetallorganischen Reagenzien an die C–C-Doppelbindung von Olefinen mit Hilfe einer **stereochemischen Sonde** mechanistisch zu untersuchen.

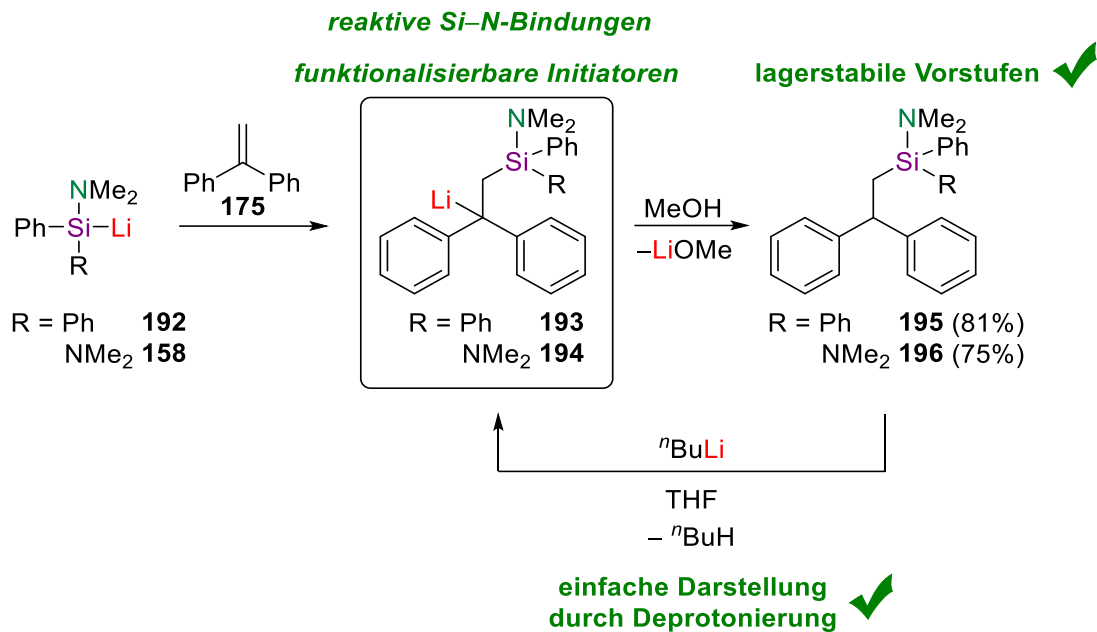
Neben den Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf der Additionsreaktion konnte die Reaktivität von Silylanionen dazu genutzt werden, um **funktionalisierbare Initiatoren für die anionische Polymerisation von Olefinen** herzustellen. Erste Experimente zeigten, dass Silylanionen aufgrund der **schnellen und stereospezifischen Addition** an C–C-Doppelbindungen geeignet sind, um die anionische Polymerisation von Styrol zu initiieren.



Schema 95: Verwendung von Lithiosilanen als Initiatoren für die anionische Polymerisation von Styrol (oben) und Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des isolierten Reaktionsprodukts (unten).

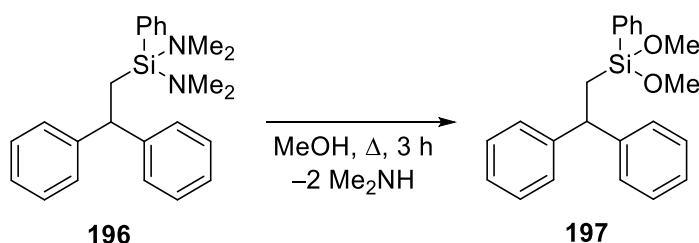
Die vielen vorteilhaften Eigenschaften von Silylanionen wurden bereits in vielen in der Literatur dokumentierten Arbeiten eindrucksvoll demonstriert sowie ebenfalls im Rahmen der eigenen Arbeit genutzt. Diese umfassen Aspekte wie **Funktionalisierbarkeit, Kristallisationsfähigkeit, hohe Reaktivität, stabile Konfigurationen** und weitere, was vollkommen neue Möglichkeiten Polymere im Nachgang zu funktionalisieren und anzupassen eröffnet.

Neben der direkten Verwendung von Silylanionen als Starter wurde eine weitere Alternative entwickelt, die **Zugang zu einer weiteren Initiator-Klasse eröffnet**. Auf Basis von 1,1-Diphenylethen wurden **Initiatoren mit funktionellen Si–N-Gruppen** hergestellt. Derivate von 1,1-Diphenylethen werden bereits in vielen Polymerisationsreaktionen eingesetzt, ihre Funktionalisierung erfordert jedoch stets Reaktionen an den Aromaten. Durch Verwendung dieser Si–N-funktionalisierten Initiatoren kann die **Notwendigkeit zur Transformation an den Phenylgruppen umgangen** werden und auf einfache Art und Weise eine **Folgechemie** erzielt werden.



Schema 96: Zugang zu funktionalisierbaren Initiatoren für die anionische Polymerisation.

Die Initiatoren lassen sich zum einen durch Addition von Silylanionen an 1,1-Diphenylethen darstellen oder durch Deprotonierung der **lagerstabilen Vorstufen 195** und **196** mit herkömmlichen Lithiumalkyl-Basen. Die Möglichkeit für Folgereaktionen wurde durch Alkoholyse mit Methanol demonstriert, in dem die Si–N-Funktionalitäten in



Zugang zur Silikonchemie

Schema 97: Durch einfache Alkoholyse der Si–N-Funktionen können Alkoxyfunktionalitäten eingeführt werden.

Substitutionen am Siliciumzentrum. Darüber hinaus ermöglichen diese Initiatoren nicht

reaktive Methoxygruppen überführt wurden. Aufgrund der Eigenschaften von Alkoxyfunktionalitäten als universelle Abgangsgruppen ermöglichen die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Initiatoren eine große Bandbreite an Folgereaktionen durch **einfache**

nur Folgereaktionen zur gezielten Funktionalisierung der Polymere, sondern ebenfalls **Zugang zur Silikonchemie** und damit zu **interessanten neuartigen Materialien**.

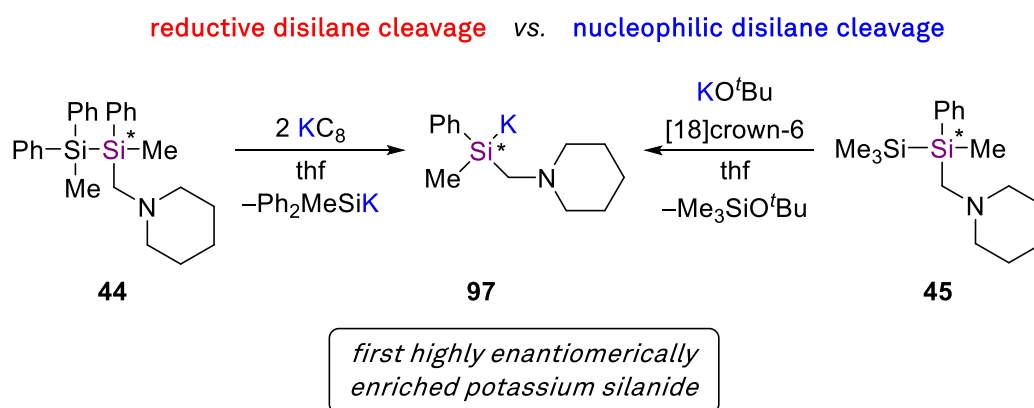
Die vorgestellten Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zur Entwicklung von Startern für anionische Polymerisationen eröffnen ein **vollkommen neues Anwendungsgebiet für die Verbindungsklasse der Silylanionen**. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit diese Initiator-Klasse weiterzuentwickeln und neue Möglichkeiten zur Darstellung von **Polymeren an der Grenzfläche zwischen organischen und anorganischen Materialien** zu schaffen.

6 Summary

The chemistry of silyl anions has been studied for almost 90 years now and it has become apparent in many experimental and theoretical works of the last decades that crucial differences exist between silyl anions and the homologous carbanions. It is these differences, or rather the properties of silyl anions in particular, that make them interesting precursors and reagents for a variety of applications. Nevertheless, examples of applications of this class of compounds are scarce compared to those of lithium alkyls, which are commercially available and ubiquitously used in preparative chemistry. This work was intended to contribute to the understanding of the properties and reactivities of functionalized silyl anions and provide access to new fields of application for these functionalized compounds.

6.1 Synthesis of an enantiopure potassium silanide

One of the primary goals of this work was to investigate the metal influence, in particular the differences between lithium and potassium, on the configurational stability of silyl anions. To date, these investigations remain a major challenge. This is primarily due to the lack of a synthetic access, which requires an enantiomerically pure precursor. In addition, the system used for the investigation must allow suitable enantiomeric analysis. In this work, the first highly enantiomerically enriched potassium silanide was obtained by reduction of the enantiopure disilane **44** with potassium graphite.



Scheme 98: Synthesis of the first highly enantiomerically enriched potassium silanide **97** by reductive cleavage of disilane **44** with potassium graphite (left) and nucleophilic disilane cleavage of **45** with a potassium alkoxide (right).

The highly enantiomerically enriched potassium silanide **97** could be prepared not only by reduction of **44**, but also by nucleophilic Si–Si bond cleavage of disilane **45**. This synthetic approach is of great interest especially with respect to applications of enantiomerically pure silyl anions. In contrast to reductive disilane cleavage reactions, the nucleophilic disilane cleavage leads to the formation of only one silyl anion and the corresponding alkoxy silane is formed as the only by-product. Under the chosen conditions, the latter one

can be regarded as "inert", mainly because of the extraordinarily stable Si–O bond. Thus, it was not only possible to prepare the first enantiomerically enriched potassium silanide **97**, but also to prepare it in isolation. This has the major advantage, particularly with regard to possible subsequent reactions, that reaction partners can be used in equivalent stoichiometries and no excess is required.

In addition, the synthetic access to the highly enantiomerically enriched potassium silanide **97** presented in this work enabled the desired studies on the configurational stability of potassium silanides. For this purpose, the stereochemical purity was investigated as a function of temperature. It was found that racemization starts at temperatures of around $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ and is much faster than for the analogous lithio silanes. According to the expectations, the nature of the metal cation has a significant influence on the inversion barrier of silyl anions. While the addition of an excess of crown ether for coordination and eventual detachment of the cation from the anionic silicon center did

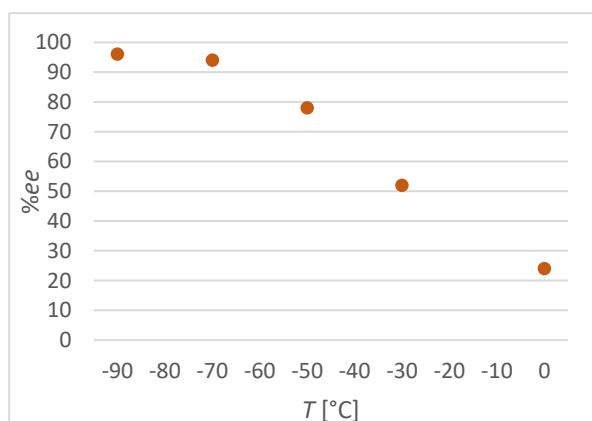
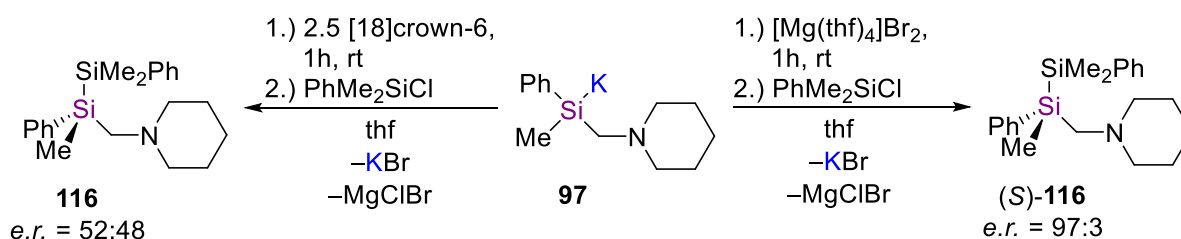


Figure 61: Decreasing enantiomeric excess (%ee) of potassium silanide **97** as a function of temperature.

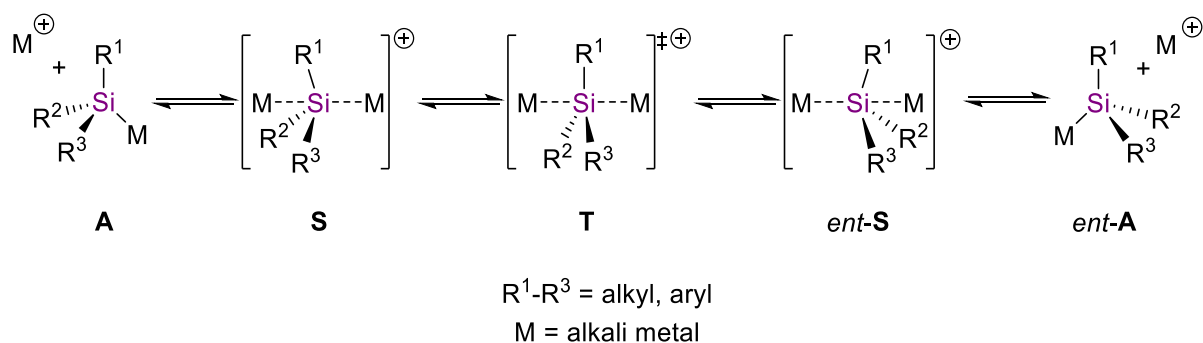
not lead to stabilization of the configuration, salt metathesis with $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ to the analogous silyl-grignard stabilized the configuration at the silicon center.

not lead to stabilization of the configuration, salt metathesis with $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ to the analogous silyl-grignard stabilized the configuration at the silicon center.



Scheme 99: Influence of coordinating additives (left) and salt metathesis (right) on the configurational stability of potassium silanide **97**.

The experimental studies on the racemization process of potassium silanide **97** suggest that the inversion of alkali metal silanides is very likely to proceed *via* a trigonal bipyramidal transition state **T** formed by the participation of a second alkali metal cation.



Scheme 100: Possible racemization mechanism of alkali metal silanides under participation of a second metal cation.

Even if the experimental investigations carried out in the course of this work, as well as previous work from our own working group, point to the mechanism shown in Scheme 100, it cannot be clearly proven which of the steps is the rate-determining step and whether there is another possible racemization mechanism. However, assuming this mechanism, values for the activation energies of the inversion could be calculated using quantum chemical calculations to complement the experimental studies. The calculations mainly focused on the influence of the substituents bound to the inverting silicon center.

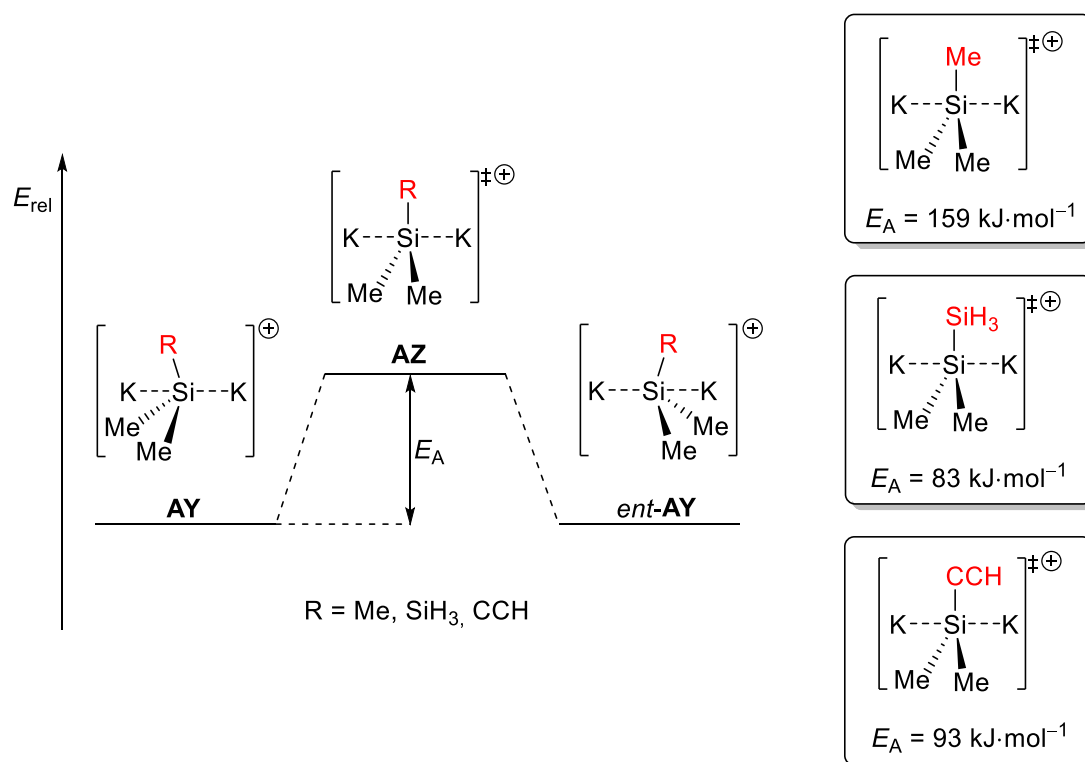
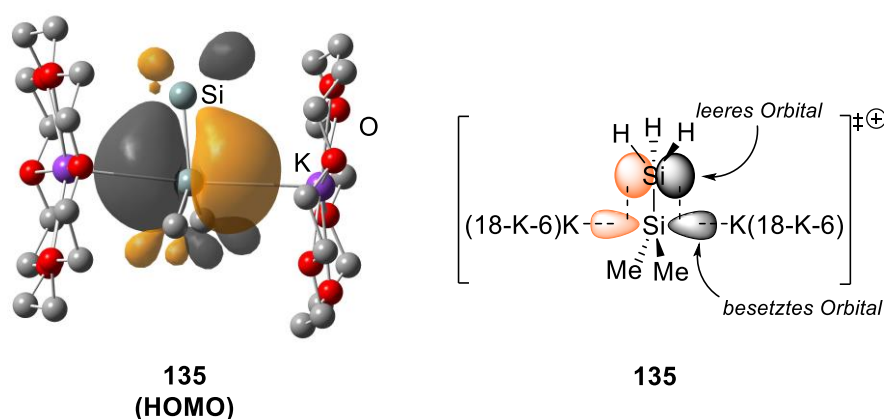


Figure 62: Quantumchemical Calculations of the inversion barrier of potassium silanides under variation of the silicon-bound substituents [M062X/6-311+G(d)].

By varying single substituents, it was possible to calculate the inversion barriers of various potassium silanides. Besides the calculated inversion barriers, the relevance of agostic interactions between the cationic potassium centers and the substituents could be investigated on a model system. The calculations revealed, that those interactions are relevant and should be considered in order to describe those systems in a correct manner.

Furthermore, it was shown that both electropositive substituents and substituents with a π -system lead to a significant decrease in the inversion barrier. Calculations of the relevant molecular orbitals revealed a possible explanation for the lowering of the inversion barrier by silyl substituents. Stabilizing orbital interactions provide a charge distribution in the planar transition state leading to a more stable transition state.

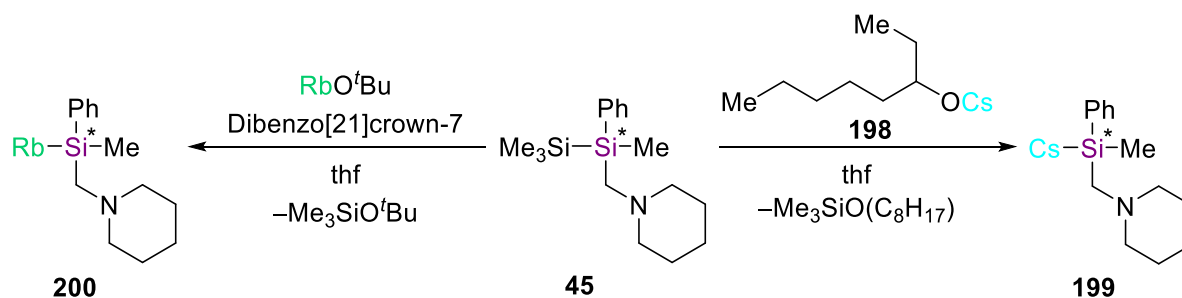


Scheme 101: Quantumchemical calculations of the frontier orbitals in the transition states revealed a stabilizing effect of silyl substituents by charge delocalization.

These calculations allowed for a better understanding of the influence of silyl substituents on the inversion barrier by identification of a novel stabilizing effect.

Thus, it is always important to consider the choice of substituents in the preparation process, if the synthetic access to enantiomerically pure precursors allows. The calculations suggest that the choice of substituents may determine whether or not a stable configuration at the silicon center is possible under mild conditions.

Further studies on the metal influence on the configurational stability of silyl anions should focus on the heavier alkali metals rubidium and cesium. Initial preliminary studies showed that the chiral silanides **199** and **200** can be prepared by nucleophilic Si–Si bond cleavage of the chiral disilane **45**.



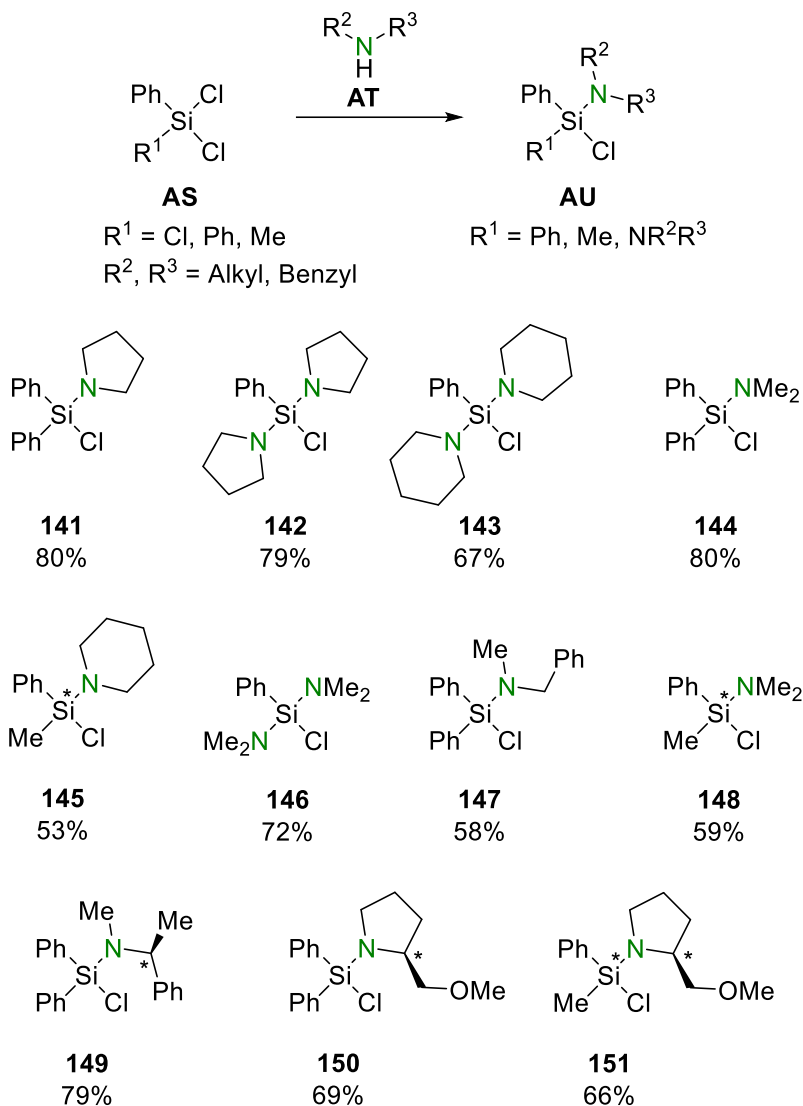
Scheme 102: Nucleophilic disilane cleavage of the chiral disilane **45** as synthetic access to the chiral silanides of the heavy alkali metals rubidium and cesium.

After optimization of the synthetic access, the investigations should mainly aim at studying the influence of the heavy alkali metals on the configurational stability. It is quite conceivable that as the size of the metal increases (and thus the silicon-metal distance increases as well) the configuration becomes more stable. In addition, cleavage with the commercially available cesium-2-ethylhexanoate **198** offers the possibility of preparing a chiral alkali metal silanide without the use of crown ethers. This should be particularly attractive for following reactions of the chiral cesium silanide, where strongly coordinating additives may interfere.

6.2 Functionalization of silyl anions

In addition to enantiomerically pure silyl anions, the functionalization of silyl anions by amino substituents could be investigated in the course of this work and access to interesting new systems could be created. At this point, a clear advantage of silyl anions as nucleophilic reagents and precursors for a variety of applications becomes apparent. The good synthetic access to functionalized precursors, as well as the high tolerance of Si–N bonds towards the conditions required to synthesize silyl anions, makes it possible to introduce reactive groups into target molecules that should enable subsequent chemistry in a wide range.

In this work, a series of novel aminofunctionalized chlorosilanes were prepared and reduced to the corresponding lithium or potassium silanides.



Scheme 103: Synthesis of aminofunctionalized chlorosilanes as precursors for aminofunctionalized silyl anions in this work.

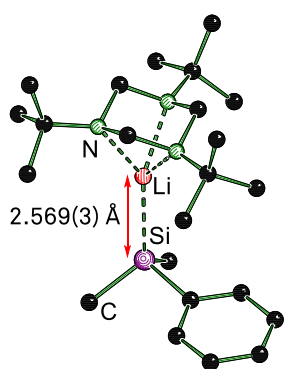


Figure 63: Molecular structure of lithiosilane **174** in the solid state.

In addition to mono- and bis-aminofunctionalized silyl anions, silyl anions with carbon-centered chiral information at the amino substituent or further coordinating groups could also be prepared. This demonstrates the high synthetic potential of this class of compounds: by choosing the appropriate amines, it is possible to incorporate a large variety of functionalities into the silyl anions, which should prove to be a valuable property especially in subsequent reactions. Furthermore, a contribution to the understanding of the structure formation of silyl anions could be achieved in this work.

Through single crystal x-ray structure analysis of various adducts of functionalized and non-functionalized lithiosilanes, it was possible to investigate important structure formation properties of these compounds. Thereby, the shortest Si–Li bond in monomeric lithiosilanes to date and the strongest bending of a phenyl substituent in aminofunctionalized lithiosilanes were observed.

In addition to the structural investigations, three different approaches to prepare a highly enantiomerically enriched aminofunctionalized silyl anion were documented in this work.

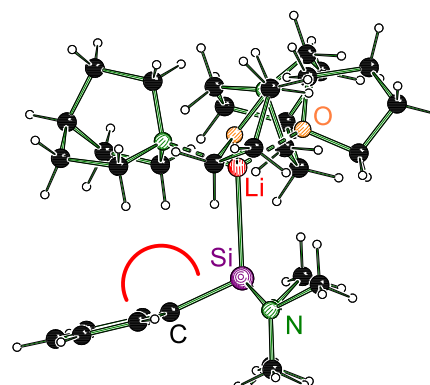


Figure 64: Molecular structure of lithio silane **159** in the solid state.

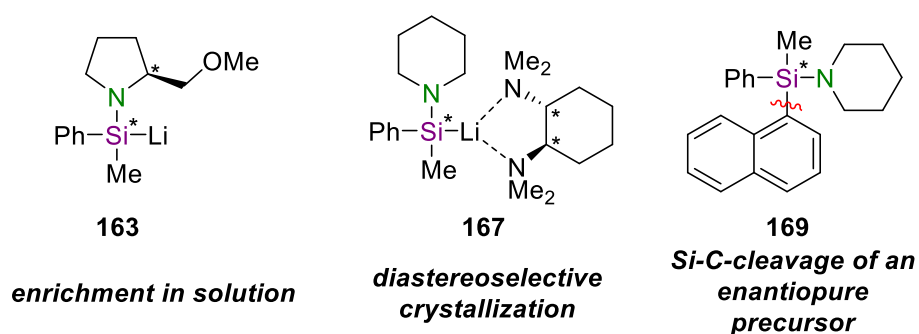


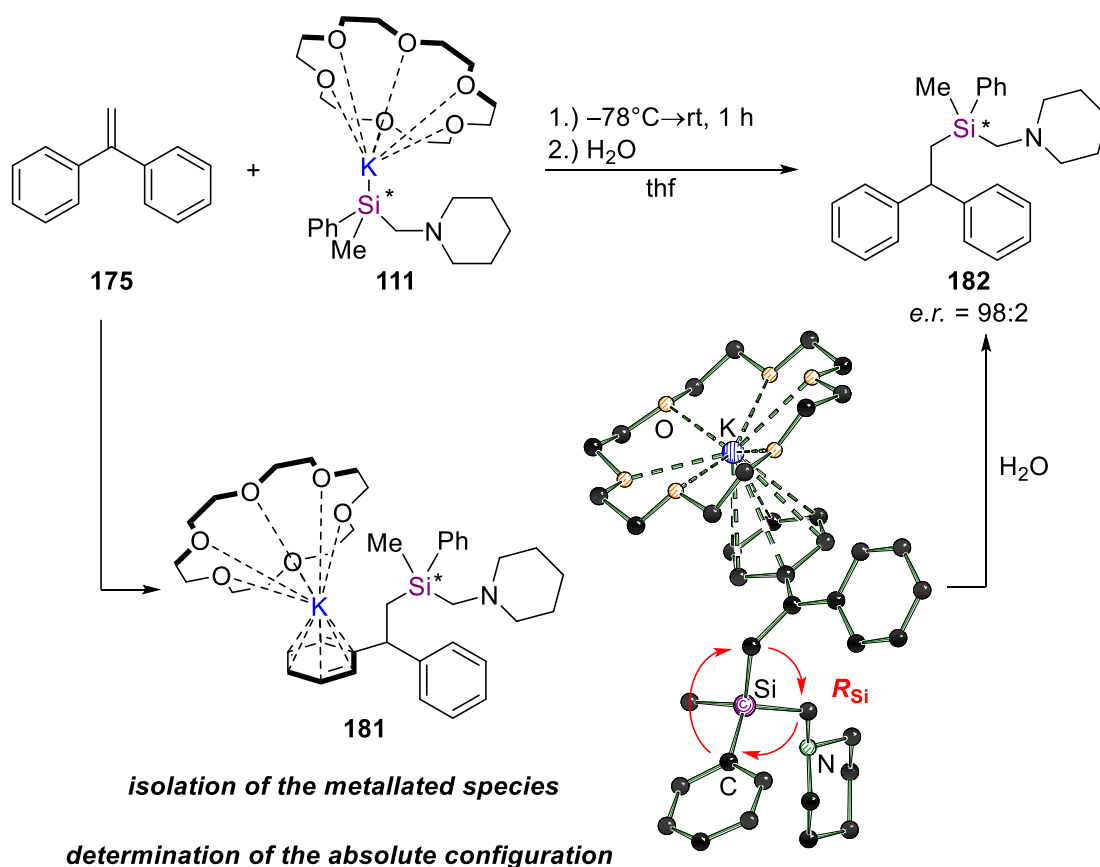
Figure 65: Attempts to synthesize highly enantiomerically enriched aminofunctionalized silyl anions.

Further investigations should aim at finding a suitable system within the framework of the three presented possibilities, which allows the preparation or isolation of an enantiomerically pure silyl anion containing amino substituents. In this regard, the use of an enantiomerically pure silyl anion containing amino substituents. In this regard, the use of an enantiomerically pure precursor such as **169** seems to be the least suitable due to the limited access to these precursors in an enantiopure manner. However, especially the enrichment in solution or diastereoselective crystallization of racemic chiral silyl anions using chiral additives seems promising in this regard. By systematic variation of the substituents at the silicon center, the alkali metal as well as the enantiomerically pure ligands, which are commercially available in a great variety, it may well be possible to develop such a system. Provided that a suitable enantiomeric analysis can be developed in addition to the synthetic approach, studies on the racemization process of such compounds could provide information on the substituent influence and thus on the mechanism of racemization.

6.3 Mechanistic investigations on the addition reaction of silyl anions to the C–C-double bond of olefins

The reactivity of organometallic reagents such as amides, lithium alkyls and others has been used for many years for addition reactions to olefins, but the mechanism by which

the addition takes place has not been clearly identified to date. The access to the highly enantiomerically enriched potassium silanide **97**, which was newly opened up in the course of this work, was used to investigate precisely these addition reactions in more detail. Thus, it was possible to isolate the metallated species of the addition reaction and study it by single crystal x-ray structural analysis. The use of the adduct of the highly enriched potassium silanide (*R*)-**111** allowed for determination of the absolute configuration at the silicon center. The investigations showed that the reaction always proceeds under retention at the silicon center. In addition, the addition product **182** could be isolated in high enantiomeric enrichment.

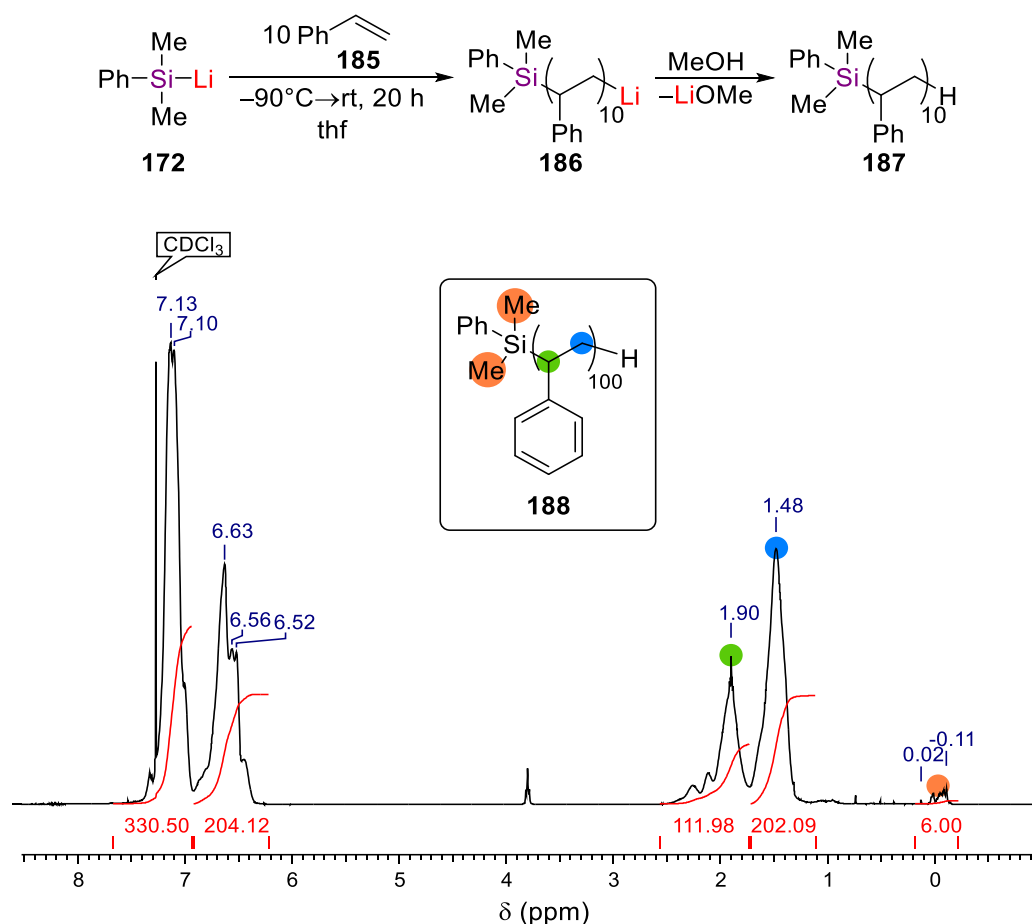


Scheme 104: Mechanistic investigations of the addition reaction of silyl anions to the C–C-double bond of olefins using the highly enantiomerically enriched potassium silanide **111** as a stereochemical probe.

From the studies on the stereochemical course of the reaction, a possible transition state was deduced as a central step of the reaction mechanism, which additionally explains the stereoselectivity of the addition. Thus, for the first time, it was possible to study the mechanistic course of the nucleophilic addition of organometallic reagents to the C–C-double bond of olefins by using a stereochemical probe.

In addition to the studies on the mechanistic course of the addition reaction, the reactivity of silyl anions could be used to prepare functionalized initiators for the anionic polymerization of olefins. First experiments revealed that silyl anions are suitable

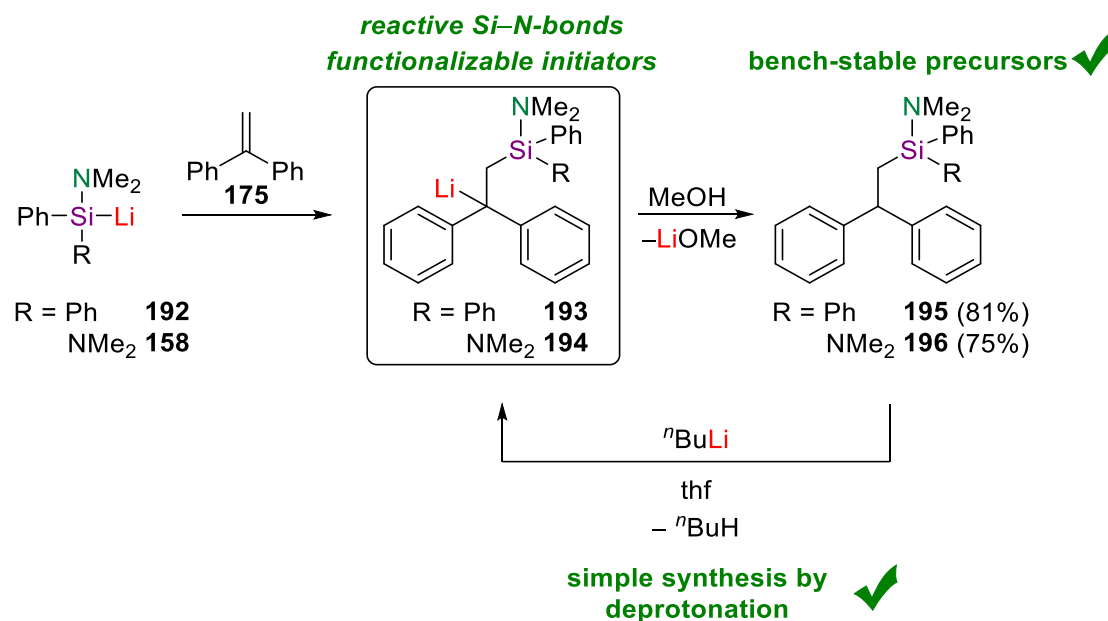
candidates to initiate the anionic polymerization of styrene due to their fast and stereoselective addition on C–C-double bonds.



Scheme 105: Lithiosilanes as initiators for the anionic polymerization of styrene (top) and ¹H-NMR-spectrum of the isolated reaction product (bottom).

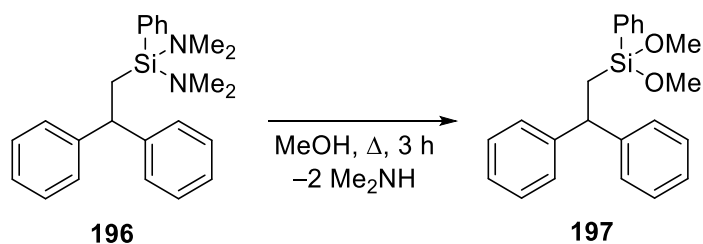
The many beneficial properties of silyl anions have already been impressively demonstrated in many studies documented in the literature and have also been used in this work. These include aspects such as functionalizability, crystallizability, high reactivity, stable configurations and others, which opens up new possibilities to functionalize and modify polymers.

In addition to the direct use of silyl anions as starters, another alternative has been developed that opens up access to a novel class of initiators. Initiators with functional Si–N groups were prepared on the basis of 1,1-diphenylethylene. Derivatives of 1,1-diphenylethylene are already used in many polymerization reactions, but their functionalization still requires reactions on the aromatic substituents. By using these Si–N functionalized initiators, the need for transformations of the phenyl groups can be avoided and a subsequent chemistry can be obtained in a simple manner.



Scheme 106: Access to functionalizable initiators for the anionic polymerization of olefins.

The initiators can be prepared, on the one hand, by addition of silyl anions to 1,1-diphenylethylene or by deprotonation of the bench-stable precursors **195** and **196** with conventional lithium alkyls. The possibility for follow-up reactions was demonstrated by



access to silicone chemistry

Scheme 107: The access to functionalized polymers was demonstrated by the alcoholysis of the Si–N-bonds with methanol.

alcoholysis with methanol, in which the Si–N functionalities were converted into reactive methoxy groups. Due to the properties of alkoxy functionalities as universal leaving groups, the initiators presented in this work allow a wide range of subsequent reactions by simple substitutions at the silicon center. In addition, these initiators not only enable follow-up reactions for the targeted functionalization of polymers, but also provide access to silicone chemistry and thus to interesting new materials. The investigations presented in this work on the development of initiators for anionic polymerizations open up a completely new field of application for the compound class of silyl anions. This results in the need to further develop this class of initiators and to create new possibilities for the preparation of polymers at the interface between organic and inorganic materials.

7 Experimentelles

7.1 Arbeits- und Messtechniken

7.1.1 Allgemeine Reaktionsbedingungen

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen mit sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in Standardglasapparaturen (Schlenktechnik) unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon (Argon 5.0 der Firma *Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Verwendung im evakuierten Zustand ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar) ausgeheizt. Die für Reaktionen mit empfindlichen Substanzen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, THF, *n*-Pentan, Toluol und *n*-Heptan wurden über Natrium getrocknet, vor Verwendung destilliert und unter Argonatmosphäre gelagert. Benzol und *n*-Hexan wurden ebenfalls über Natrium gelagert und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Trockenes Methanol wurde von *Acros Organics B.V.B.A.* bezogen und ohne weitere Aufreinigung oder Trocknung eingesetzt. Triethylamin wurde über CaH₂ refluxiert, abdestilliert und über 4 Å Molsieb bei 4 °C gelagert.

Sofern nicht anders angegeben, wurden sämtliche verwendeten Reagenzien eingesetzt wie kommerziell erhältlich. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Na₂SO₄ hatte die Qualität „reinst“. HCl- und NaOH-Lösungen wurden stets als wässrige Lösungen eingesetzt. Das verwendete Wasser war entionisiert. Das verwendete Kaliummetall (98%, Stücke in Paraffinöl) stammte von der Firma *Acros Organics B.V.B.A.* und wurde vor Verwendung mit trockenem *n*-Pentan von Paraffinöl befreit. Lithiummetall der Firma *Acros Organics B.V.B.A.* wurde in Form von Granalien eingesetzt, unter einer Atmosphäre aus Argon gelagert und ohne weitere Schritte direkt verwendet. Das verwendete Graphit (APS 7-11 micron, 99%) stammt von der Firma *Alfa Aesar GmbH & Co. KG*.

Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel CDCl₃, C₆D₆, THF-*d*₈ und Toluol-*d*₈ waren Produkte der Firma *Eurisotop SAS* und *Deutero GmbH*. Für Messungen von sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden die entsprechenden Lösungsmittel (außer CDCl₃) vor Gebrauch über Natrium gelagert. In allen anderen Fällen wurden die Lösungsmittel ohne weitere Schritte eingesetzt.

Sämtliche weitere Reagenzien waren Produkte der Firmen *ABCR GmbH & Co KG*, *Acros Organics B.V.B.A.*, *Chemetall GmbH*, *Merck KGaA*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *Alfa Aesar GmbH & Co. KG*, *Wacker Chemie AG*, *Carl Roth GmbH & Co. KG*, und *FLUKA*.

Kugelrohrdestillation erfolgte mittels eines *Glass Oven B-585* der Firma *Büchi AG*. Die entsprechende Temperatur sowie der Druck ist im Einzelnen bei den Synthesen angegeben.

Für die säulenchromatographische Aufreinigung von Substanzen wurde *Kieselgel 60* (Korngröße 0.040-0.075 nm) der Firma *Merck KGaA* als Säulenmaterial verwendet. Als Laufmittel wurden Diethylether bzw. *n*-Pentan eingesetzt, die zuvor durch Destillation von

Stabilisatoren oder Verunreinigungen befreit wurden. Die jeweils eingesetzten Mischungsverhältnisse und weitere Zusätze, wie Triethylamin, sind in den jeweiligen Synthesevorschriften aufgeführt. Für die Analytik mittels Dünnschichtchromatographie wurden DC-Aluminiumplatten des Typs *Kieselgel 60 F₂₅₄* der Firma *Merck KGaA* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Mikrowellenreaktionen wurden in einem *Discover SP* der Firma *CEM GmbH* durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten 10 ml und 35 ml Borosilikatglasgefäße mit Silikondeckeln. Die jeweiligen Reaktionsparameter Temperatur, Druck, Heizleistung (W), externe Kühlung (*PowerMAX*) und Zeit sind bei den jeweiligen Synthesen angegeben. Die obere Druckbegrenzung lag stets bei 17.2 bar.

7.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

7.1.2.1 NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) wurden gegen die entsprechenden Lösungsmittelsignale von Benzol-*d*₆ (C₆D₅H 7.16 ppm), Toluol-*d*₈ (C₇D₇H 2.08 ppm) oder CDCl₃ (7.26 ppm) referenziert. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Messungen stets bei 24 °C Messtemperatur durchgeführt. Die Anzahl der jeweiligen Wasserstoffatome wurde durch Integration der Signale bestimmt.

¹H¹³C-NMR-Spektroskopie

¹³C-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) wurden gegen die entsprechenden Lösungsmittelsignale von Benzol-*d*₆ (128.4 ppm), Toluol-*d*₈ (20.4 ppm) oder CDCl₃ (77.0 ppm) referenziert. Sofern nicht anders angegeben, erfolgten sämtliche Messungen stets bei 24 °C Messtemperatur. Die Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (*{¹H}*) aufgenommen. Die Anzahl der jeweiligen Atome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

¹H²⁹Si-NMR-Spektroskopie

²⁹Si-NMR-Spektren wurden aufgenommen auf einem Bruker Avance III HD (400 MHz, 500 MHz). Sämtliche ²⁹Si-NMR-Spektren wurden mit der INEPT-Pulssequenz aufgenommen und erscheinen in Form von refokussierten Singulettsignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung (*{¹H}*).

Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben. Die Kennzeichnung einer Kopplung des Kerns X mit einem über *n* Bindungen entfernten Kern Y erfolgt als ^{*n*}*J*_(X,Y). Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und werden stets in ppm angegeben. Die Multiplizitäten der beobachteten Signale werden wie folgt abgekürzt:

s = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *dd* = Dublett vom Dublett, *dt* = Dublett vom Triplett, *td* = Triplett vom Dublett, *quin* = Quintett, *m* = Multipllett.

7.1.2.2 GC/EI-MS

Gaschromatographische Messungen wurden massenspektrometriegekoppelt aufgenommen. Dazu diente das GC-System *7890B* der Firma *Agilent Technologies Inc.*, ausgestattet mit einer *HP-5 MS*-Kapillarsäule (Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Trägergas Helium) und einem *Mass Selective Detector 5977A*. Die Ionisation erfolgte mittels Elektronenstoßes mit einer Energie von 70 eV, Ionen wurden stets als Kationen detektiert. Es wurde die Software *MSD Chem Station E.02.02.1431* von *Agilent Technologies Inc.* verwendet. Die Temperaturprogramme zur chromatographischen Trennung von Gemischen sind im Einzelnen angegeben.

Den *m/z*-Werten der angegebenen Molekül- und Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (¹H, ⁷N, ¹²C, ¹⁶O, ²⁸Si, ³⁵Cl)

7.1.2.3 Elementaranalyse

Elementaranalyse (*CHN*) wurden auf einem *vario MICRO cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen. Es werden die jeweiligen Anteile der Elemente an einer Verbindung in Prozent angegeben. Die Elementaranalysen wurden von Herrn MARKUS HÜFFNER durchgeführt.

7.1.2.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Alle Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden auf einem *D8 Venture* Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH* durchgeführt, ausgestattet mit einem *Photon 100CMOS*-Detektor bzw. einem *Photon II CPAD*-Detektor. Als Strahlungsquellen fungierten die Mikrofokussquellen *µS 3.0 Cu* und *Mo* von *Incoatec GmbH* mit einer *HELIOS*-Spiegeloptik und einem Einlochkollimator der Firma *Bruker AXS GmbH*. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Messungen bei 100 K durchgeführt. Zur Datensammlung und -verarbeitung wurde das Programm *APEX3* Suite (v.2018.7.0) mit den integrierten Programmen *SAINT* (v8.40A; Integration) und *SADABS* (2018/7; Absorptionskorrektur) von *Bruker AXS GmbH* verwendet. Zur weiteren Bearbeitung der Strukturen wurden die *SHELX*-Programme verwendet.^[105] Die Strukturlösung erfolgte mit *SHELXT*^[106] und die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*.^[107] Zur finalen Bearbeitung der erhaltenen Strukturen wurde *OLEX²* verwendet.^[108] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders angegeben, geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Auswahl und Vorbereitung empfindlicher Kristalle erfolgte bei –100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung des *X-TEMP²*-Systems^[109] in Kombination mit einem Stereomikroskop *SMZ1270* der Firma *Nikon Metrology GmbH*. Die Kristalle wurden auf *MicroMounts*, *MicroLoops* oder *MicroGripper* der Firma *MiTeGen LLC* in Perfluoroalkyl-

ethern verschiedener Viskositäten platziert. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen anhand des absoluten Strukturparameters (*Flack*-Parameter).










7.1.3 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen

Molekülstrukturen für quantenchemische Berechnungen wurden mit dem graphischen Interface *GaussView 6.0*^[110] modelliert. Sofern experimentell bestimmte Strukturen verfügbar waren (Einkristallröntgenstrukturanalyse), wurden die Molekülstrukturen auf Basis der experimentellen Daten erstellt. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm *Gaussian 09* Revision E.01^[111] bzw. *Gaussian 16* Revision B.01^[112] unter Verwendung der jeweils angegebenen Kombination aus Funktional und Basissatz. Für sämtliche Berechnungen wurde das Hybridfunktional M062X^[113] verwendet. Die verwendeten Basissätze sind 6-31+G(d)^[114] und 6-311+G(d)^[115]. Sämtliche Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Frequenzrechnungen lieferten, sofern nicht anders angegeben, keine imaginäre Frequenz für Grundzustände und genau eine für Übergangszustände.

Alle Energien wurden unter Beachtung der auf demselben Niveau erhaltenen nullpunkts-korrigierten Energien (ZPE), freien Enthalpien (ΔH) und freien Gibbs-Energien (ΔG) umgerechnet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben. Die Bestimmung dieser erfolgte, sofern nicht anders angegeben, bei 298.15 K (Raumtemperatur) und 1 bar (Normaldruck).

Die Visualisierung der geometrieoptimierten Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel 4.32*.^[116] Die Farblegende für die einzelnen Atome ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 14: RGB-Farbcodes der einzelnen Atome.

Element	R		G		B	
	Dezimal	%	Dezimal	%	Dezimal	%
 H	255	0.70	255	0.70	255	0.70
 Li	255	1.00	0	0	0	0
 C	0	0.25	0	0.25	0	0.25
 N	0	0.00	127	0.50	0	0
 O	255	1.00	127	0.50	0	0
 Na	255	1.00	191	0.75	0	0
 Si	127	0.50	0	0	127	0.50
 Cl	0	0	127	0.50	0	0
 K	0	0	128	0.50	255	1.00

7.1.4 Geometrien der berechneten stationären Punkte

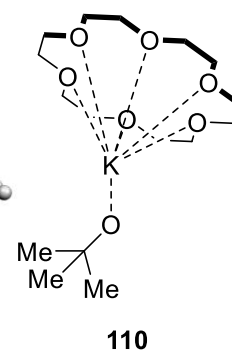
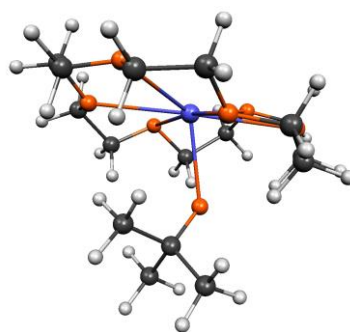
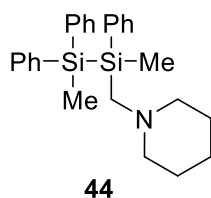
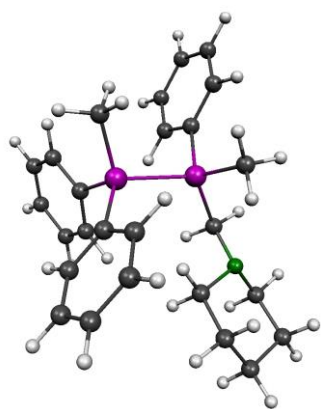
Im Folgenden sind die geometrieoptimierten Molekülstrukturen der stationären Punkte sämtlicher quantenchemischer Berechnungen als *Molekel*-Plots sowie die zugehörigen Energien [Hartree] aufgeführt. Die zugehörige Farblegende für die *Molekel*-Plots findet sich in Tabelle 14.

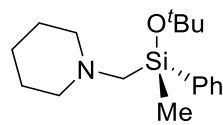
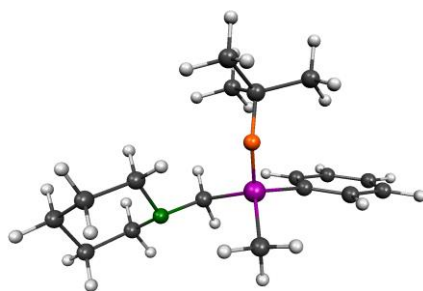
7.1.4.1 Stationäre Punkte zu den berechneten Alkoxidsplattungen

Die zugehörigen Berechnungen und deren Diskussion finden sich in Kapitel 4.1.4.

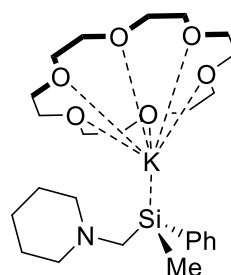
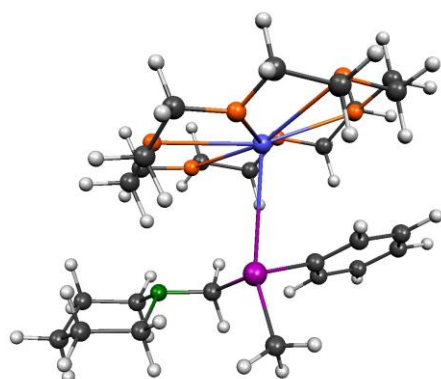
Tabelle 15: Berechnete Energiewerte der stationären Punkte in Hartree sowie die verwendeten Funktional-Basissatz-Kombinationen.

#	Methode & Basissatz	SCF [Hartree]	ZPE[Hartree]	H[Hartree]	G[Hartree]
44	M062X/6-311+G(d)	-1644.174479	-1643.644199	-1643.613652	-1643.707125
110	M062X/6-311+G(d)	-1755.881399	-1755.380196	-1755.350683	-1755.440395
114	M062X/6-311+G(d)	-1084.627866	-1084.191637	-1084.168499	-1084.243329
111	M062X/6-311+G(d)	-2374.387144	-2373.703573	-2373.664650	-2373.775067
113	M062X/6-311+G(d)	-2315.445613	-2314.849263	-2314.812479	-2314.919398
45	M062X/6-311+G(d)	-1260.766186	-1260.345256	-1260.320560	-1260.400184
115	M062X/6-311+G(d)	-1932.017157	-1931.530051	-1931.499248	-1931.591350
30	M062X/6-311+G(d)	-642.280794	-642.040848	-642.026069	-642.079386
112	M062X/6-311+G(d)	-1025.684665	-1025.335675	-1025.314806	-1025.384440

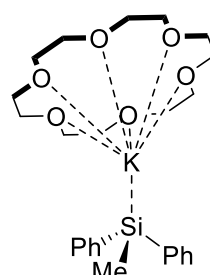
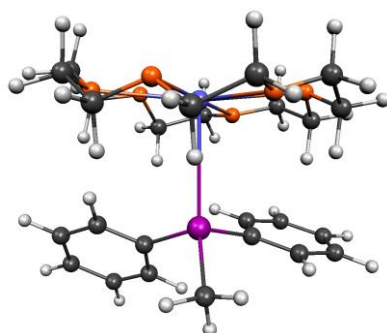




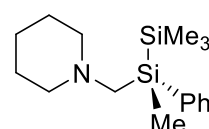
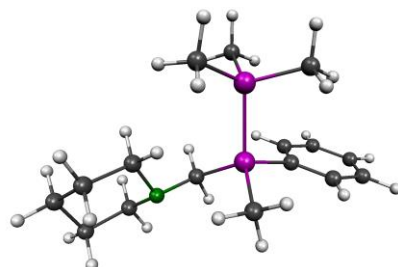
114



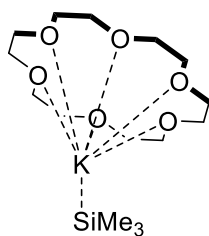
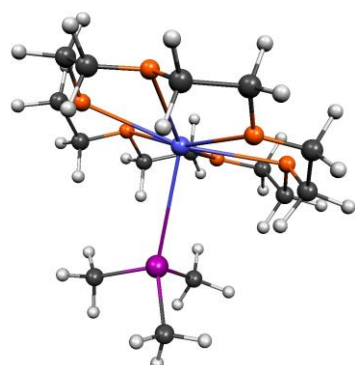
111



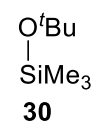
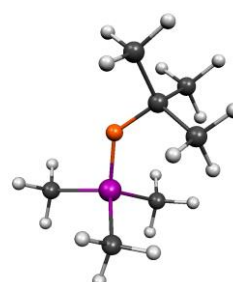
113



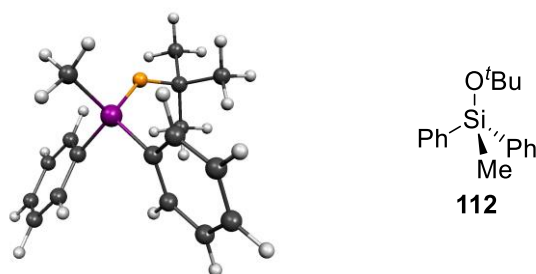
45



115



30

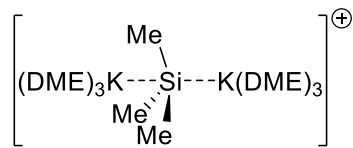
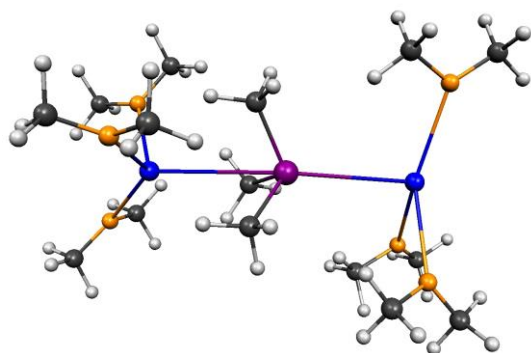


7.1.4.2 Stationäre Punkte zu den Berechnungen der Inversionsbarrieren von Kaliumsilaniden

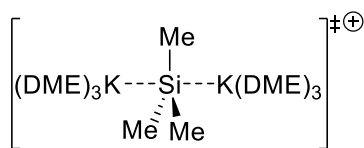
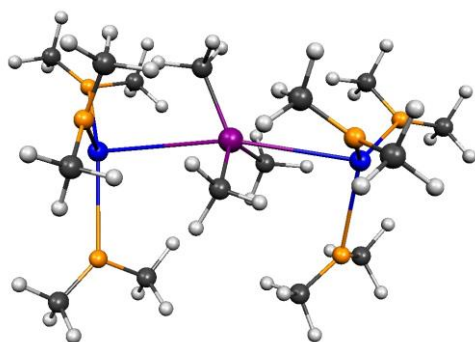
Die zugehörigen Berechnungen sowie die Diskussion finden sich in Kapitel 4.2. Die berechneten Molekülgeometrien von **128–135** sind in dem jeweiligen Kapitel abgebildet.

Tabelle 16: Berechnete Energiewerte der stationären Punkte in Hartree sowie die verwendeten Funktional-Basissatz-Kombinationen.

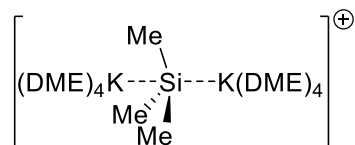
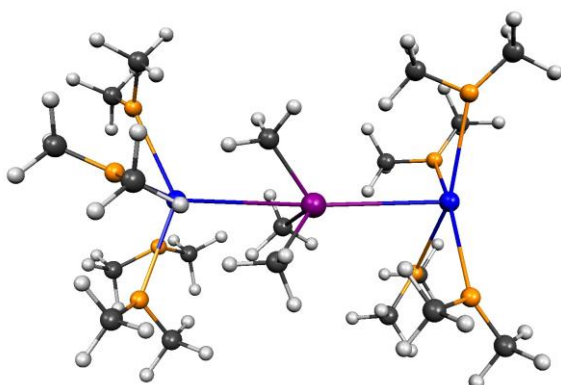
#	Methode & Basissatz	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]
120	M062X/6-311+G(d)	-2538.965604	-2538.358173	-2538.310473	-2538.449755
124	M062X/6-311+G(d)	-2538.905602	-2538.298883	-2538.251529	-2538.389540
121	M062X/6-311+G(d)	-2848.986350	-2848.213426	-2848.154787	-2848.316536
125	M062X/6-311+G(d)	-2848.925025	-2848.151645	-2848.093812	-2848.252509
122	M062X/6-311+G(d)	-3158.999395	-3158.060393	-3157.990424	-3158.180115
126	M062X/6-311+G(d)	-3158.937782	-3157.999396	-3157.930280	-3158.113971
123	M062X/6-311+G(d)	-3469.015226	-3467.908409	-3467.829319	-3468.032004
127	M062X/6-311+G(d)	-3468.954545	-3467.847474	-3467.769218	-3467.968310
128	M062X/6-311+G(d)	-3454.768410	-3453.901990	-3453.848810	-3453.992838
129	M062X/6-311+G(d)	-3454.707923	-3453.842146	-3453.789362	-3453.932348
130	M062X/6-311+G(d)	-1354.207128	-1353.592911	-1353.549010	-1353.671697
131	M062X/6-311+G(d)	-1354.150371	-1353.538715	-1353.494085	-1353.620605
134	M062X/6-311+G(d)	-3706.141370	-3705.286727	-3705.232339	-3705.379807
135	M062X/6-311+G(d)	-3706.110343	-3705.255155	-3705.201804	-3705.347681
132	M062X/6-311+G(d)	-3491.631797	-3490.782901	-3490.729316	-3490.873803
133	M062X/6-311+G(d)	-3491.595872	-3490.747416	-3490.694624	-3490.836109



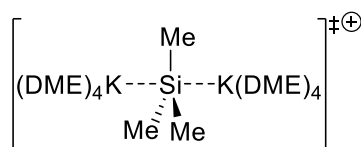
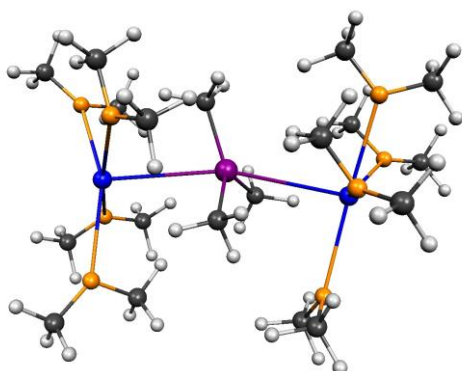
120



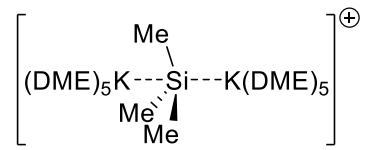
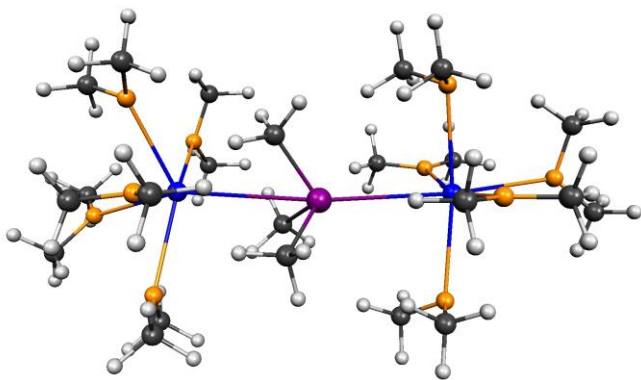
124



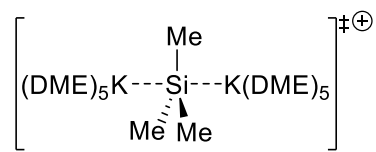
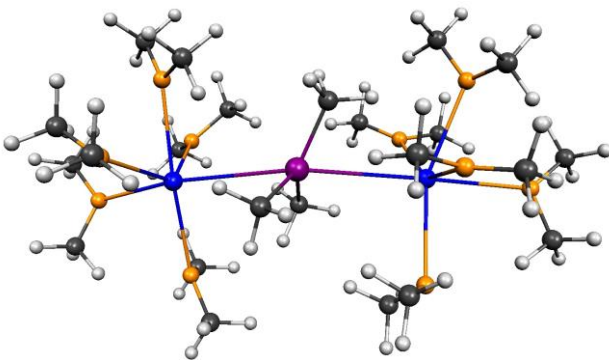
121



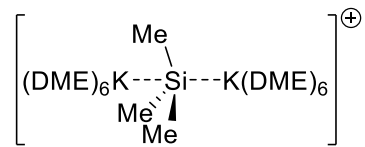
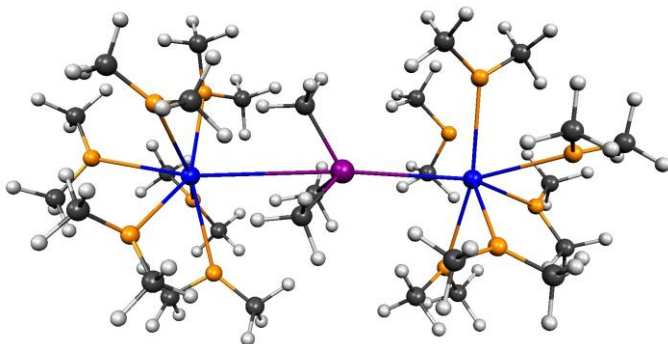
125



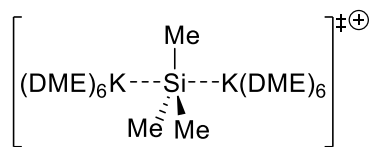
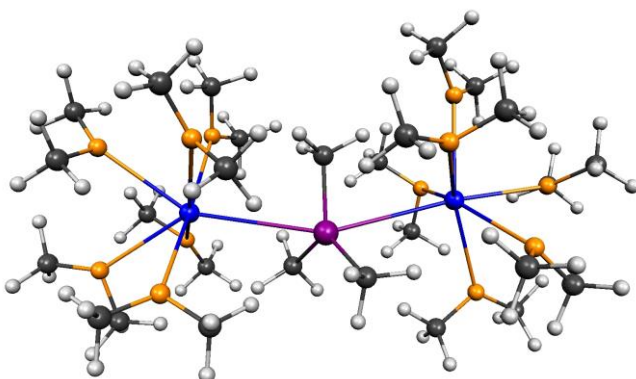
122



126



123



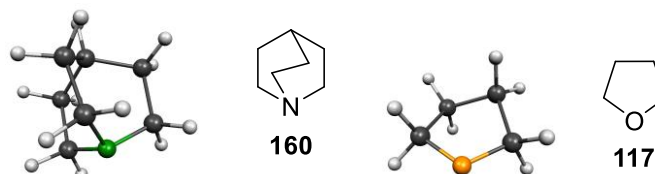
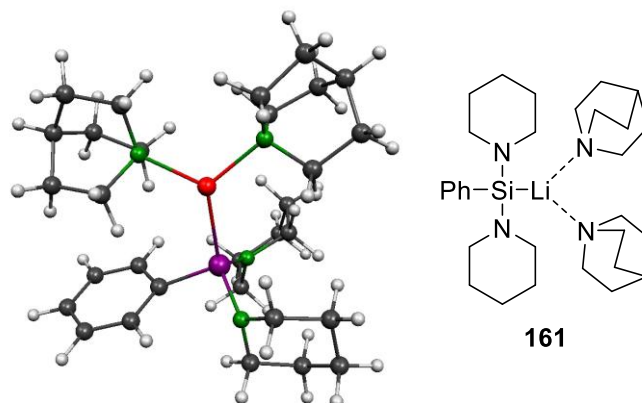
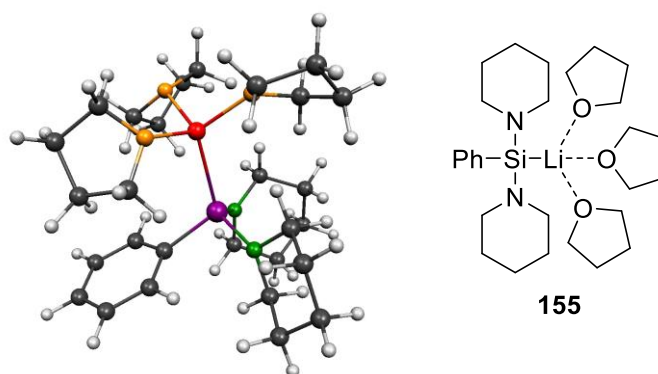
127

7.1.4.3 Stationäre Punkte zum THF-Chinuclidin-Austausch der aminofunktionalisierten Lithiosilane

Die zugehörigen Berechnungen und deren Diskussion finden sich in Kapitel 4.3.2.

Tabelle 17: Berechnete Energiewerte der stationären Punkte in Hartree sowie die verwendeten Funktional-Basissatz-Kombinationen.

#	Methode & Basissatz	SCF [Hartree]	ZPE[Hartree]	H[Hartree]	G[Hartree]
155	M062X/6-311+G(d)	-1728.461640	-1727.706967	-1727.668214	-1727.779731
161	M062X/6-311+G(d)	-1689.700089	-1688.908203	-1688.871631	-1688.979192
160	M062X/6-311+G(d)	-329.232818	-329.035507	-329.028119	-329.065957
117	M062X/6-311+G(d)	-232.399105	-232.280864	-232.275030	-232.309161



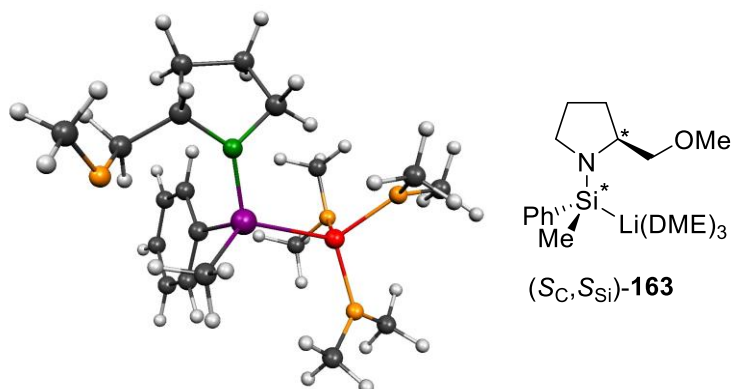
7.1.4.4 Stationäre Punkte zu den diastereomeren aminofunktionalisierten Lithiosilanen und deren Addukte

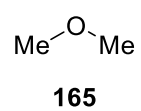
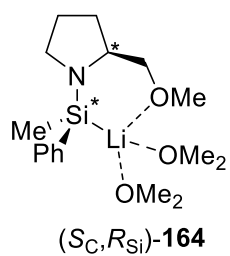
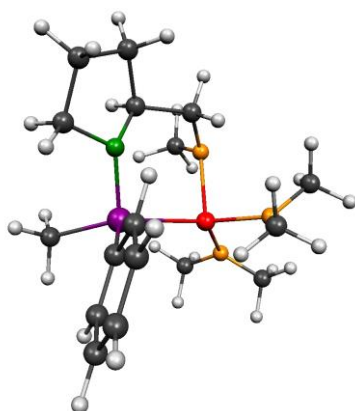
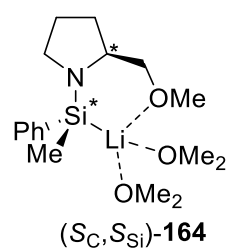
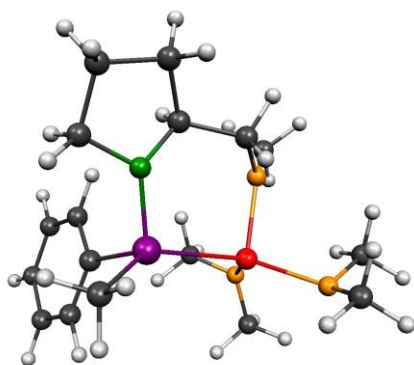
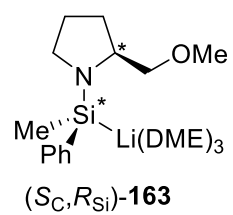
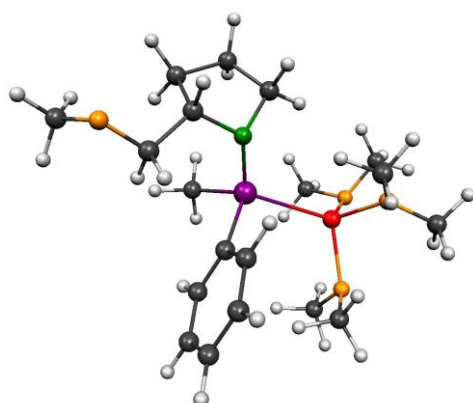
Die zugehörigen Berechnungen und deren Diskussion finden sich in Kapitel 4.3.3 bzw. 4.3.4.

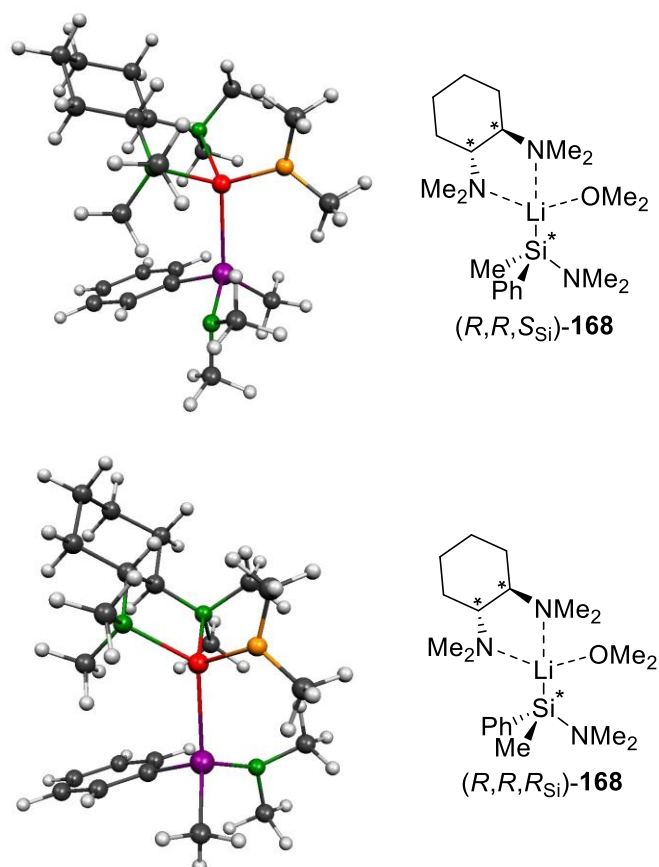
Tabelle 18: Berechnete Energiewerte der stationären Punkte in Hartree sowie die verwendeten Funktional-Basissatz-Kombinationen.

#	Methode & Basissatz	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]
(<i>S_C</i> , <i>S_{Si}</i>)- 163	M062X/ 6-311+G(d) ^a	-1399.345900	-1398.784813	-1398.748497	-1398.854287
(<i>S_C</i> , <i>R_{Si}</i>)- 163	M062X/ 6-311+G(d) ^a	-1399.347752	-1398.786839	-1398.750248	-1398.858270
(<i>S_C</i> , <i>S_{Si}</i>)- 164	M062X/ 6-311+G(d) ^a	-1244.351257	-1243.872921	-1243.842233	-1243.937191
(<i>S_C</i> , <i>R_{Si}</i>)- 164	M062X/ 6-311+G(d) ^a	-1244.350914	-1243.872713	-1243.841969	-1243.936012
165	M062X/ 6-311+G(d) ^a	-154.992471	-154.911559	-154.906327	-154.936935
(<i>R, R, S_{Si}</i>)- 168	M062X/ 6-311+G(d) ^a	-1361.819879	-1361.200752	-1361.166185	-1361.264961
(<i>R, R, R_{Si}</i>)- 168	M062X/ 6-311+G(d) ^a	-1361.822818	-1361.204523	-1361.169564	-1361.270357

^a PCM-Rechnung im Solvensmodell (THF)







7.2 Synthese der chiralen Disilane und Silylanionen

7.2.1 Kaliumgraphit (KC_8)

Kaliumgraphit wurde vor jeder Reaktion frisch dargestellt und nicht gelagert. Die Darstellung erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von FÜRSTNER *et al.*^[29] Dazu wurde Graphit (8.00 eq) bei 150 °C im Vakuum ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar) für mindestens 15 min entgast. Anschließend wurde bei dieser Temperatur unter einer Atmosphäre aus Argon elementares Kalium (1.00 eq) zugegeben und die Mischung für weitere 15 min gerührt. Der so erhaltene bronze-farbene Feststoff wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur für die jeweilige Reaktion eingesetzt.

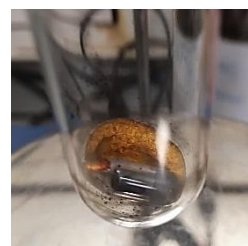
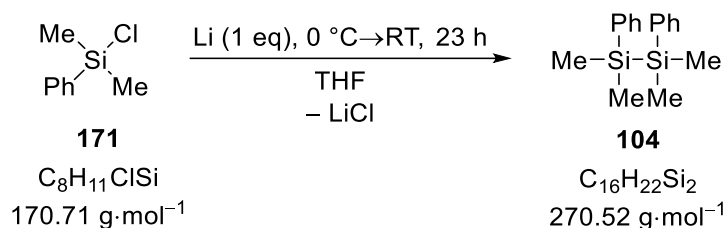


Abbildung 66: Kaliumgraphit unter Argon in einem Schlenkrohr.

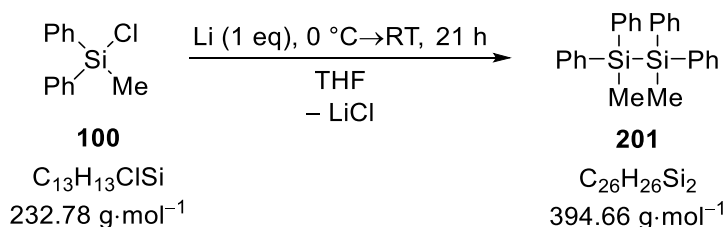
7.2.2 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (104)



Zu einer Suspension von Lithium (0.46 g, 66.3 mmol, 0.92 eq) in THF (100 ml) wurde bei 0 °C Chlordimethylphenylsilan (**171**) (11.1 ml, 72.0 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Reaktion wurde über 23 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar, 170 °C) des Rückstands ergab das gewünschte Disilan **104** (5.85 g, 21.6 mmol, 30%) als farblose Flüssigkeit.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 10 °C·min⁻¹ – 300 °C (7.5 min)], (70 eV, $t_R = 12.3$ min): m/z (%) = 270 (17) [(M)⁺], 255 (4) [(M-CH₃)⁺], 135 (100) [(PhMe₂Si)⁺], 77 (1) [(Ph)⁺].

7.2.3 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dimethyldisilan (201)



Zu einer Suspension von Lithium (0.35 g, 50.4 mmol, 1.00 eq) in THF (30 ml) wurde bei 0 °C Chlormethyldiphenylsilan (**100**) (11.8 g, 50.7 mmol, 1 eq) gegeben. Die Reaktion wurde für 21 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Umkristallisation (3x) aus Toluol lieferte das Disilan **201** (4.16 g, 10.5 mmol, 42%) als weißen Feststoff.

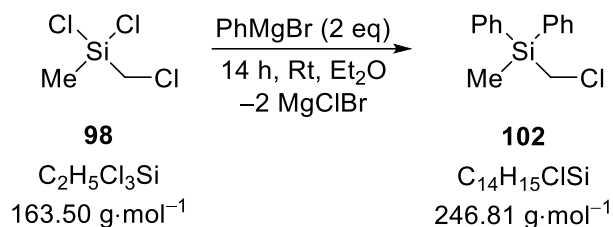
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.66$ (s, 6H, Ph₂CH₃SiSiCH₃Ph₂), 7.25–7.28 (m, 9H, H_{arom}), 7.32–7.35 (m, 4H, H_{arom}), 7.37–7.38 (m, 8H, H_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) $\delta = -4.1$ (2C, Ph₂CH₃SiSiCH₃Ph₂), 127.8 (4C, C_{meta}), 128.9 (2C, C_{para}), 135.2 (4C, C_{ortho}), 136.5 (C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119 MHz, CDCl₃) $\delta = -23.3$ (2Si, *S*) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 10 °C·min⁻¹ – 300 °C (7.5 min)], (70 eV, t_R = 21.6 min):
 m/z (%) = 394 (29) [(M)⁺], 379 (1) [(M-CH₃)⁺], 197 (100) [(Ph₂MeSi)⁺].

7.2.4 (Chlormethyl)diphenylmethylsilan (102)



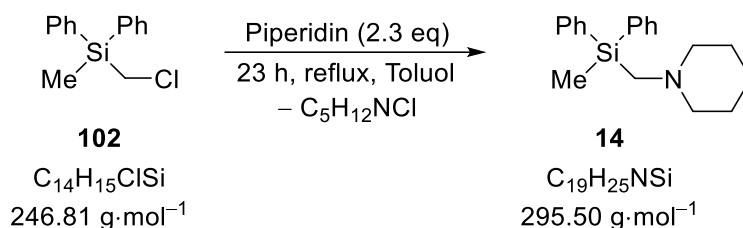
Zu einer Suspension von Mg-Spänen (11.9 g, 489 mmol, 2.00 eq) in Et₂O (100 ml) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von Brombenzol (52.0 ml, 489 mmol, 2.00 eq) in Et₂O (100 ml) vorsichtig zugetropft. Die resultierende Suspension wurde für 1 h refluxiert und anschließend bei 0 °C zu einer Lösung von Chlorsilan **98** (32.0 ml, 245 mmol, 1.00 eq) in Et₂O (50 ml) gegeben. Die Reaktion wurde für 14 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde die Reaktion erst mit Wasser (100 ml) und dann mit 2M HCl (100 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zusätzlich drei Mal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Destillation (2.4·10⁻¹ mbar, 120 °C) ergab das gewünschte Silan **102** (48.38 g, 196 mmol, 80%) als Rohprodukt. Da das Silan **102** umgehend weiter umgesetzt wurde, wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.92 (s, 3H, SiCH₃), 3.43 (s, 2H, SiCH₂Cl), 7.54–7.62 (m, 6H, CH_{meta}, CH_{para}), 7.76–7.78 (m, 4H, CH_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = -5.67 (1C, SiCH₃), 28.73 (1C, SiCH₂Cl), 128.0 (4C, C_{meta}), 129.9 (2C, C_{para}), 134.1 (2C, C_{ipso}), 134.6 (4C, C_{ortho}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ = -8.91 (s, 1Si, Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–250 °C (5.5 min)], (70 eV, t_R = 13.2 min):
 m/z (%) = 246 (1) [(M)⁺], 197 (100) [(M-CH₂Cl)⁺].

7.2.5 Methyldiphenyl(piperidinomethyl)silan (**14**)

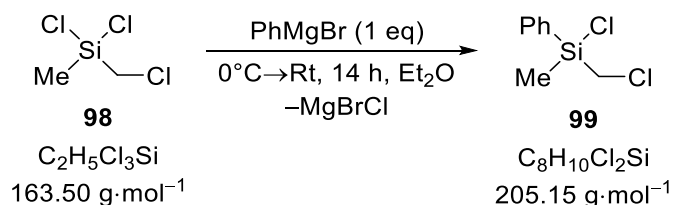
Zu einer Lösung von Silan **102** (48.4 g, 196 mmol, 1.00 eq) in Toluol (150 ml) wurde Piperidin (45.0 ml, 451 mmol, 2.30 eq) gegeben und die Reaktionslösung für 23 h unter Rückfluss erhitzt. Nach erfolgter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die während der Reaktion entstandenen Hydrochloridsalze wurden abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation lieferte das (Aminomethyl)silan **14** (138 °C, $2.4 \cdot 10^{-1}$ mbar) als gelbes, zähflüssiges Öl (23.8 g, 80.5 mmol, 41%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.77 (s, 3H, SiCH₃), 1.46–1.49 [m, 2H, SiCH₂N(CH₂)₂CH₂], 1.60–1.66 (m, 4H, SiCH₂NCH₂CH₂), 2.44 (s, 4H, SiCH₂NCH₂), 2.57 (s, 2H, SiCH₂N), 7.43–7.50 (m, 6H, CH_{meta}, CH_{para}), 7.71–7.74 (m, 4H, CH_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = -4.1 (1C, SiCH₃), 23.8 [1C, SiCH₂N(CH₂)₂CH₂], 26.3 (2C, SiCH₂NCH₂CH₂), 49.3 (1C, SiCH₂N), 58.6 (2C, SiCH₂NCH₂), 127.7 (4C, C_{meta}), 129.1 (2C, C_{para}), 134.6 (4C, C_{ortho}), 137.4 (2C, C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ = -12.5 (1Si, SiCH₂N)

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–250 °C (5.5 min)], (70 eV, t_R = 16.3 min): m/z (%) = 295 (14) [(M)⁺], 280 (1) [(M-CH₃)⁺], 197 (12) [(M-CH₂NC₅H₁₀)⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀NCH₂)⁺].

7.2.6 Chlor(chlormethyl)phenylmethylsilan (**99**)

Zu einer Suspension von Mg (4.49 g, 185 mmol, 1.16 eq) in Et₂O (100 ml) wurde vorsichtig eine Lösung von Brombenzol (19.5 ml, 185 mmol, 1.16 eq) in Et₂O (100 ml) getropft und nach vollständiger Zugabe für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende tiefbraune Lösung wurde zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von (Chlormethyl)dichlormethylsilan (**98**)

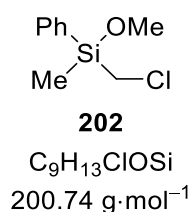
(26.0 g, 159 mmol, 1.00 eq) in Et₂O überführt und anschließend für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurden die festen Bestandteile durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Fraktionierende Destillation lieferte Silan **99** (65 °C, 2.3·10⁻¹ mbar) als farblose Flüssigkeit (28.7 g, 140 mmol, 88%).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 0.50 (s, 3H, SiCH₃), 2.71 (s, 2H, SiCH₂Cl), 7.09–7.15 (m, 3H, CH_{meta,para}), 7.44–7.49 (m, 2H, CH_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = -1.5 (1C, SiCH₃), 30.0 (1C, SiCH₂Cl), 128.8 (1C, C_{para}), 131.6 (2C, C_{meta}), 134.4 (2C, C_{ortho}), 134.6 (1C, C_{ipso}) ppm.

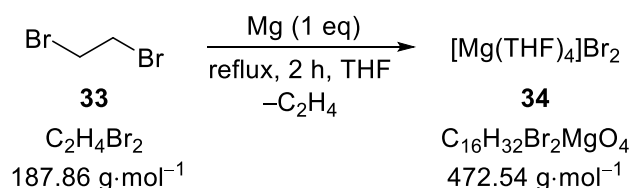
{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 12.1 (1Si) ppm.

Die Analytik des Chlorsilans **99** mittels GC/MS erfolgte nach Derivatisierung zum säulengängigen Methoxysilan **202**.



GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–250 °C (5.5 min)], (70 eV, t_R = 16.7 min):
m/z (%) = 185 (1) [(M–CH₃)⁺], 151 (100) [(M–CH₂Cl)⁺], 121 (67) [(PhMeSiH)⁺], 91 (29) [(M–Ph–OMe)⁺].

7.2.7 Tetrakis(tetrahydrofuran)magnesiumbromid (**34**)

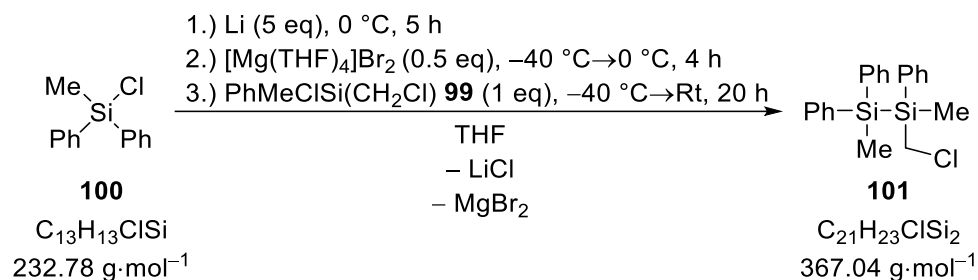


Zu einer Suspension von Mg (5.18 g, 213 mmol, 1.00 eq) in THF (100 ml) wurde vorsichtig eine Lösung von Dibromethan (**33**) (18.5 ml, 214 mmol, 1.00 eq) in THF (100 ml) getropft und nach vollständiger Zugabe für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff in ⁿPentan suspendiert. Die flüssigen und festen Bestandteile wurden durch Filtration voneinander separiert, der Feststoff mit ⁿPentan (200 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet, was das Magnesiumsalz **34** als farblosen Feststoff lieferte. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) $\delta = 1.95\text{--}1.99$ (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $4.01\text{--}4.07$ (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm.

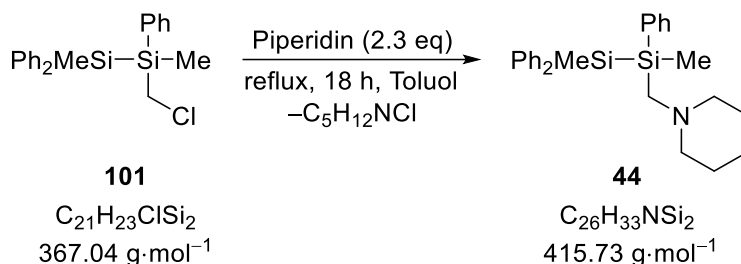
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) $\delta = 25.3$ (8C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.6 (8C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm.

7.2.8 (*rac*)-1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan [(*rac*)-101]



Zu einer Suspension von Lithium (1.80 g, 259 mmol, 5.00 eq) in THF (100 ml) wurde Diphenylmethylchlorosilan (**100**) (11.6 g, 49.8 mmol, 1.00 eq) bei Raumtemperatur gegeben. Sobald eine erste Farbänderung der leicht gelblichen Reaktionslösung zu dunkelgrün bis braun auftrat, wurde die Lösung auf 0°C gekühlt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung zu einer auf -40°C gekühlten Suspension von $[\text{Mg}(\text{THF})_4]\text{Br}_2$ (12.6 g, 26.7 mmol, 0.50 eq) in THF (50 ml) transferiert. Die Mischung wurde anschließend für 4 h bei 0°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut und zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von (Chlormethyl)silan **99** (10.3 g, 50.2 mmol, 1.00 eq) in THF (50 ml) transferiert. Die so erhaltene Reaktionslösung wurde für 20 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach erfolgter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde anschließend fünfmal mit Et_2O extrahiert, die vereinten organischen Phasen über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde im Folgenden unmittelbar weiter umgesetzt, weswegen auf eine vollständige Aufreinigung mittels Destillation verzichtet wurde.

GC/EI-MS [80°C (1 min)– $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 300°C (7.5 min)], (70 eV, $t_R = 19.6$ min):
 m/z (%) = 351 (13) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 317 (2) $[(\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl})^+]$, 197 (100) $[(\text{Ph}_2\text{MeSi})^+]$, 169 (2) $[(\text{M}-\text{Ph}_2\text{MeSi})^+]$.

7.2.9 (*rac*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*rac*)-44]

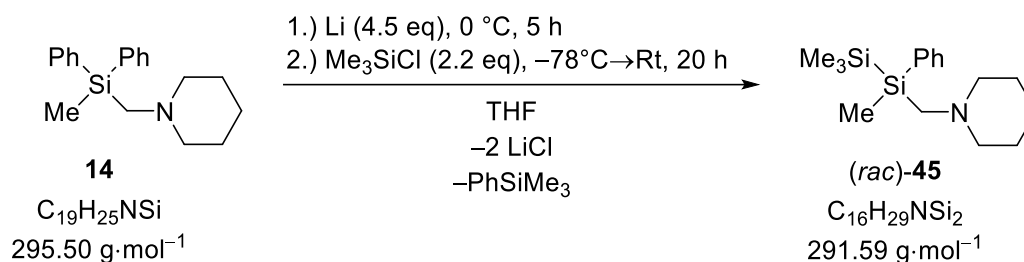
Zu einer Lösung von (Chlormethyl)silan **101** (20.6 g, 56.1 mmol, 1.00 eq) in Toluol (150 ml) wurde Piperidin (10.8 g, 126 mmol, 2.25 eq) gegeben. Die erhaltene Lösung wurde für 18 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in ⁿPentan aufgenommen. Die verbliebenen Salze wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel abermals im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2M HCl aufgenommen und die wässrige Phase drei Mal mit Et₂O extrahiert. Die organischen Phasen wurden verworfen. Nach Einstellen des pH-Werts der wässrigen Phase auf 12 (Zugabe von KOH_{aq}), wurde diese erneut mit Et₂O extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation (2·10⁻⁵ mbar, 190 °C) lieferte das gewünschte Disilan (*rac*)-**44** (11.9 g, 28.6 mmol, 51%) als hellgelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.45 (s, 3H, Ph₂MeSiSiCH₃), 0.63 (s, 3H, Ph₂SiCH₃), 1.28–1.30 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 1.39–1.48 (m, 4H, NCH₂CH₂), 2.16–2.34 (m, 6H, SiCH₂NCH₂), 7.20–7.48 (15H, CH_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = -4.8 (1C, Ph₂MeSiSiCH₃), -4.2 (1C, Ph₂CH₃SiSi), 23.8 (2C, NCH₂CH₂CH₂), 26.2 (2C, NCH₂CH₂), 49.2 (1C, SiCH₂), 58.5 (2C, NCH₂), 127.6 (2C, C_{meta}: PhSiCH₂N), 127.7 (4C, C_{meta}: Ph₂MeSiSi), 128.5 (1C, C_{para}: PhSiCH₂N), 128.7 (2C, C_{para}: Ph₂MeSiSi), 134.4 (2C, C_{ortho}: PhSiCH₂N), 135.1, 135.2 (je 2C, C_{ortho}: Ph₂MeSiSi), 136.8, 137.0, 137.8 (je 1C, C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ = -23.4 (1Si, SiSiCH₂N), -22.2 (SiSiCH₂N) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–300 °C (7.5 min)], (70 eV, t_R = 21.7 min): m/z (%) = 415 (1) [(M)⁺], 317 (1) [(M-CH₂NC₅H₁₀)⁺], 218 (70) [(M-Ph₂MeSi)⁺], 197 (24) [(Ph₂MeSi)⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀NCH₂)⁺].

7.2.10 (*rac*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*rac*)-45]

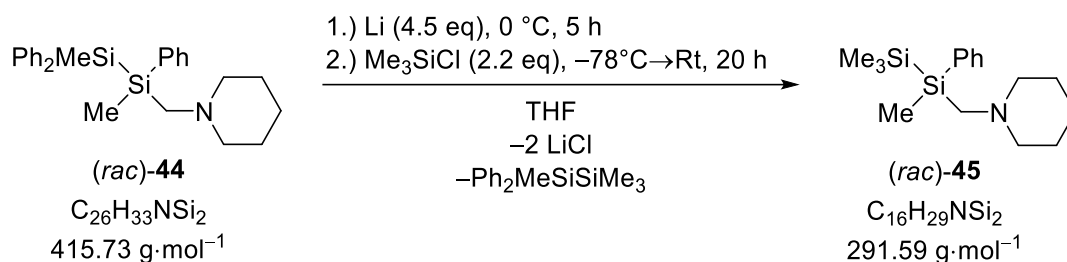
Zu einer Suspension von Lithium (1.88 g, 271 mmol, 7.63 eq) in THF (100 ml) wurde Methyl-diphenyl(piperidinomethyl)silan **14** (10.5 g, 35.5 mmol, 1.00 eq) gegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach vollständiger Reduktion wurde die erhaltene Lithiosilanlösung zu Me₃SiCl (12.7 ml, 100 mmol, 2.82 eq) in THF (50 ml) bei -78 °C gegen und auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2M HCl aufgenommen. Die so erhaltene wässrige Phase wurde drei Mal mit Et₂O extrahiert und die organischen Phasen verworfen. Nach Einstellen des pH-Werts der wässrigen Phase auf 12 (Zugabe von KOH_{aq}), wurde diese erneut mit Et₂O extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation (130 °C, 2·10⁻⁴ mbar) lieferte das gewünschte Disilan **45** (8.48 g, 29.1 mmol, 82%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.11 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.42 (s, 3H, SiCH₃CH₂N), 1.36–1.37 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 1.53–1.54 (m, 4H, NCH₂CH₂), 2.33–2.37 (m, 6H, SiCH₂NCH₂), 7.32–7.35 (m, 3H, H_{arom}), 7.51–7.53 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = -5.7 (1C, SiCH₃CH₂N), -1.8 [3C, Si(CH₃)₃], 23.8 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 26.3 (2C, NCH₂CH₂), 49.1 (1C, SiCH₂N), 58.5 (2C, NCH₂CH₂), 127.7 (2C, C_{meta}), 128.3 (1C, C_{para}), 134.1 (2C, C_{ortho}), 138.9 (1C, C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ = -23.5 (1Si, SiCH₂N), -18.8 [1Si, Si(CH₃)₃] ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–300 °C (7.5 min)], (70 eV, t_R = 12.6 min): m/z (%) = 291 (1) [(M)⁺], 276 (1) [(M-CH₃)⁺], 218 (45) [(M-SiMe₃)⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀NCH₂)⁺].

7.2.11 (*rac*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*rac*)-45]

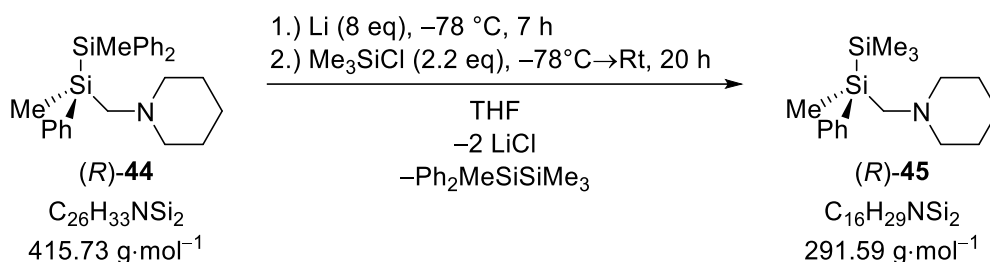
Zu einer Suspension von Lithium (0.10 g, 14.4 mmol, 2.36 eq) in THF (10 ml) wurde Disilan **44** (2.54 g, 6.11 mmol, 1.00 eq) gegeben. Bei Auftreten der ersten Verfärbung wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und für 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erfolgter Reduktion wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und Chlortrimethylsilan (1.4 ml, 11.0 mmol, 1.80 eq) zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2M HCl aufgenommen. Die so erhaltene wässrige Phase wurde drei Mal mit Et_2O extrahiert und die organischen Phasen verworfen. Nach Einstellen des pH-Werts der wässrigen Phase auf 12 (Zugabe von KOH_{aq}), wurde diese erneut mit Et_2O extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($2.2 \cdot 10^{-5}$ mbar, 130°C) lieferte das gewünschte Disilan **45** (1.21 g, 4.15 mmol, 68%) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.11$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.43 (s, 3H, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.36–1.37 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.53–1.54 (m, 4H, NCH_2CH_2), 2.33–2.37 (m, 6H, $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2$), 7.32–7.34 (m, 3H, H_{arom}), 7.51–7.53 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = -5.7$ (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$), -1.8 [3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.8 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.3 (2C, NCH_2CH_2), 49.1 (1C, SiCH_2N), 58.5 (2C, NCH_2CH_2), 127.7 (2C, C_{meta}), 128.3 (1C, C_{para}), 134.1 (2C, C_{ortho}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) $\delta = -23.5$ (1Si, $S\text{CH}_2\text{N}$), -18.8 [1Si, $S(\text{CH}_3)_3$] ppm.

GC/EI-MS [80°C (1 min)– $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 300°C (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 12.6$ min): m/z (%) = 291 (2) [$(\text{M})^+$], 276 (5) [$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$], 218 (55) [$(\text{M}-\text{SiMe}_3)^+$], 98 (100) [$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2)^+$], 73 (6) [$(\text{Me}_3\text{Si})^+$].

7.2.12 (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-45]

Zu einer Suspension von Lithium (0.46 g, 66.3 mmol, 9.03 eq) in THF (10 ml) wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ Disilan (*R*)-44 (3.05 g, 7.34 mmol, 1.00 eq) gegeben. Bei Auftreten der ersten Verfärbung wurde die Reaktionsmischung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und für 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erfolgter Reduktion wurde Chlortrimethylsilan (2.10 ml, 16.5 mmol, 2.25 eq) zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2M HCl aufgenommen. Die so erhaltene wässrige Phase wurde drei Mal mit Et_2O extrahiert und die organischen Phasen verworfen. Nach Einstellen des pH-Werts der wässrigen Phase auf 12 (Zugabe von KOH_{aq}), wurde diese erneut mit Et_2O extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($3.4\cdot 10^{-5}$ mbar, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$) lieferte das gewünschte Disilan (*R*)-45 (1.07 g, 3.67 mmol, 50%) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.10$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.43 (s, 3H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.36–1.37 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.53–1.54 (m, 4H, NCH_2CH_2), 2.23–2.37 (m, 6H, $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2$), 7.32–7.35 (m, 3H, H_{arom}), 7.50–7.52 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = -5.7$ (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$), -1.9 [3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.7 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.2 (2C, NCH_2CH_2), 49.0 (1C, SiCH_2N), 58.4 (2C, NCH_2CH_2), 127.7 (2C, C_{meta}), 128.3 (1C, C_{para}), 134.0 (2C, C_{ortho}) ppm. C_{ipso} des Aromaten konnte nicht lokalisiert werden.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) $\delta = -23.5$ (1Si, $S\text{CH}_2\text{N}$), -18.8 [1Si, $S(\text{CH}_3)_3$] ppm.

GC/EI-MS [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min)– $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 12.6$ min): m/z (%) = 291 (1) [$(\text{M})^+$], 276 (3) [$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$], 218 (40) [$(\text{M}-\text{SiMe}_3)^+$], 98 (100) [$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2)^+$], 73 (8) [$(\text{Me}_3\text{Si})^+$].

NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von (*R*)-45:

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[17] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*R*)-45 (36.0 mg, 0.12 mmol, 1.00 eq) in CDCl_3 (0.70 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (56.0 mg, 0.37 mmol, 3.08 eq) in die

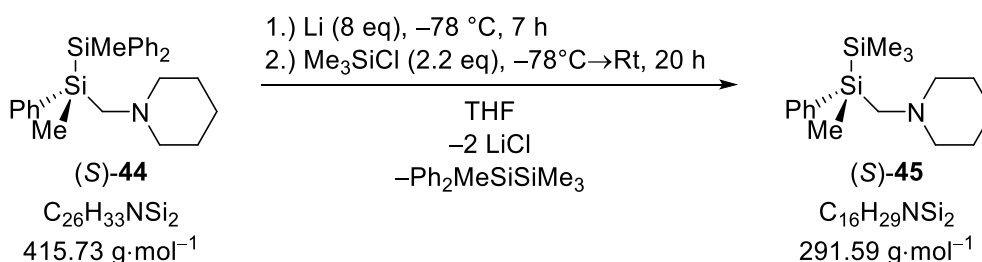
entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* \geq 99:1.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.04 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.40 (s, 3H, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.02–1.11 (m, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.41–1.65 (m, 5H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.16–2.21, 2.30–2.36 (je 1H, NCH_2CH_2), 2.68, 2.91 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 15.0$ Hz, 2H, SiCH_2N), 3.08–3.11, 3.29–3.32 (je 1H, NCH_2CH_2), 5.00 (s, 1H, PhCHOH), 7.21–7.42 (10H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = -7.3 (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$), -2.4 [3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 21.4 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.4, 22.6 (2C, NCH_2CH_2), 46.2 (1C, SiCH_2N), 55.1, 57.4 (je 1C, NCH_2CH_2), 73.4 (1C, CHOH), 126.6 (2C, C_{meta} : PhCHOH), 127.6 (1C, C_{para} : PhCHOH), 128.1 (2C, C_{ortho} : PhCHOH), 128.4 (2C, C_{meta} : SiPh), 129.5 (1C, C_{para} : SiPh), 133.8 (2C, C_{ortho} : SiPh), 134.7 (1C, C_{ipso} : SiPh), 140.3 (1C, C_{ipso} : PhCHOH), 176.9 (1C, PhCHOHCOO) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3) δ = -24.6 (1Si, SiCH_2), -18.5 [1Si, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

7.2.13 (*S*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*S*)-45]



Zu einer Suspension von Lithium (0.40 g, 57.6 mmol, 7.98 eq) in THF (10 ml) wurde bei 0°C Disilan (*S*)-44 (3.00 g, 7.22 mmol, 1.00 eq) gegeben. Bei Auftreten der ersten Verfärbung wurde die Reaktionsmischung auf -78°C gekühlt und für 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erfolgter Reduktion wurde Chlortrimethylsilan (2.02 ml, 15.9 mmol, 2.20 eq) zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2M HCl aufgenommen. Die so erhaltene wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3x) und die organischen Phasen verworfen. Nach Einstellen des pH-Werts der wässrigen Phase auf 12 (Zugabe von KOH_{aq}), wurde diese erneut mit Et_2O extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($8.6 \cdot 10^{-5}$ mbar, 145°C) lieferte das gewünschte Disilan (*S*)-45 (1.04 g, 3.57 mmol, 49%) als farblose Flüssigkeit.

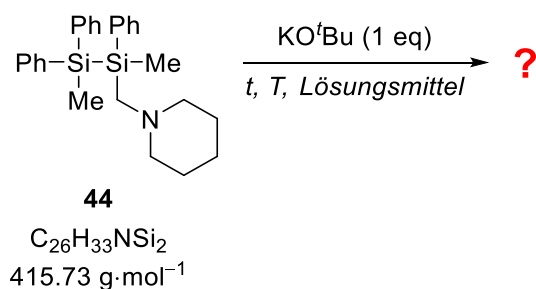
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.12 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.44 (s, 3H, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.37–1.39 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.52–1.57 (m, 4H, NCH_2CH_2), 2.23–

	2.38 (m, 6H, SiCH ₂ NCH ₂), 7.33–7.36 (m, 3H, H _{arom}), 7.52–7.55 (m, 2H, H _{arom}) ppm.
¹H/¹³C-NMR	(101 MHz, CDCl ₃) δ = -5.7 (1C, SiCH ₃ CH ₂ N), -1.8 [3C, Si(CH ₃) ₃], 23.8 (1C, NCH ₂ CH ₂ CH ₂), 26.3 (2C, NCH ₂ CH ₂), 49.1 (1C, SiCH ₂ N), 58.5 (2C, NCH ₂ CH ₂), 127.7 (2C, C _{meta}), 128.3 (1C, C _{para}), 134.1 (2C, C _{ortho}), 138.8 (1C, C _{ipso}) ppm.
¹H/²⁹Si-NMR	(80 MHz, CDCl ₃) δ = -23.5 (1Si, SiCH ₂ N), -18.9 [1Si, Si(CH ₃) ₃] ppm.
GC/EI-MS	[80 °C (1 min)–10 °C·min ⁻¹ –300 °C (7.5 min)], (70 eV, t _R = 12.8 min): m/z (%) = 291 (2) [(M) ⁺], 276 (5) [(M-CH ₃) ⁺], 218 (57) [(M-SiMe ₃) ⁺], 98 (100) [(C ₅ H ₁₀ NCH ₂) ⁺], 73 (7) [(Me ₃ Si) ⁺].

NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von (*S*)-**45**:

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*S*)-**45** (27.6 mg, 0.09 mmol, 1.00 eq) in CDCl₃ (0.70 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (44.8 mg, 0.29 mmol, 3.22 eq) in die entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* ≥ 99:1.

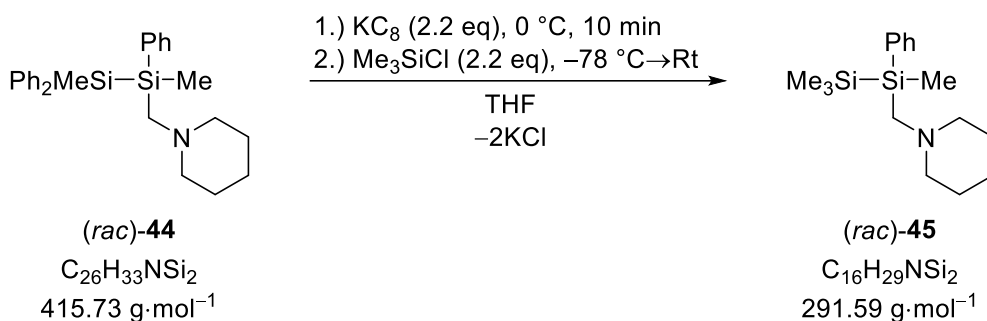
¹H-NMR	(600 MHz, CDCl ₃) δ = 0.02 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃], 0.42 (s, 3H, SiCH ₃ CH ₂ N), 1.02–1.08 (m, 1H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.37–1.60 (m, 5H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.16–2.20, 2.32–2.36 (je 1H, NCH ₂ CH ₂), 2.68, 2.91 (AB-System, ² J _{AB} = 15.0 Hz, 2H, SiCH ₂ N), 3.09–3.11, 3.29–3.31 (je 1H, NCH ₂ CH ₂), 5.01 (s, 1H, PhCHOH), 7.22–7.40 (10H, H _{arom}) ppm.
¹H/¹³C-NMR	(151 MHz, CDCl ₃) δ = -7.3 (1C, SiCH ₃ CH ₂ N), -2.4 [3C, Si(CH ₃) ₃], 21.4 (1C, NCH ₂ CH ₂ CH ₂), 22.5, 22.6 (2C, NCH ₂ CH ₂), 46.3 (1C, SiCH ₂ N), 55.2, 57.4 (je 1C, NCH ₂ CH ₂), 73.3 (1C, CHOH), 126.6 (2C, C _{meta} : PhCHOH), 127.7 (1C, C _{para} : PhCHOH), 128.2 (2C, C _{ortho} : PhCHOH), 128.4 (2C, C _{meta} : SiPh), 129.6 (1C, C _{para} : SiPh), 133.8 (2C, C _{ortho} : SiPh), 134.7 (1C, C _{ipso} : SiPh), 139.9 (1C, C _{ipso} : PhCHOH), 176.8 (1C, PhCHOHCOO) ppm.
¹H/²⁹Si-NMR	(119 MHz, CDCl ₃) δ = -24.6 (1Si, SiCH ₂), -18.5 [1Si, Si(CH ₃) ₃] ppm.

7.2.14 Spaltungsversuche von Disilan (*rac*)-**44** mit KO^tBu

Zu einer Lösung von Disilan (*rac*)-**44** (1.00 eq) im gewählten Lösungsmittel wurde eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1.00 eq) gegeben und für die gewählte Zeit gerührt. Die jeweiligen Reaktionsparameter sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Eine Aufarbeitung erfolgte nicht, die Reaktionsgemische wurde lediglich mittels GC/MS auf ihre Zusammensetzung untersucht. Eine Diskussion der Produktmischungen erfolgt in Kapitel 4.1.4.

Tabelle 19: Reaktionsbedingungen zur nukleophilen Spaltung von Disilan **44**.

#	Lösungsmittel	Zusätze	Temperatur T	Reaktionszeit t
1	THF	-	-30 °C → Rt	2 h
2	MTBE	-	-30 °C → Rt	2 h
3	THF	-	-60 °C → Rt	19 h
4	MTBE	-	-60 °C → Rt	19 h
5	THF	-	0 °C	2 h
6	THF	[18]Krone-6 (1.00 eq)	-78 °C → Rt	2 h
7	MTBE	[18]Krone-6 (1.00 eq)	-78 °C → Rt	2 h
8	MTBE	-	Rt	2 h
9	MTBE	-	reflux	2 h

7.2.15 Spaltung des Disilans (*rac*)-44 mit KC_8 

Zu einer Suspension von KC_8 (0.73 g, 5.40 mmol, 2.24 eq) in THF (10 ml) wurde bei 0 °C (*rac*)-44 (1.00 g, 2.41 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion auf -78 °C gekühlt und Me_3SiCl (0.70 ml, 7.53 mmol, 3.12 eq) zugegeben, was zur sofortigen Entfärbung führte. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Graphit durch Filtration entfernt. Nach Zugabe von 2M HCl wurde die so erhaltene wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (3x) und die organischen Phasen verworfen. Nach Einstellen des pH-Werts auf 12 (Zugabe von KOH_{aq}) wurde die wässrige Phase erneut mit Et_2O extrahiert (3x) und die vereinigten organischen Phasen über NaSO_4 getrocknet. Kugelrohrdestillation ($2.2 \cdot 10^{-4}$ mbar, 140 °C) lieferte das gewünschte Disilan (*rac*)-45 (0.30 g, 1.03 mmol, 43%) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.10$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.43 (s, 3H, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.36–1.37 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.53–1.54 (m, 4H, NCH_2CH_2), 2.26–2.37 (m, 6H, $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2$), 7.33–7.34 (m, 3H, H_{arom}), 7.51–7.52 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) $\delta = -5.7$ (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$), -1.9 [3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.7 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.2 (2C, NCH_2CH_2), 49.0 (1C, SiCH_2N), 58.4 (2C, NCH_2CH_2), 127.7 (2C, C_{meta}), 128.3 (1C, C_{para}), 134.0 (2C, C_{ortho}), 138.6 (1C, C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CDCl_3) $\delta = -23.5$ (1Si, SiCH_2N), -18.9 [1Si, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–300 °C (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 12.6$ min): m/z (%) = 291 (1) [(M)⁺], 276 (1) [(M-CH₃)⁺], 218 (45) [(M-SiMe₃)⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀NCH₂)⁺].

NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von (*rac*)-45:

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*rac*)-45 (31.2 mg, 0.11 mmol, 1.00 eq) in CDCl_3 (0.70 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (55.0 mg, 0.36 mmol, 3.27 eq) in die

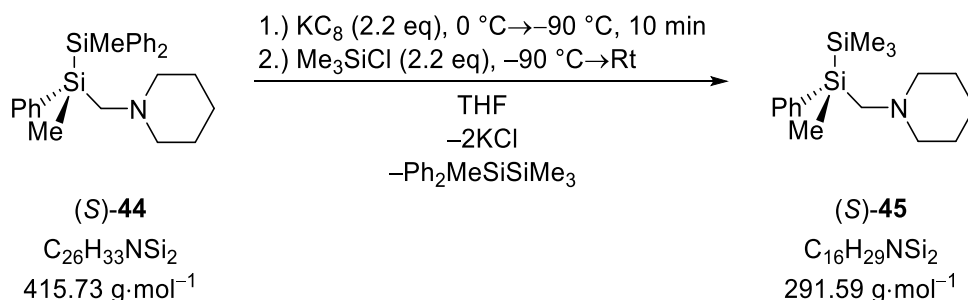
entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 50:50.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 0.02 [s, 9H, Si(CH₃)₃, D1], 0.03 [s, 9H, Si(CH₃)₃, D2], 0.37 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D1), 0.41 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D2), 1.01–1.07 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 1.35–1.59 (m, 10H, NCH₂CH₂CH₂), 2.15–2.19, 2.29–2.35 (je 2H, NCH₂CH₂), 2.65–2.91 (m, 4H, SiCH₂N), 3.07–3.27 (4H, NCH₂CH₂), 5.03 (s, 2H, PhCHOH), 7.22–7.40 (20H, H_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = –7.4 (1C, SiCH₃CH₂N, D1), –7.4 (1C, SiCH₃CH₂N, D2), –2.5 [3C, Si(CH₃)₃, D1], –2.4 [3C, Si(CH₃)₃, D2], 21.3 (2C, NCH₂CH₂CH₂), 22.4, 22.5 (4C, NCH₂CH₂), 46.2 (2C, SiCH₂N), 55.2, 55.2, 57.4 (je 2C, NCH₂CH₂), 73.3 (2C, CHOH), 126.6 (4C, C_{meta}: PhCHOH), 127.7 (2C, C_{para}: PhCHOH), 128.2 (4C, C_{ortho}: PhCHOH), 128.4 (4C, C_{meta}: SiPh), 129.6 (2C, C_{para}: SiPh), 133.8 (4C, C_{ortho}: SiPh), 134.6 (2C, C_{ipso}: SiPh), 139.7 (2C, C_{ipso}: PhCHOH), 176.7 (2C, PhCHOHCOO) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119 MHz, CDCl₃) δ = –24.6 (2Si, SiCH₂), –18.5 [2Si, Si(CH₃)₃] ppm.

7.2.16 Spaltung des enantiomerenangereicherten Disilans (*S*)-**44** mit KC₈



Zu einer Suspension von KC₈ (0.38 g, 2.81 mmol, 2.34 eq) in THF (4 ml) wurde bei 0 °C das enantiomerenangereicherte Disilan (*S*)-**44** (0.50 g, 1.20 mmol, 1.00 eq) gegeben und nach vollständiger Zugabe sofort auf –90 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion für 10 min gerührt und anschließend Me₃SiCl (0.40 ml, 3.15 mmol, 2.63 eq) zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2M HCl aufgenommen. Das Graphit wurde durch Filtration entfernt und das wässrige Filtrat mit Et₂O extrahiert (3x). Anschließend wurde der pH Wert der wässrigen Phase auf 12 eingestellt (Zugabe KOH_{aq}) und abermals mit Et₂O extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation (2·10^{–5} mbar, 125 °C) lieferte das gewünschte Disilan (*S*)-**45** (0.15 g, 0.51 mmol, 43%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.11 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.43 (s, 3H, SiCH₃CH₂N), 1.36–1.37 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 1.53–1.54 (m, 4H, NCH₂CH₂), 2.23–

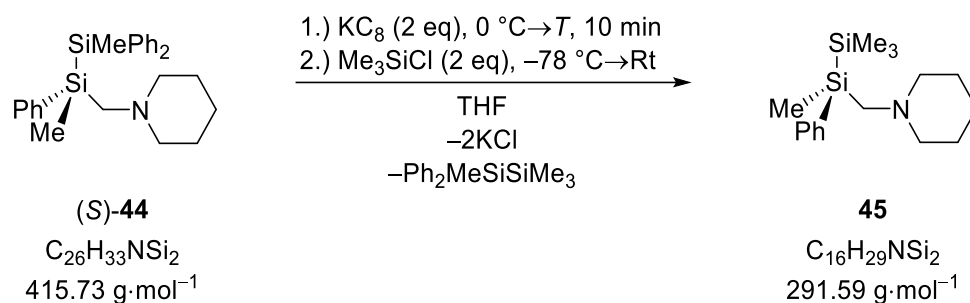
	2.37 (m, 6H, SiCH ₂ NCH ₂), 7.32–7.35 (m, 3H, H _{arom}), 7.50–7.54 (m, 2H, H _{arom}) ppm.
¹H/¹³C-NMR	(101 MHz, CDCl ₃) δ = -5.7 (1C, SiCH ₃ CH ₂ N), -1.8 [3C, Si(CH ₃) ₃], 23.8 (1C, NCH ₂ CH ₂ CH ₂), 26.2 (2C, NCH ₂ CH ₂), 49.0 (1C, SiCH ₂ N), 58.4 (2C, NCH ₂ CH ₂), 127.7 (2C, C _{meta}), 128.3 (1C, C _{para}), 134.1 (2C, C _{ortho}), 138.7 (1C, C _{ipso}) ppm.
¹H/²⁹Si-NMR	(80 MHz, CDCl ₃) δ = -23.5 (1Si, SiCH ₂ N), -18.9 [1Si, Si(CH ₃) ₃] ppm.
GC/EI-MS	[80 °C (1 min)–10 °C·min ⁻¹ –300 °C (7.5 min)], (70 eV, t _R = 12.9 min): m/z (%) = 291 (2) [(M) ⁺], 276 (4) [(M-CH ₃) ⁺], 218 (47) [(M-SiMe ₃) ⁺], 98 (100) [(C ₅ H ₁₀ NCH ₂) ⁺], 73 (8) [(Me ₃ Si) ⁺].

NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von (*S*)-**45**:

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*S*)-**45** (36.0 mg, 0.12 mmol, 1.00 eq) in CDCl₃ (0.70 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (56.0 mg, 0.37 mmol, 3.08 eq) in die entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 98:2.

¹H-NMR	(600 MHz, CDCl ₃) δ = 0.02 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃], 0.38 (s, 3H, SiCH ₃ CH ₂ N, D2), 0.42 (s, 3H, SiCH ₃ CH ₂ N, D1), 1.01–1.08 (m, 1H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.36–1.58 (m, 5H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.16–2.19, 2.32–2.36 (je 1H, NCH ₂ CH ₂), 2.68, 2.91 (AB-System, ² J _{AB} = 15.0 Hz, 2H, SiCH ₂ N), 3.08–3.10, 3.28–3.30 (je 1H, NCH ₂ CH ₂), 5.02 (s, 1H, PhCHOH), 7.22–7.40 (10H, H _{arom}) ppm.
¹H/¹³C-NMR	(151 MHz, CDCl ₃) δ = -7.3 (1C, SiCH ₃ CH ₂ N), -2.4 [3C, Si(CH ₃) ₃], 21.4 (1C, NCH ₂ CH ₂ CH ₂), 22.4, 22.5 (2C, NCH ₂ CH ₂), 46.2 (1C, SiCH ₂ N), 55.2, 57.4 (je 1C, NCH ₂ CH ₂), 73.3 (1C, CHOH), 126.6 (2C, C _{meta} : PhCHOH), 127.7 (1C, C _{para} : PhCHOH), 128.2 (2C, C _{ortho} : PhCHOH), 128.4 (2C, C _{meta} : SiPh), 129.6 (1C, C _{para} : SiPh), 133.8 (2C, C _{ortho} : SiPh), 134.6 (1C, C _{ipso} : SiPh), 139.8 (1C, C _{ipso} : PhCHOH), 176.8 (1C, PhCHOHCOO) ppm.
¹H/²⁹Si-NMR	(119 MHz, CDCl ₃) δ = -24.6 (1Si, SiCH ₂), -18.5 [1Si, Si(CH ₃) ₃] ppm.

7.2.17 Temperaturabhängigkeit der konfigurativen Stabilität von Kaliumsilanid 97



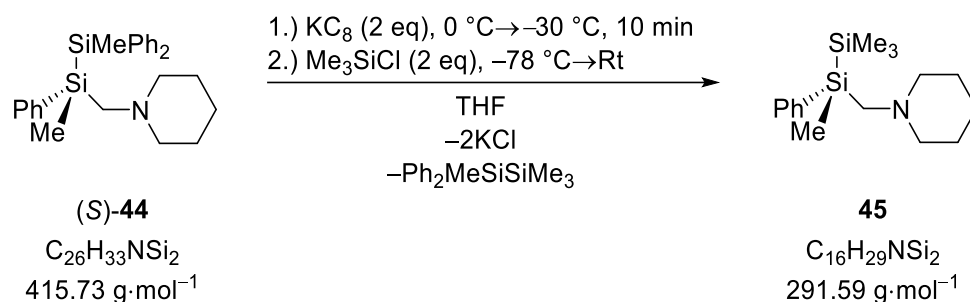
Zu einer Suspension von KC_8 (0.14 g, 1 mmol, 2.00 eq) in THF (2 ml) wurde bei 0 °C das enantiomerenangereicherte Disilan (*S*)-**44** (0.21 g, 0.50 mmol, 1.00 eq) gegeben und sofort auf die gewählte Temperatur T (vgl. Tabelle 20) gekühlt. Nach 10 min bei dieser Temperatur wurde auf -78 °C gekühlt und Me_3SiCl (0.14 ml, 1.10 mmol, 2.20 eq) zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2M HCl aufgenommen. Das Graphit wurde durch Filtration entfernt und das wässrige Filtrat mit Et_2O extrahiert (3x). Anschließend wurde der pH Wert der wässrigen Phase auf 12 eingestellt (Zugabe von KOH_{aq}) und abermals mit Et_2O extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Bestimmung des *e.r.*-Werts erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN^[117] direkt aus dem Rohprodukt, eine vollständige Aufreinigung erfolgte nicht. Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die ermittelten *e.r.*-Werte der Rohprodukte **45** in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur T gegeben.

Tabelle 20: Temperaturabhängigkeit des *e.r.*-Werts von Kaliumsilanid **97**.

Eintrag	T [°C]	<i>e.r.</i> -Wert
1	-90	98:2
2	-70	97:3
3	-50	89:11
4	-30	76:24
5	0	62:38

7.2.18 Konzentrationsabhängigkeit der konfigurativen Stabilität von Kaliumsilanid

97



Zu einer Suspension von KC_8 (0.14 g, 1.00 mmol, 2.00 eq) in THF (10 ml) wurde bei 0 °C das enantiomerenangereicherte Disilan (*S*)-**44** (0.21 g, 0.50 mmol, 1.00 eq) gegeben und sofort auf -30 °C gekühlt. Nach 10 min bei dieser Temperatur wurde auf -78 °C gekühlt und Me_3SiCl (0.14 ml, 1.10 mmol, 2.20 eq) zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2M HCl aufgenommen. Das Graphit wurde durch Filtration entfernt, das wässrige Filtrat mit Et_2O extrahiert (3x) und die organischen Phasen verworfen. Anschließend wurde der pH Wert der wässrigen Phase auf 12 eingestellt (Zugabe von KOH_{aq}) und abermals mit Et_2O extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($8.6 \cdot 10^{-6}$ mbar, 130 °C) lieferte das gewünschte Produktdisilan **45** als farbloses Öl. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den oben angegebenen (vgl. Kap. 7.2.16).

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–300 °C (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 12.7$ min):
 m/z (%) = 291 (2) [(M)⁺], 276 (5) [(M-CH₃)⁺], 218 (55) [(M-SiMe₃)⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀NCH₂)⁺], 73 (8) [(Me₃Si)⁺].

NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von 45:

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*S*)-**45** (36.0 mg, 0.12 mmol, 1.00 eq) in CDCl_3 (0.70 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (56.0 mg, 0.37 mmol, 3.08 eq) in die entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 93:7.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 0.02 [s, 9H, Si(CH₃)₃, D1], 0.03 [s, 9H, Si(CH₃)₃, D2], 0.39 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D2), 0.42 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D1), 1.02–1.08 (m, 1H, NCH₂CH₂CH₂), 1.38–1.64 (m, 5H, NCH₂CH₂CH₂), 2.16–2.20, 2.32–2.36 (je 1H, NCH₂CH₂), 2.68, 2.91 (AB-System,

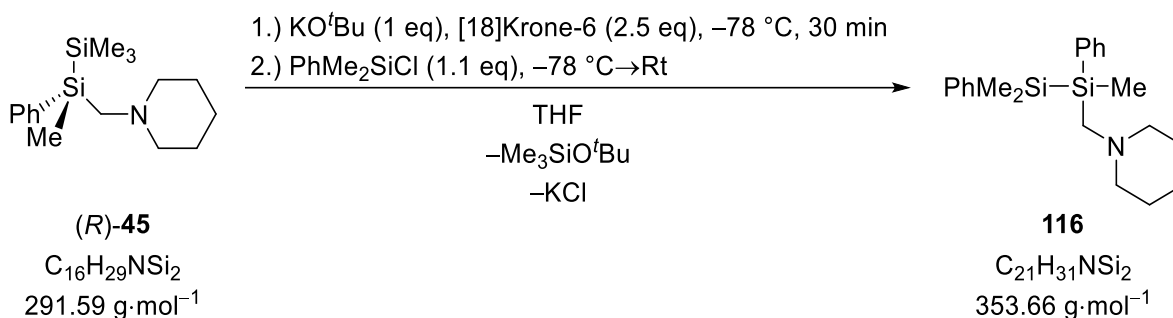
$^2J_{AB} = 15.0$ Hz, 2H, SiCH₂N), 3.09–3.11, 3.28–3.30 (je 1H, NCH₂CH₂), 5.02 (s, 1H, PhCHOH), 7.22–7.40 (10H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl₃) $\delta = -7.2$ (1C, SiCH₃CH₂N), -2.4 [3C, Si(CH₃)₃], 21.4 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 22.5, 22.6 (2C, NCH₂CH₂), 46.3 (1C, SiCH₂N), 55.2, 57.4 (je 1C, NCH₂CH₂), 73.2 (1C, CHOH), 126.6 (2C, C_{meta}: PhCHOH), 127.9 (1C, C_{para}: PhCHOH), 128.3 (2C, C_{ortho}: PhCHOH), 128.5 (2C, C_{meta}: SiPh), 129.6 (1C, C_{para}: SiPh), 133.8 (2C, C_{ortho}: SiPh), 134.7 (1C, C_{ipso}: SiPh), 139.6 (1C, C_{ipso}: PhCHOH), 176.8 (1C, PhCHOHCOO) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CDCl₃) $\delta = -24.6$ (1Si, SiCH₂), -18.4 [1Si, Si(CH₃)₃] ppm.

7.2.19 Einfluss von Kronenethern auf die konfigurative Stabilität von Kaliumsilanid

97



Zu einer Lösung von Disilan (*rac*)-**45** (0.29 g, 1.00 mmol, 1.00 eq) und [18]Krone-6 (0.67 g, 2.54 mmol, 2.54 eq) in THF (4 ml) wurde bei -78 °C eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1.00 ml, 1.00 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 20 min gerührt. Nach Zugabe von PhMe₂SiCl (0.19 ml, 1.15 mmol, 1.15 eq) wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Laufmittel (Et₂O:Pentan 10:90 + 5% Et₃N) aufgenommen. Säulenchromatographie ergab das Rohprodukt als trübes Öl, welches mittels Kugelrohrdestillation ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar, 155 °C) weiter aufgereinigt wurde. So konnte das gewünschte Disilan **116** (0.32 g, 0.90 mmol, 90%) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C₆D₆) $\delta = 0.42$ (s, 3H, PhMe₂SiSiCH₃), 0.44 [s, 6H, Si(CH₃)₂Ph], 1.23–1.26 (m, 2H, SiCH₂), 1.42–1.46 (m, 4H, SiCH₂NCH₂), 2.20–2.34 (m, 6H, NCH₂CH₂), 7.14–7.23 (m, 6H, H_{arom}), 7.51–7.52 (m, 4H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C₆D₆) $\delta = -4.6$ (1C, PhMe₂SiSiCH₃), -2.9 (1C, SiCH₃CH₃Ph), -2.7 (1C, SiCH₃CH₃Ph), 24.6 (1C, SiCH₂N), 27.0 (2C, SiCH₂NCH₂CH₂), 49.9 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 59.2 (2C, NCH₂), 128.4 (2C, C_{meta}), 128.7 (2C,

C_{meta}), 129.2 (1C, C_{para}), 129.2 (1C, C_{para}), 134.9 (2C, C_{ortho}), 135.0 (2C, C_{ortho}), 138.8 (1C, C_{ipso}), 139.6 (1C, C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, C_6D_6) $\delta = -23.4$ (1Si), -21.6 (1Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–300 °C (7.5 min)], (70 eV, $t_R = 17.5$ min):
 m/z (%) = 353 (1) [(M)⁺], 338 (1) [(M–CH₃)⁺], 218 (46) [(M–SiMe₂Ph)⁺],
 135 (32) [(PhMe₂Si)⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀NCH₂)⁺].

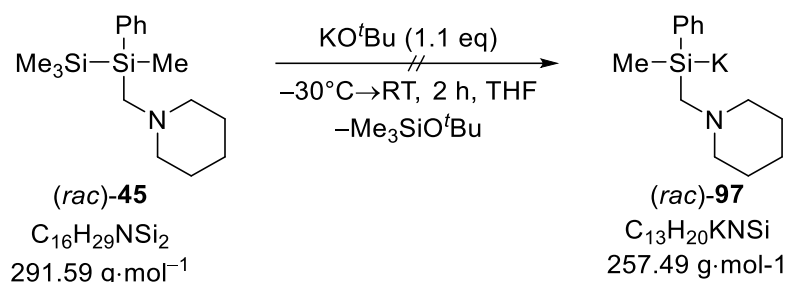
NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von 116:

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt **116** (22.8 mg, 0.06 mmol, 1 eq) in CDCl₃ (0.7 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (37.5 mg, 0.25 mmol, 4.17 eq) in die entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 52:48.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.29$ [s, 6H, Si(CH₃)₂Ph, D1], 0.30, 0.30 [s, 6H, Si(CH₃)₂Ph, D2], 0.38 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D1), 0.41 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D2), 0.95–0.97 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 1.24–1.53 (m, 10H, NCH₂CH₂CH₂), 2.07–2.24 (m, 4H, NCH₂CH₂), 2.57–2.88 (m, 4H, SiCH₂N), 3.01, 3.18 (je 2H, NCH₂CH₂), 5.02 (s, 2H, PhCHOH), 7.22–7.40 (m, 30H, H_{arom}) ppm.

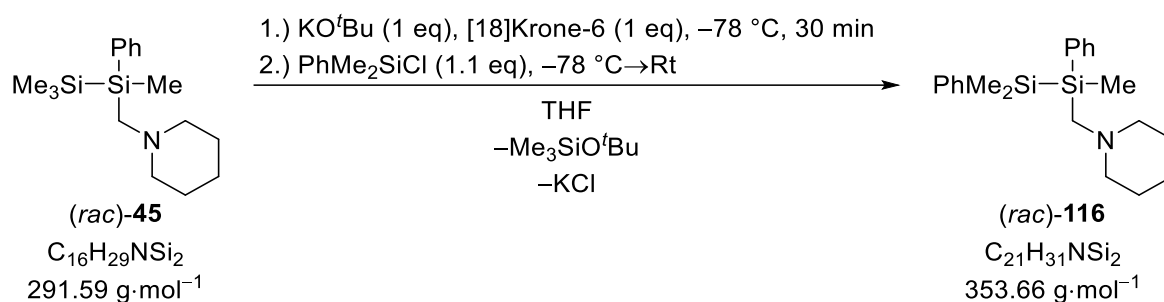
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl₃) $\delta = -7.1$ (1C, SiCH₃CH₂N, D1), -7.1 (1C, SiCH₃CH₂N, D2), -4.4 (1C, SiCH₃CH₃Ph, D1), -4.4 (1C, SiCH₃CH₃Ph, D2), -4.1 (1C, SiCH₃CH₃Ph, D1), -4.1 (1C, SiCH₃CH₃Ph, D2), 21.3 (2C, NCH₂CH₂CH₂), 22.5 (4C, NCH₂CH₂), 46.2 (2C, SiCH₂N), 55.3, 57.3 (je 2C, NCH₂CH₂), 73.3 (2C, PhCHOH), 126.6 (2C, C_{meta} : PhCHOH), 127.8 (1C, C_{para} : PhCHOH), 128.0 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 128.2 (2C, C_{ortho} : PhCHOH), 128.3 (C_{arom}), 129.1 (C_{arom}), 129.2 (C_{arom}), 129.6 (C_{arom}), 133.8 (C_{arom}), 133.9 (C_{arom}), 136.5 (C_{arom}), 139.7 (1C, C_{ipso} : PhCHOH), 176.7 (1C, PhCHOHCOO) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CDCl₃) $\delta = -25.2$ (1Si, *S*PhMe₂), -21.8 (1Si, *S*CH₂N, D1), -21.7 (1Si, *S*CH₂N, D2) ppm.

7.2.20 Spaltungsversuch des Disilans (*rac*)-45 mit KO^tBu

Zu einer Lösung von (*rac*)-45 (0.20 g, 0.69 mmol, 1.00 eq) in THF (2 ml) wurde bei -30°C eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 0.80 ml, 0.80 mmol, 1.16 eq) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgetaut. Es konnte keine Farbveränderung der Reaktionslösung während dieser Zeit beobachtet werden, was eine Bildung des Kaliumsilanids (*rac*)-97 ausschließt. Auch nach Zugabe von Me₃SnCl (0.15 g, 0.75 mmol, 1.09 eq) konnten mittels GC/EI-MS keine Spaltungsprodukte, sondern lediglich das Eduktisilan (*rac*)-45 nachgewiesen werden.

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–300 °C (7.5 min)], (70 eV, $t_R = 13.0$ min):
 m/z (%) = 291 (2) [(M)⁺], 276 (4) [(M–CH₃)⁺], 218 (52) [(M–SiMe₃)⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀NCH₂)⁺], 73 (6) [(Me₃Si)⁺].

7.2.21 Spaltung des Disilans (*rac*)-45 mit KO^tBu

Zu einer Lösung von Disilan (*rac*)-45 (0.29 g, 0.99 mmol, 1.00 eq) und [18]Krone-6 (0.27 g, 1.02 mmol, 1.03 eq) in THF (4 ml) wurde bei -78°C eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1.00 ml, 1.00 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 20 min gerührt. Nach Zugabe von PhMe₂SiCl (0.19 ml, 1.15 mmol, 1.16 eq) wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Laufmittel (Et₂O:Pentan 10:90 + 5% Et₃N) aufgenommen. Säulenchromatographie ergab das Rohprodukt als trübes Öl, welches mittels Kugelrohrdestillation ($7.6 \cdot 10^{-6}$ mbar, 155°C) weiter aufgereinigt wurde. So konnte das gewünschte Disilan (*rac*)-116 (0.32 g, 0.90 mmol, 91%) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.42$ (s, 3H, $\text{PhMe}_2\text{SiSiCH}_3$), 0.44 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], $1.23\text{--}1.26$ (m, 2H, SiCH_2), $1.41\text{--}1.47$ (m, 4H, $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2$), $2.19\text{--}2.40$ (m, 6H, NCH_2CH_2), $7.17\text{--}7.23$ (m, 6H, H_{arom}), $7.50\text{--}7.53$ (m, 4H, H_{arom}) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(101 MHz, C_6D_6) $\delta = -4.6$ (1C, $\text{PhMe}_2\text{SiSiCH}_3$), -2.9 (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_3\text{Ph}$), -2.7 (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_3\text{Ph}$), 24.6 (1C, SiCH_2N), 27.0 (2C, $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 49.9 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 59.2 (2C, NCH_2), 128.4 (2C, C_{meta}), 128.5 (2C, C_{meta}), 129.2 (1C, C_{para}), 129.2 (1C, C_{para}), 134.9 (2C, C_{ortho}), 135.0 (2C, C_{ortho}), 138.8 (1C, C_{ipso}), 139.6 (1C, C_{ipso}) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(80 MHz, C_6D_6) $\delta = -23.4$ (1Si), -21.6 (1Si) ppm.
GC/EI-MS	[$80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min)– $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $300\text{ }^\circ\text{C}$ (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 17.6$ min): m/z (%) = 353 (1) [(M) $^+$], 338 (1) [(M–CH $_3$) $^+$], 218 (61) [(M–SiMe $_2$ Ph) $^+$], 135 (12) [(PhMe $_2$ Si) $^+$], 98 (100) [(C $_5$ H $_{10}$ NCH $_2$) $^+$].
CHN	berechnet (%) C: 71.32 H: 8.84 N: 3.96 gemessen (%) C: 70.00 H: 8.75 N: 3.80

NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von (*rac*)-**116**:

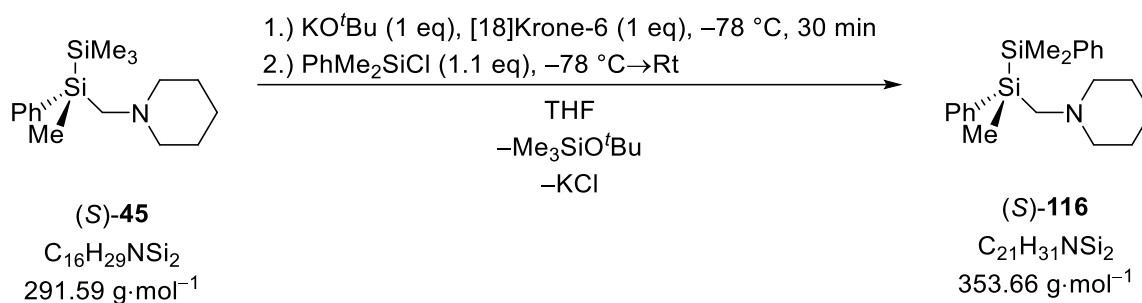
Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*rac*)-**116** (22.8 mg, 0.06 mmol, 1.00 eq) in CDCl_3 (0.70 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (37.5 mg, 0.25 mmol, 4.17 eq) in die entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 50:50.

$^1\text{H-NMR}$	(600 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.28$ [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$, D1], 0.29 , 0.30 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$, D2], 0.38 (s, 3H, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$, D1), 0.42 (s, 3H, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$, D2), $0.95\text{--}0.97$ (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.31\text{--}1.55$ (m, 10H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $2.07\text{--}2.22$ (m, 4H, NCH_2CH_2), $2.57\text{--}2.87$ (m, 4H, SiCH_2N), 3.01 , 3.19 (je 2H, NCH_2CH_2), 4.99 (s, 2H, PhCHOH), $7.12\text{--}7.39$ (m, 30 H, H_{arom}) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(151 MHz, CDCl_3) $\delta = -7.0$ (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$, D1), -7.0 (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{N}$, D2), -4.4 (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_3\text{Ph}$, D1), -4.4 (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_3\text{Ph}$, D2), -4.1 (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_3\text{Ph}$, D1), -4.1 (1C, $\text{SiCH}_3\text{CH}_3\text{Ph}$, D2), 21.3 (2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.5 (4C, NCH_2CH_2), 46.2 (2C, SiCH_2N), 55.20 , 57.3 (je 2C, NCH_2CH_2), 73.4 (2C, PhCHOH), 126.6 (2C, C_{meta} : PhCHOH), 127.7 (1C, C_{para} : PhCHOH), 128.0 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 128.2 (2C, C_{ortho} : PhCHOH), 128.4 (C_{arom}), 129.1 (C_{arom}), 129.2 (C_{arom}), 129.6 (C_{arom}), 133.8 (C_{arom}), 133.9

(C_{arom}), 136.5 (C_{arom}), 140.0 (1C, C_{ipso} : PhCHOH), 176.8 (1C, PhCHOHCOO) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CDCl_3) $\delta = -25.2$ (1Si, S/PhMe₂), -21.7 (1Si, S/CH₂N, D1), -21.7 (1Si, S/CH₂N, D2) ppm.

7.2.22 Spaltung des Disilans (S)-45 mit KO^tBu



Zu einer Lösung von Disilan (S)-45 (0.29 g, 0.99 mmol, 1.00 eq) und [18]Krone-6 (0.28 g, 1.06 mmol, 1.07 eq) in THF (4 ml) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1.00 ml, 1.00 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 20 min gerührt. Nach Zugabe von PhMe₂SiCl (0.19 ml, 1.15 mmol, 1.16 eq) wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Laufmittel (Et₂O:Pentan 10:90 + 5% Et₃N) aufgenommen. Säulenchromatographie ergab das Rohprodukt als trübes Öl, welches mittels Kugelrohrdestillation ($6.3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $155\text{ }^\circ\text{C}$) weiter aufgereinigt wurde. So konnte das gewünschte Disilan (S)-116 (0.30 g, 0.85 mmol, 86%) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.42$ (s, 3H, PhMe₂SiSiCH₃), 0.44 [s, 6H, Si(CH₃)₂Ph], $1.23\text{--}1.26$ (m, 2H, SiCH₂), $1.41\text{--}1.47$ (m, 4H, SiCH₂NCH₂), $2.19\text{--}2.35$ (m, 6H, NCH₂CH₂), $7.17\text{--}7.23$ (m, 6H, H_{arom}), $7.50\text{--}7.53$ (m, 4H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) $\delta = -4.6$ (1C, PhMe₂SiSiCH₃), -2.9 (1C, SiCH₃CH₃Ph), -2.7 (1C, SiCH₃CH₃Ph), 24.6 (1C, SiCH₂N), 27.0 (2C, SiCH₂NCH₂CH₂), 49.9 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 59.2 (2C, NCH₂), 128.4 (2C, C_{meta}), 128.4 (2C, C_{meta}), 129.2 (1C, C_{para}), 129.2 (1C, C_{para}), 134.9 (2C, C_{ortho}), 135.0 (2C, C_{ortho}), 138.8 (1C, C_{ipso}), 139.6 (1C, C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) $\delta = -23.4$ (1Si), -21.6 (1Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–300 °C (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 17.7$ min): m/z (%) = 353 (2) [(M)⁺], 338 (1) [(M–CH₃)⁺], 218 (100) [(M–SiMe₂Ph)⁺], 135 (26) [(PhMe₂Si)⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀NCH₂)⁺].

NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von (*S*)-**116**:

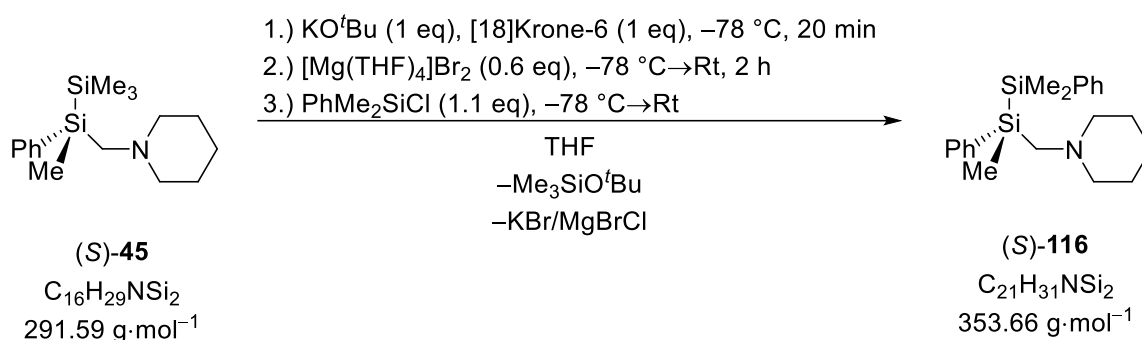
Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*S*)-**116** (19.0 mg, 0.07 mmol, 1.00 eq) in CDCl₃ (0.70 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (29.0 mg, 0.19 mmol, 2.71 eq) in die entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 97:3.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 0.28 [s, 6H, Si(CH₃)₂Ph], 0.38 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D2), 0.42 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D1), 0.93–0.99 (m, 1H, NCH₂CH₂CH₂), 1.23–1.55 (m, 10H, NCH₂CH₂CH₂), 2.07–2.24 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.57–2.87 (m, 2H, SiCH₂N), 3.00–3.02, 3.18–3.20 (m, je 1H, NCH₂CH₂), 5.02 (s, 1H, PhCHOH), 7.22–7.39 (m, 15H, *H*_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = -7.0 (1C, SiCH₃CH₂N), -4.4 (1C, SiCH₃CH₃Ph), -4.1 (1C, SiCH₃CH₃Ph), 21.3 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 22.5, 22.5 (2C, NCH₂CH₂), 46.2 (1C, SiCH₂N), 55.3, 57.4 (je 1C, NCH₂CH₂), 73.2 (1C, PhCHOH), 126.6 (2C, *C*_{meta}: PhCHOH), 127.7 (1C, *C*_{para}: PhCHOH), 128.0 (*C*_{arom}), 128.2 (2C, *C*_{ortho}: PhCHOH), 128.3 (*C*_{arom}), 129.1 (*C*_{arom}), 129.6 (*C*_{arom}), 133.8 (*C*_{arom}), 133.9 (*C*_{arom}), 134.1 (*C*_{arom}), 136.5 (*C*_{arom}), 140.0 (1C, *C*_{ipso}: PhCHOH), 176.8 (1C, PhCHOHCOO) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119 MHz, CDCl₃) δ = -25.2 (1Si, *S*PhMe₂), -21.9 (1Si, *S*CH₂N, D2), -21.7 (1Si, *S*CH₂N, D1) ppm.

7.2.23 Salzmetathese des enantiomerenangereicherten Kaliumsilanids (*S*)-**45** mit [Mg(THF)₄]Br₂



Zu einer Lösung von Disilan (*S*)-**45** (0.29 g, 0.99 mmol, 1 eq) und [18]Krone-6 (0.27 g, 1.02 mmol, 1.03 eq) in THF (4 ml) wurde bei -78 °C eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1.00 ml, 1.00 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 20 min gerührt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur eine Lösung von [Mg(THF)₄]Br₂ (0.30 g, 0.63 mmol, 0.64 eq) in THF (4 ml) zugegeben und auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 2 h bei Raumtemperatur wurde erneut auf -78 °C gekühlt und PhMe₂SiCl (0.19 ml, 1.15 mmol, 1.16 eq) zugegeben. Die

Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Laufmittel (Et₂O:Pentan 10:90 + 5% Et₃N) aufgenommen. Säulenchromatographie ergab das Rohprodukt als trübes Öl, welches mittels Kugelrohrdestillation (5.4·10⁻⁶ mbar, 155 °C) weiter aufgereinigt wurde. So konnte das gewünschte Disilan (*S*)-**116** (0.25 g, 0.71 mmol, 72%) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den oben angegebenen (vgl. Kap. 7.2.22).

GC/EI-MS [80 °C (1 min)–10 °C·min⁻¹–300 °C (7.5 min)], (70 eV, *t_R* = 17.6 min):
m/z (%) = 353 (2) [(M)⁺], 338 (1) [(M–CH₃)⁺], 218 (99) [(M–SiMe₂Ph)⁺],
 135 (19) [(PhMe₂Si)⁺], 98 (100) [(C₅H₁₀NCH₂)⁺].

NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von (*S*)-**116**:

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*S*)-**116** (22.9 mg, 0.06 mmol, 1.00 eq) in CDCl₃ (0.70 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (29.8 mg, 0.20 mmol, 3.33 eq) in die entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 97:3.

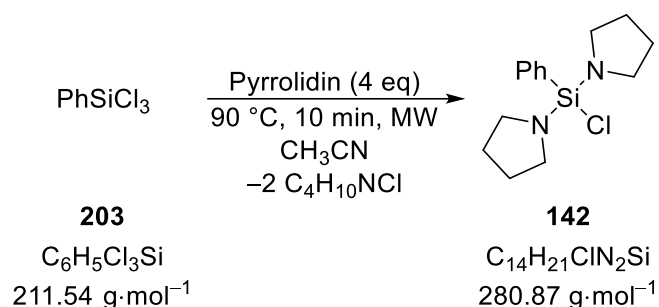
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 0.28 [s, 6H, Si(CH₃)₂Ph], 0.39 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D2), 0.42 (s, 3H, SiCH₃CH₂N, D1), 0.93–0.99 (m, 1H, NCH₂CH₂CH₂), 1.23–1.55 (m, 10H, NCH₂CH₂CH₂), 2.07–2.24 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.59, 2.86 (AB-System, ²J_{AB} = 15.0 Hz, 2H, SiCH₂N), 3.00–3.02, 3.18–3.20 (m, je 1H, NCH₂CH₂), 5.00 (s, 1H, PhCHOH), 7.22–7.39 (m, 15H, *H*_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = –7.0 (1C, SiCH₃CH₂N), –4.4 (1C, SiCH₃CH₃Ph), –4.1 (1C, SiCH₃CH₃Ph), 21.3 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 22.5, 22.5 (2C, NCH₂CH₂), 46.2 (1C, SiCH₂N), 55.3, 57.3 (je 1C, NCH₂CH₂), 73.3 (1C, PhCHOH), 126.6 (2C, *C*_{meta}: PhCHOH), 127.8 (1C, *C*_{para}: PhCHOH), 128.0 (*C*_{arom}), 128.2 (2C, *C*_{ortho}: PhCHOH), 128.3 (*C*_{arom}), 129.1 (*C*_{arom}), 129.7 (*C*_{arom}), 133.8 (*C*_{arom}), 133.9 (*C*_{arom}), 134.1 (*C*_{arom}), 136.5 (*C*_{arom}), 139.7 (1C, *C*_{ipso}: PhCHOH), 176.8 (1C, PhCHOHCOO) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119 MHz, CDCl₃) δ = –25.2 (1Si, *S*PhMe₂), –21.7 (1Si, *S*CH₂N) ppm.

7.3 Synthese der aminofunktionalisierten Chlor- und Lithiosilane

7.3.1 Chlorphenylbis(pyrrolidino)silan (142)



In einem 35 ml Mikrowellengefäß wurde zu einer Lösung von Phenyltrichlorsilan (**203**) (4.98 g, 23.5 mmol, 1.00 eq) in Acetonitril (5 ml) Pyrrolidin (6.72 g, 94.5 mmol, 4.02 eq) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 min auf 90 °C mit Mikrowellenstrahlung erhitzt (dynamische Heizleistung). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar, 175 °C) des Rückstands lieferte das Chlorsilan **142** (5.22 g, 18.6 mmol, 79%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆) δ = 1.47–1.56 (m, 8H, SiNCH₂CH₂), 3.00–3.09 (m, 8H, SiNCH₂), 7.21–7.27 (m, 3H, *H*_{meta,para}), 7.82–7.84 (m, 2H, *H*_{ortho}) ppm.

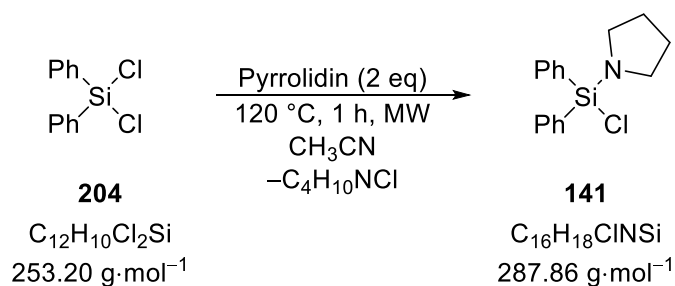
{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = 27.3 (4C, SiNCH₂CH₂), 47.5 (4C, SiNCH₂), 128.6 (2C, *C*_{meta}), 130.8 (1C, *C*_{para}), 135.3 (2C, *C*_{ortho}), 135.4 (1C, *C*_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ = –23.3 (1Si, *S*) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 10 °C·min⁻¹ – 250 °C (5.5 min)], (70 eV, *t*_R = 14.1 min): *m/z* (%) = 280 (59) [(M)⁺], 252 (22) [(M–C₂H₄)⁺], 209 (100) [(M–NC₄H₈–H)⁺], 70 (50) [(C₄H₈N)⁺].

CHN	berechnet (%)	C: 59.87	H: 7.54	N: 9.97
	gemessen (%)	C: 59.70	H: 7.70	N: 9.95

7.3.2 Chlordiphenylpyrrolidinosilan (141)



In einem 35 ml Mikrowellengefäß wurde zu einer Lösung von Dichlordiphenylsilan **204** (5.06 g, 20.0 mmol, 1.00 eq) in Acetonitril (5 ml) Pyrrolidin (2.81 g, 39.5 mmol, 1.98 eq) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h auf 120 °C mit Mikrowellenstrahlung erhitzt (dynamische Heizleistung). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in ⁿPentan aufgenommen. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation (2·10⁻¹ mbar, 200 °C) des Rückstands lieferte das Chlorsilan **141** (4.62 g, 16.0 mmol, 80%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 1.42–1.51 (m, 4H, SiNCH₂CH₂), 2.94–2.97 (m, 4H, SiNCH₂), 7.16–7.18 (m, 6H, *H*_{meta,para}), 7.83–7.87 (m, 4H, *H*_{ortho}) ppm.

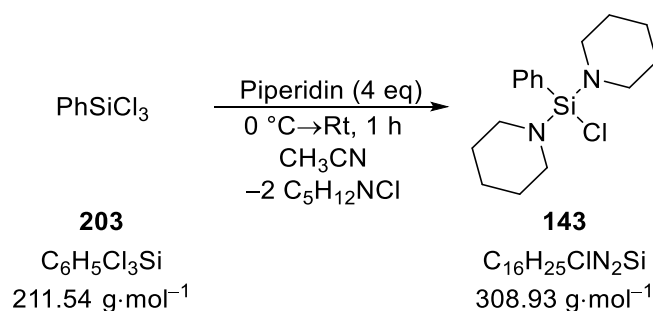
{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = 27.3 (2C, SiNCH₂CH₂), 47.9 (2C, SiNCH₂), 128.7 (4C, *C*_{meta}), 131.1 (2C, *C*_{para}), 134.5 (2C, *C*_{ipso}), 135.6 (4C, *C*_{ortho}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ = -9.71 (1Si, *S*) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 10 °C·min⁻¹ – 250 °C (5.5 min)], (70 eV, *t*_R = 15.5 min): *m/z* (%) = 286 (100) [(M-H)⁺], 258 (9) [(M-C₂H₄-H)⁺], 217 (57) [(M-NC₄H₈)⁺], 181 (19) [(M-Cl-NC₄H₈-H)⁺].

CHN	berechnet (%)	C: 66.76	H: 6.30	N: 4.87
	gemessen (%)	C: 66.70	H: 6.40	N: 4.80

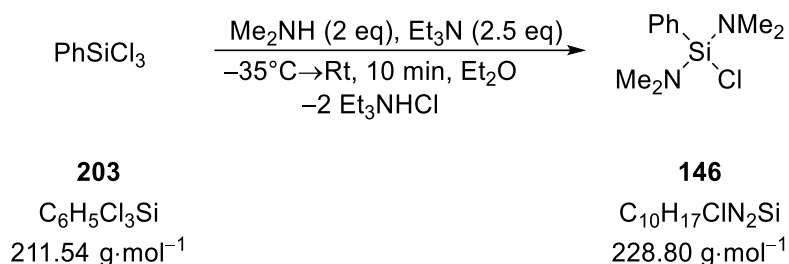
7.3.3 Chlorphenylbis(piperidino)silan (**143**)



Zu einer Lösung von Phenyltrichlorsilan (**203**) (5.04g, 23.8 mmol, 1.00 eq) in Acetonitril (5 ml) wurde bei 0 °C Piperidin (8.08 g, 94.9 mmol, 3.99 eq) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und für eine Stunde weiter gerührt. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt, das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation (2·10⁻¹ mbar, 180 °C) aufgereinigt. So konnte das gewünschte Chlorsilan **143** (4.90 g, 15.9 mmol, 67%) als gelbliche Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR	(400 MHz, C ₆ D ₆) δ = 1.31–1.36 (m, 8H, SiNCH ₂ CH ₂), 1.40–1.46 (m, 4H, SiNCH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.89–2.99 (m, 8H, SiNCH ₂), 7.20–7.25 (m, 3H, <i>H</i> _{meta,para}), 7.81–7.84 (m, 2H, <i>H</i> _{ortho}) ppm.			
{¹H}¹³C-NMR	(101 MHz, C ₆ D ₆) δ = 26.0 (2C, SiNCH ₂ CH ₂ CH ₂), 27.8 (4C, SiNCH ₂ CH ₂), 46.7 (4C, SiNCH ₂), 128.6 (2C, <i>C</i> _{meta}), 130.9 (1C, <i>C</i> _{para}), 135.0 (1C, <i>C</i> _{ipso}), 135.5 (2C, <i>C</i> _{ortho}) ppm.			
{¹H}²⁹Si-NMR	(80 MHz, CDCl ₃) δ = –21.6 (1Si, <i>Si</i>) ppm.			
GC/EI-MS	[80 °C (1 min) – 10 °C·min ⁻¹ – 250 °C (5.5 min)], (70 eV, <i>t</i> _R = 15.5 min): <i>m/z</i> (%) = 308 (40) [(M) ⁺], 223 (91) [(M–NC ₅ H ₁₀ –H) ⁺], 141 (58) [(PhH ₂ SiCl) ⁺], 84 (100) [(NC ₅ H ₁₀) ⁺].			
CHN	berechnet (%)	C: 62.21	H: 8.16	N: 9.07
	gemessen (%)	C: 62.10	H: 8.10	N: 9.05

7.3.4 Bis(dimethylamino)chlorophenylsilan (146)

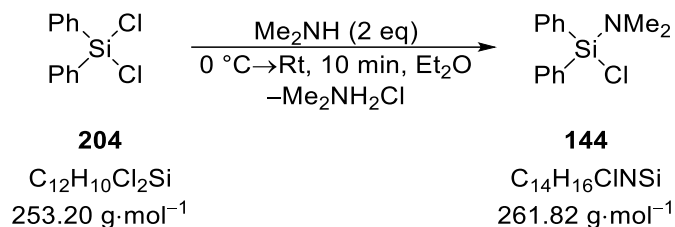


Die Synthese von Chlorsilan **146** erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von WASHBURN und PETERSON.^[118] Zu einer Lösung von Phenyltrichlorsilan (**203**) (7.60 ml, 47.4 mmol, 1.00 eq) und Et₃N (16.0 ml, 115 mmol, 2.43 eq) in Et₂O (150 ml) wurde bei –35 °C vorsichtig eine Lösung von Me₂NH (2M in THF, 47.0 ml, 94.0 mmol, 1.98 eq) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und für weitere 10 min gerührt. Die während der Reaktion ausgefallenen Feststoffe wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation (2·10⁻¹ mbar, 110 °C) des Rückstands lieferte das gewünschte Chlorsilan **146** (7.77 g, 34.0 mmol, 72%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR	(400 MHz, C ₆ D ₆) δ = 2.44 (s, 12H, SiNCH ₃), 7.19–7.21 (m, 3H, <i>H</i> _{meta,para}), 7.72–7.74 (m, 2H, <i>H</i> _{ortho}) ppm.
{¹H}¹³C-NMR	(101 MHz, C ₆ D ₆) δ = 37.8 (4C, SiNCH ₃), 128.6 (2C, <i>C</i> _{meta}), 131.0 (1C, <i>C</i> _{para}), 134.4 (1C, <i>C</i> _{ipso}), 135.5 (2C, <i>C</i> _{ortho}) ppm.
{¹H}²⁹Si-NMR	(80 MHz, C ₆ D ₆) δ = –17.2 (1Si, <i>Si</i>) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 10 °C·min⁻¹ – 250 °C (5.5 min)], (70 eV, t_R = 8.2 min):
 m/z (%) = 228 (100) [(M)⁺], 213 (11) [(M-CH₃)⁺], 184 (86) [(M-NMe₂)⁺],
 170 (33) [(M-NMe₂-Me+H)⁺], 141(85) [(PhH₂SiCl)⁺].

7.3.5 (Dimethylamino)chlorodiphenylsilan (144)



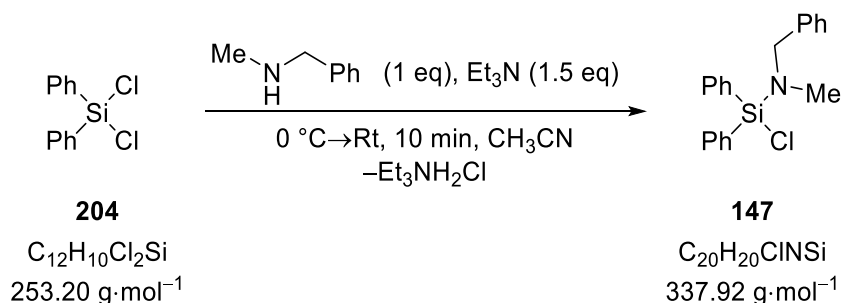
Die Synthese von Chlorsilan **144** erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von WASHBURNE und PETERSON.^[118] Zu einer Lösung von Dichlordiphenylsilan (**204**) (5.03 g, 19.9 mmol, 1.00 eq) in Et₂O (100 ml) wurde bei 0 °C vorsichtig eine Lösung von Me₂NH (2M in THF, 19.8 ml, 39.6 mmol, 1.99 eq) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und für 10 min weiter gerührt. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation (2·10⁻¹ mbar, 175 °C) des Rückstands lieferte das gewünschte Chlorsilan **144** (4.16 g, 15.9 mmol, 80%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 2.42 (s, 6H, SiNCH₃), 7.14–7.17 (m, 6H, $H_{\text{meta,para}}$), 7.80–7.84 (m, 4H, H_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = 38.3 (2C, SiNCH₃), 128.8 (4C, C_{meta}), 131.1 (2C, C_{para}), 133.9 (2C, C_{ipso}), 135.7 (4C, C_{ortho}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = -5.4 (1Si, S_i) ppm.

7.3.6 Chlordiphenyl(methylbenzylamino)silan (147)



Zu einer Lösung von Dichlordiphenylsilan (**204**) (5.01 g, 19.8 mmol, 1.00 eq) und Et₃N (4.20 ml, 30.1 mmol, 1.52 eq) in CH₃CN (20 ml) wurde bei 0 °C vorsichtig *N*-Methylbenzylamin (2.41 g, 19.9 mmol, 1.00 eq) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe

wurde die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und für weitere 10 min gerührt. Die während der Reaktion ausgefallenen Feststoffe wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar, 215 °C) des Rückstands lieferte das gewünschte Chlorsilan **147** (3.86 g, 11.4 mmol, 58%) als farblose Flüssigkeit.

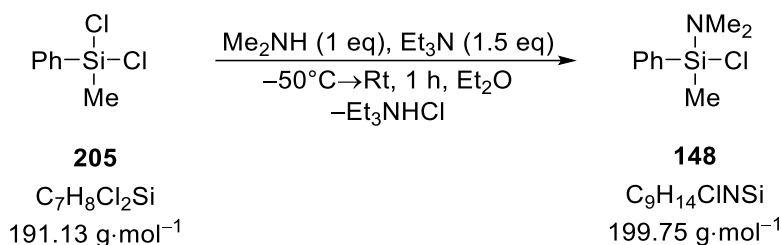
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 2.38$ (s, 3H, SiNCH_3), 3.92 (s, 2H, SiNCH_2), 7.11–7.21 (m, 11H, H_{arom}), 7.26–7.28 (m, 2H, H_{arom}), 7.87–7.91 (m, 4H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 34.7$ (1C, SiNCH_3), 54.6 (1C, SiNCH_2), 127.5 (C_{arom}), 128.3 (C_{arom}), 128.5 (C_{arom}), 128.8 (C_{arom}), 129.0 (C_{arom}), 133.8 (C_{arom}), 135.7 (C_{arom}), 140.2 (C_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) $\delta = -5.2$ (1Si, *S*) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 250 °C (5.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 18.7$ min): m/z (%) = 337 (30) [(M) $^+$], 322 (1) [(M–CH $_3$) $^+$], 260 (62) [(M–Ph) $^+$], 217 (100) [(M–NMeCH $_2$ Ph) $^+$], 120 (81) [(MeNCH $_2$ Ph) $^+$], 91 (99) [(PhCH $_2$) $^+$], 77 (22) [(Ph) $^+$].

7.3.7 Chlor(dimethylamino)methylphenylsilan (**148**)



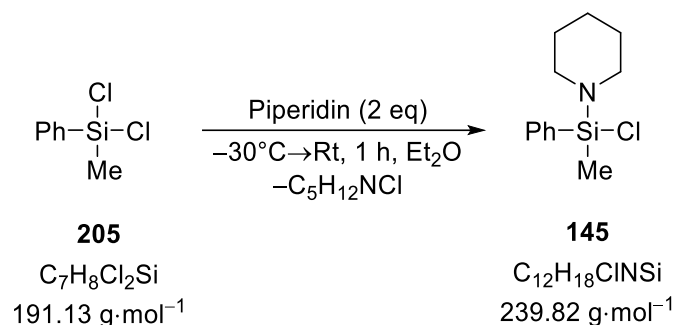
Zu einer Lösung von Dichlormethylphenylsilan (**205**) (6.80 ml, 41.8 mmol, 1.00 eq) und Et_3N (8.80 ml, 63.1 mmol, 1.51 eq) in Et_2O (150 ml) wurde bei -50 °C vorsichtig eine Lösung von Me_2NH (2M in THF, 20.0 ml, 40.0 mmol, 0.96 eq) zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h weiter gerührt. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar, 85 °C) des Rückstands lieferte das gewünschte Chlorsilan **148** (4.95 g, 24.8 mmol, 59%) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.45$ (s, 3H, SiCH_3), 2.31 (s, 6H, SiNCH_3), 7.15–7.17 (m, 3H, $H_{\text{meta,para}}$), 7.67–7.70 (m, 2H, H_{ortho}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.5$ (1C, SiCH_3), 37.8 (2C, SiNCH_3), 128.7 (2C, C_{meta}), 131.0 (1C, C_{para}), 134.9 (2C, C_{ortho}), 135.1 (1C, C_{ipso}) ppm.

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

7.3.8 Chlormethylphenylpiperidosilan (145)



Zu einer Lösung von Dichlormethylphenylsilan (**205**) (9.58 g, 50.1 mmol, 1.00 eq) in Et₂O (150 ml) wurde bei -30 °C vorsichtig Piperidin (8.54 g, 100 mmol, 2.00 eq) zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und für 1 h weiter gerührt. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation (2·10⁻¹ mbar, 130 °C) des Rückstands lieferte das gewünschte Chlorsilan **145** (6.32 g, 26.4 mmol, 53%) als leicht gelbe Flüssigkeit.

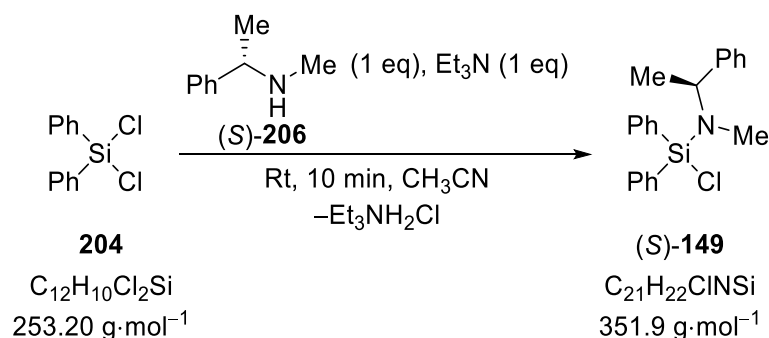
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 0.49 (s, 3H, SiCH₃), 1.27–1.32 (m, 4H, SiNCH₂CH₂), 1.36–1.41 (m, 2H, SiNCH₂CH₂CH₂), 2.79–2.81 (m, 4H, SiNCH₂), 7.18–7.21 (m, 3H, H_{meta,para}), 7.75–7.79 (m, 2H, H_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = 1.46 (1C, SiCH₃), 25.8 (1C, SiNCH₂CH₂CH₂), 27.8 (2C, SiNCH₂CH₂), 46.8 (2C, SiNCH₂), 128.7 (2C, C_{meta}), 130.9 (1C, C_{para}), 135.0 (2C, C_{ortho}), 135.4 (1C, C_{ipso}) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 0.8 (1Si, S) ppm.

CHN	berechnet (%)	C: 60.10	H: 7.57	N: 5.84
	gemessen (%)	C: 60.30	H: 7.80	N: 5.40

7.3.9 Chlorsilan (S)-149



Zu einer Lösung von Dichlordiphenylsilan (**204**) (5.01 g, 19.8 mmol, 1.00 eq) und Et₃N (4.13 ml, 29.6 mmol, 1.50 eq) in CH₃CN (20 ml) wurde bei 0 °C vorsichtig das Amin (*S*)-**206** (2.67 g, 19.8 mmol, 1.00 eq) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und eine Stunde weiter gerührt. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation (2·10⁻¹ mbar, 222 °C) des Rückstands lieferte das chirale Chlorsilan (*S*)-**149** (5.48 g, 15.6 mmol, 79%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 1.37 (d, 3H, ³J_{H,H} = 6.85 Hz, SiNCHCH₃), 2.29 (s, 3H, SiNCH₃), 4.52 (q, 1H, ³J_{H,H} = 6.85 Hz, SiNCH), 7.09–7.24 (m, 11H, H_{arom}), 7.33–7.35 (m, 2H, H_{arom}), 7.90–7.96 (m, 4H, H_{arom}) ppm.

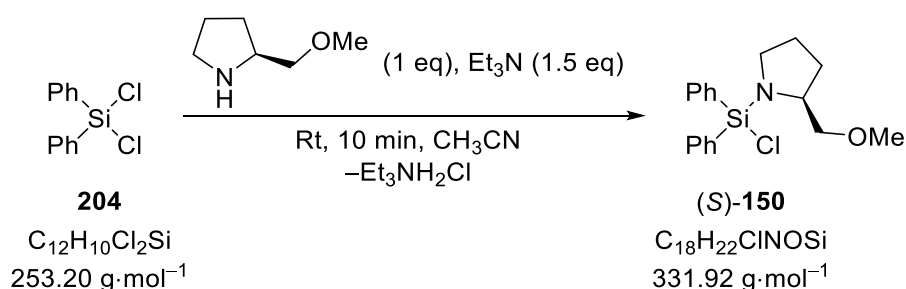
{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = 17.9 (1C, SiNCHCH₃), 28.3 (1C, SiNCH), 54.6 (1C, SiNCH₃), 127.3 (1C, C_{para}: NCHPh), 128.3 (2C, C_{meta}: NCHPh), 128.8, 128.9 (6C, C_{meta}: SiPh₂ & C_{ortho}: NCHPh), 131.2, 131.2 (2C, C_{para}: SiPh₂), 134.0, 134.1 (2C, C_{ipso}: SiPh₂), 135.7, 135.8 (4C, C_{ortho}: SiPh₂), 143.3 (1C, C_{ipso}: NCHPh) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = -6.0 ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 10 °C·min⁻¹ – 250 °C (5.5 min)], (70 eV, t_R = 19.3 min): m/z (%) = 351 (2) [(M)⁺], 336 (100) [(M-CH₃)⁺], 274 (14) [(M-Ph)⁺], 217 (81) [(M-H₃CNCHCH₃Ph)⁺], 134 (2) [(H₃CNCHCH₃Ph)⁺].

CHN	berechnet (%)	C: 71.67	H: 6.30	N: 3.98
	gemessen (%)	C: 71.75	H: 6.30	N: 4.00

7.3.10 Chlorsilan (*S*)-**150**



Zu einer Lösung von Dichlordiphenylsilan (**204**) (1.07 g, 4.23 mmol, 1.00 eq) und Et₃N (0.85 ml, 6.10 mmol, 1.44 eq) in CH₃CN (10 ml) wurde bei -35 °C vorsichtig (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin (0.47 g, 4.08 mmol, 0.96 eq) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und eine Stunde weiter gerührt. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel

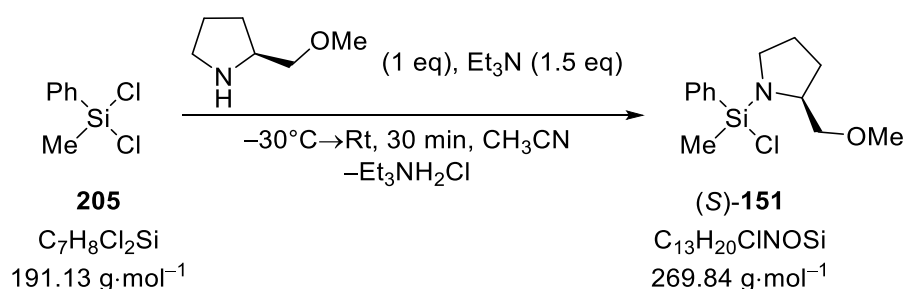
des Filtrats im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($3.4 \cdot 10^{-4}$ mbar, $190\text{ }^\circ\text{C}$) des Rückstands lieferte das chirale Chlorsilan (*S*)-**150** (0.94 g, 2.83 mmol, 69%) als farblose Flüssigkeit. Aufgrund der außerordentlich hohen Empfindlichkeit der Verbindung war eine vollständige Charakterisierung nicht möglich. Im Folgenden werden dennoch die NMR-spektroskopischen Daten angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.45\text{--}1.77$ (m, 4H, $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.88 (s, 3H OCH_3), 2.92–3.13 (m, 4H, SiNCH_2 & SiNCHCH_2), 3.68–3.74 (m, 1H, SiNCH) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 26.3$ (1C, $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 30.0 (1C, SiNCHCH_2), 48.0 (1C, $\text{SiNCHCH}_2\text{O}$), 58.5, 58.7 (je 1C, $\text{SiNCHCH}_2\text{OCH}_3$), 76.7 (1C, SiNCH_2), 128.6, 128.7 (4C, C_{meta}), 131.0, 131.1 (2C, C_{para}), 134.5, 134.7 (2C, C_{ipso}), 135.7, 135.8 (4C, C_{ortho}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) $\delta = -9.8$ ppm.

7.3.11 Chlorsilan (*S*)-**151**



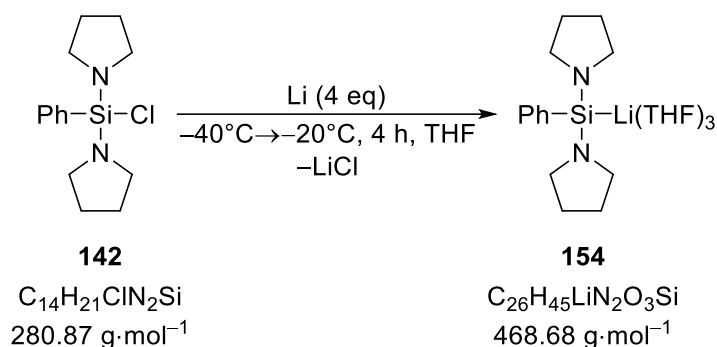
Zu einer Lösung von Dichlormethylphenylsilan (**205**) (1.05 g, 5.50 mmol, 1.00 eq) und Et_3N (1.10 ml, 7.90 mmol, 1.44 eq) in CH_3CN (15 ml) wurde bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ vorsichtig (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin (0.61 g, 5.30 mmol, 0.96 eq) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und eine Stunde weiter gerührt. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar, $150\text{ }^\circ\text{C}$) des Rückstands lieferte das chirale Chlorsilan (*S*)-**151** (0.98 g, 3.63 mmol, 66%) als farblose Flüssigkeit. Aufgrund der außerordentlich hohen Empfindlichkeit der Verbindung war eine vollständige Charakterisierung nicht möglich. Im Folgenden werden dennoch die NMR-spektroskopischen Daten angegeben. Die beiden möglichen Diastereomere wurden im Verhältnis *d.r.* = 57:43 gebildet und führen zu einem doppelten Signalsatz in den NMR-Spektren. Es werden sowohl die Verschiebungen für das Hauptmengendiastereomer 1 (*D1*) und das Mindermengendiastereomer 2 (*D2*) angegeben. Eine Aufklärung der Konfiguration am Siliciumzentrum erfolgte nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ = 0.66 (s, 3H, SiCH_3 , D1), 0.67 (s, 3H, SiCH_3 , D2), 1.38–1.73 (m, 4H, $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.80–3.10 (m, 4H, SiNCH_2 & $\text{SiNCHCH}_2\text{OMe}$), 3.02 (s, 3H, OCH_3 , D1), 3.03 (s, 3H, OCH_3 , D2), 7.17–7.25 (m, 3H, H_{arom}), 7.76–7.82 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) δ = 1.8 (1C, SiCH_3 , D2), 2.4 (1C, SiCH_3 , D1), 26.0 (1C, D2, $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 26.2 (1C, D1, $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 29.8 (1C, D2, SiNCHCH_2), 30.0 (1C, D1, SiNCHCH_2), 47.1 (1C, D2, $\text{SiNCHCH}_2\text{O}$), 47.4 (1C, D1, $\text{SiNCHCH}_2\text{O}$), 58.4 (1C, D1, $\text{SiNCHCH}_2\text{OCH}_3$), 58.6 (1C, D2, $\text{SiNCHCH}_2\text{OCH}_3$), 58.8 (1C, D2, $\text{SiNCHCH}_2\text{OCH}_3$), 58.9 (1C, D1, $\text{SiNCHCH}_2\text{OCH}_3$), 76.7 (1C, D2, SiNCH_2), 77.2 (1C, D1, SiNCH_2), 128.6 (2C, C_{meta}), 130.8 (1C, C_{para}), 134.8 (2C, C_{ortho} , D1), 134.9 (2C, C_{ortho} , D2), 136.2 (1C, C_{ipso} , D2), 136.5 (1C, C_{ipso} , D1) ppm.

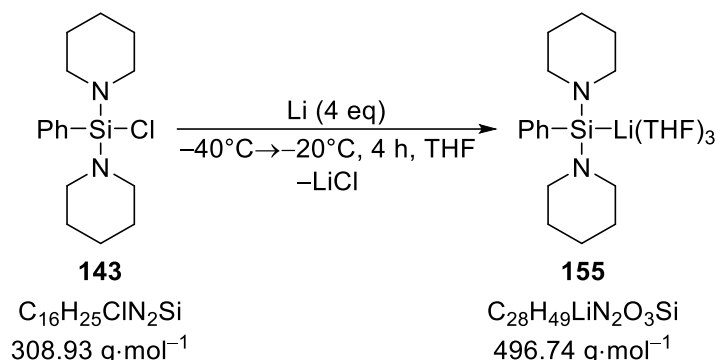
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) δ = -0.4 (1Si, Si , D2), 0.8 (1Si, Si , D1) ppm.

7.3.12 Lithiosilan 154



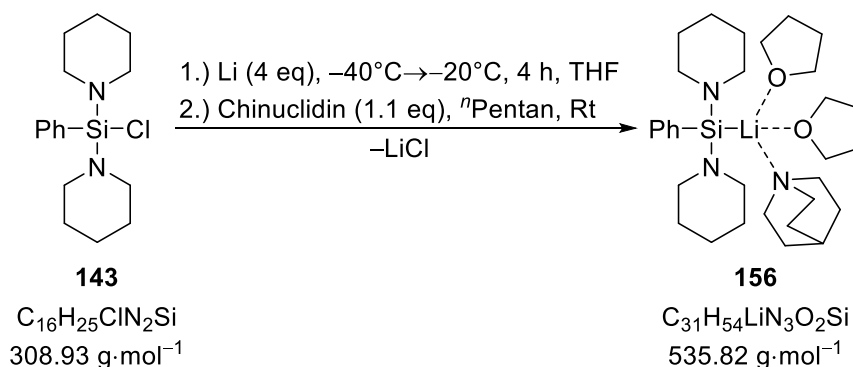
Zu einer Suspension von Lithium (0.06 g, 8.65 mmol, 4.75 eq) in THF (2 ml) wurde bei Raumtemperatur das aminofunktionalisierte Chlorsilan **142** (0.51 g, 1.82 mmol, 1.00 eq) gegeben. Nach 20 min wurde die Reaktion auf -40°C gekühlt und für 4 h gerührt. Dabei wurde maximal auf -20°C aufgetaut. Überschüssiges Lithium wurde entfernt und die Lösung bei -80°C gelagert. Das aminofunktionalisierte Lithiosilan **154** konnte so in einkristalliner Form als gelbe Blöcke erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.3.2.

7.3.13 Lithiosilan 155



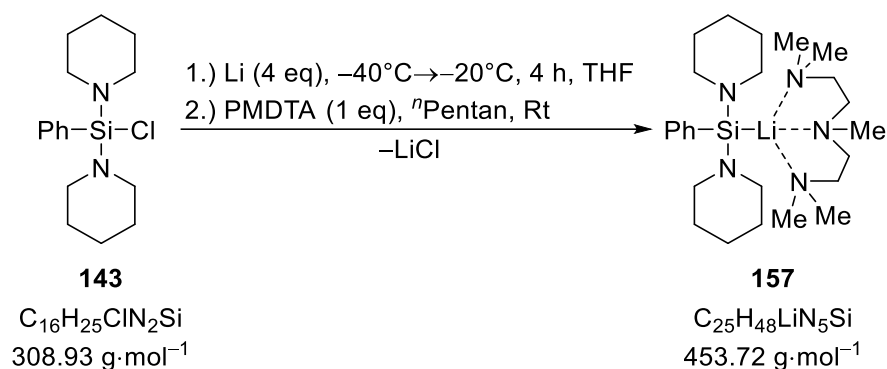
Zu einer Suspension von Lithium (0.06 g, 8.65 mmol, 5.34 eq) in THF (2 ml) wurde bei Raumtemperatur das aminofunktionalisierte Chlorsilan **143** (0.51 g, 1.62 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Reaktion wurde auf -40°C gekühlt und für 4 h gerührt. Dabei wurde maximal auf -20°C aufgetaut. Überschüssiges Lithium wurde entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung des Lithiosilans **155** durch dekantieren vom ausgefallenen LiCl getrennt. Lagerung der Lösung bei -80°C lieferte das aminofunktionalisierte Lithiosilan **155** in einkristalliner Form als farblose Plättchen erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.3.2.

7.3.14 Lithiosilan 156



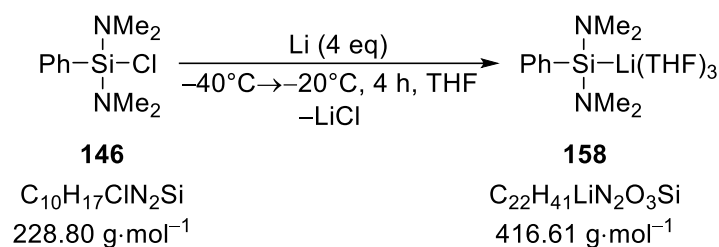
Zu einer Suspension von Lithium (0.05 g, 7.20 mmol, 4.44 eq) in THF (2 ml) wurde bei Raumtemperatur das aminofunktionalisierte Chlorsilan **143** (0.50 g, 1.62 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Reaktion wurde auf -40°C gekühlt und für 4 h gerührt ohne dabei -20°C zu überschreiten. Im Anschluss wurde das überschüssige Lithium entfernt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Ausgefallenes LiCl wurde durch dekantieren abgetrennt. Nach Zugabe von Chinuclidin (0.20 g, 1.80 mmol, 1.11 eq) wurde die erhaltene Lösung bei -80°C gelagert. Das aminofunktionalisierte Lithiosilan **156** konnte so in einkristalliner Form als farblose Blöcke erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.3.2.

7.3.15 Lithiosilan 157



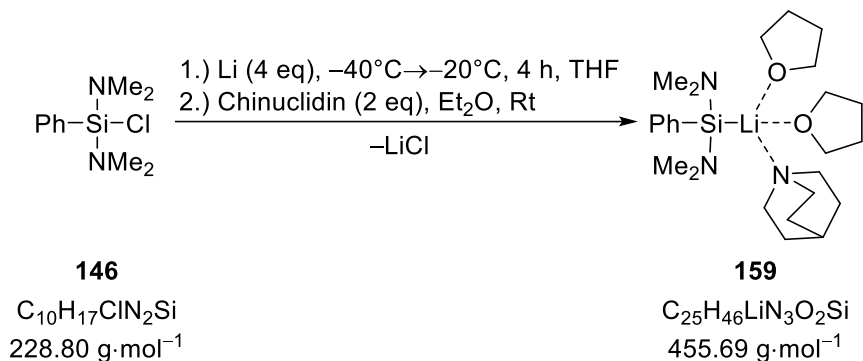
Zu einer Suspension von Lithium (0.14 g, 20.2 mmol, 4.16 eq) in THF (9 ml) wurde bei Raumtemperatur das aminofunktionalisierte Chlorsilan **143** (1.50 g, 4.86 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Reaktion wurde auf -40°C gekühlt und für 4 h gerührt ohne dabei -20°C zu überschreiten. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung in drei gleiche Teile (je 3 ml) aufgeteilt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et_2O aufgenommen. Ausgefallenes LiCl wurde durch Dekantieren abgetrennt. Nach Zugabe von PMDTA (0.27 g, 1.56 mmol, 0.96 eq) wurde die erhaltene Lösung bei -30°C gelagert. Das aminofunktionalisierte Lithiosilan **157** konnte so in einkristalliner Form als farblose Blöcke erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.3.2.

7.3.16 Lithiosilan 158



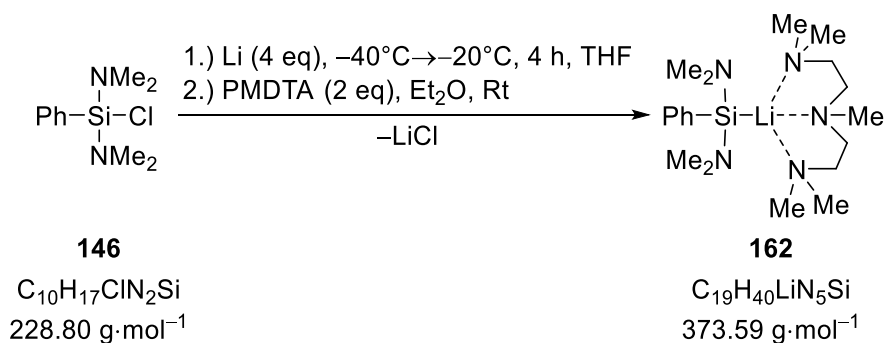
Zu einer Suspension von Lithium (0.07 g, 10.1 mmol, 4.53 eq) in THF (4 ml) wurde bei Raumtemperatur das aminofunktionalisierte Chlorsilan **146** (0.51 g, 2.23 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Reaktion wurde auf -40°C gekühlt und für 4 h gerührt. Dabei wurde maximal auf -20°C aufgetaut. Überschüssiges Lithium wurde entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Et_2O aufgenommen und ausgefallenes LiCl wurde durch Dekantieren von der Lösung abgetrennt. Durch Lagerung bei -80°C konnte das aminofunktionalisierte Lithiosilan **158** in einkristalliner Form als farblose Plättchen erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.3.2.

7.3.17 Lithiosilan 159



Zu einer Suspension von Lithium (0.13 g, 18.7 mmol, 7.14 eq) in THF (4 ml) wurde bei Raumtemperatur das aminofunktionalisierte Chlorsilan **146** (0.60 g, 2.62 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Reaktion wurde auf -40°C gekühlt und für 4 h gerührt ohne dabei -20°C zu überschreiten. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et_2O (6 ml) aufgenommen. Ausgefallenes Lithiumchlorid wurde durch dekantieren abgetrennt und die erhaltene Reaktionslösung in drei gleiche Teile (je 3 ml) aufgeteilt. Nach Zugabe von Chinuclidin (0.21 g, 1.89 mmol, 2.16 eq) wurde die erhaltene Lösung bei -80°C gelagert. Das aminofunktionalisierte Lithiosilan **159** konnte so in einkristalliner Form als gelbe Kristalle erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.3.2.

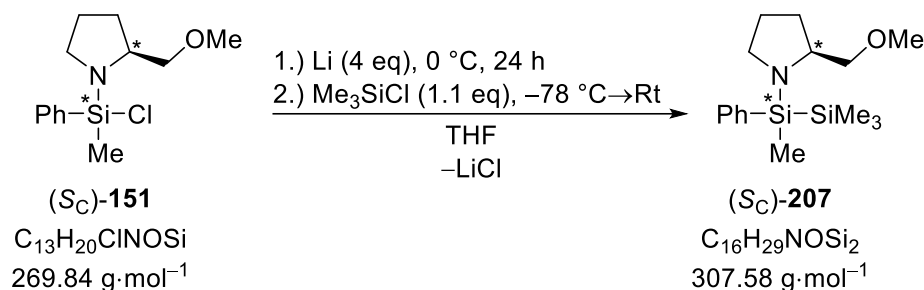
7.3.18 Lithiosilan 162



Zu einer Suspension von Lithium (0.13 g, 18.7 mmol, 7.14 eq) in THF (4 ml) wurde bei Raumtemperatur das aminofunktionalisierte Chlorsilan **146** (0.60 g, 2.62 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Reaktion wurde auf -40°C gekühlt und für 4 h gerührt ohne dabei -20°C zu überschreiten. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et_2O (6 ml) aufgenommen. Ausgefallenes Lithiumchlorid wurde durch dekantieren abgetrennt und die erhaltene Reaktionslösung in drei gleiche Teile (je 3 ml) aufgeteilt. Nach Zugabe von PMDTA (0.29 g, 1.67 mmol, 1.91 eq) wurde die erhaltene Lösung bei -80°C gelagert. Das aminofunktionalisierte Lithiosilan **162** konnte so in

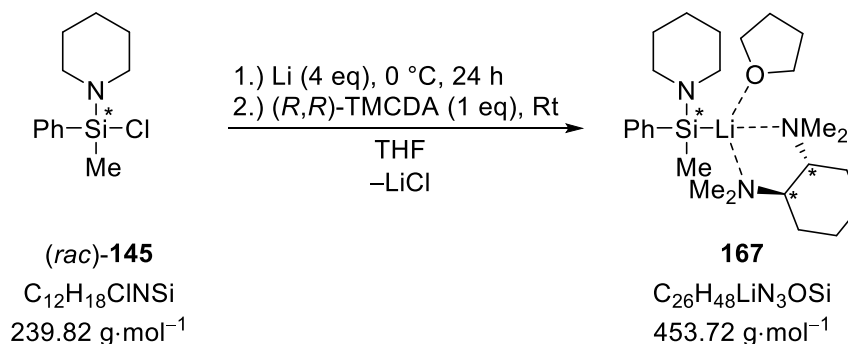
einkristalliner Form als farblose Plättchen erhalten werden. Die Diskussion der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.3.2.

7.3.19 Lithiierung und Abfangreaktion von (*S_C*)-**151**



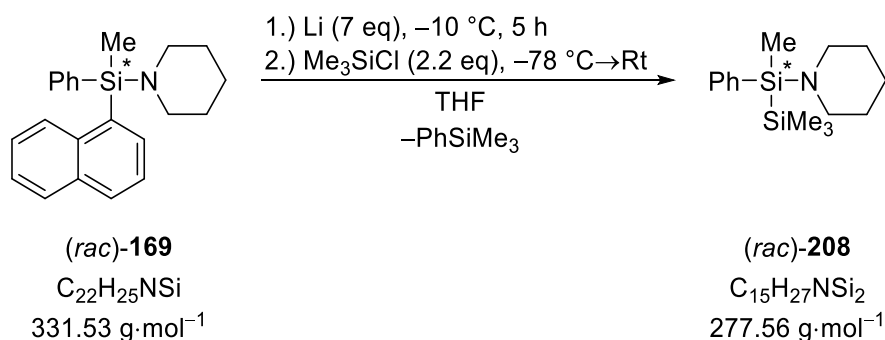
Zu einer Suspension von Lithium (0.03 g, 4.32 mmol, 9.82 eq) in THF (4 ml) wurde bei 0 °C das aminofunktionalisierte Chlorsilan **151** (0.12 g, 0.44 mmol, 1 eq) gegeben und für 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurde die Lösung vom überschüssigen Lithium abgetrennt und bei -78 °C zu einer Lösung von Me₃SiCl (0.07 ml, 0.55 mmol, 1.25 eq) in THF (4 ml) gegeben, was zur sofortigen Entfärbung führte. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/MS untersucht. Die Diskussion der Produktzusammensetzung erfolgt in Kapitel 4.3.3.

7.3.20 Darstellung des diastereomeren (*R,R*)-TMCD-Addukts **167**



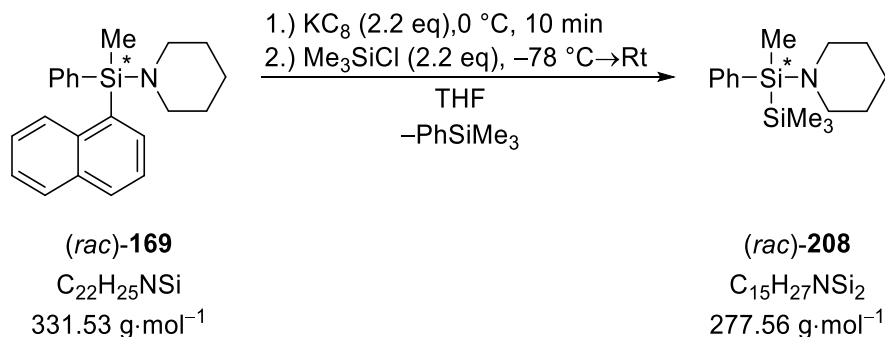
Zu einer Suspension von Lithium (0.15 g, 21.6 mmol, 5.03 eq) in THF (10 ml) wurde bei 0 °C das Chlorsilan (*rac*)-**145** (1.03 g, 4.29 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurde die Lösung vom überschüssigen Lithium abgetrennt und 4 ml der Lösung in ein neues Schlenkrohr überführt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Et₂O aufgenommen, anfallendes Lithiumchlorid durch dekantieren von der Lösung getrennt und anschließend (*R,R*)-TMCD (0.30 g, 1.76 mmol, 1.03 eq) bei Raumtemperatur zugegeben. Lagerung bei -80 °C ergab das Lithiosilanaddukt **167** in einkristalliner Form als farblose Blöcke. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.3.4.

7.3.21 Versuch zur Si-C-Spaltung des chiralen Naphthylsilans **169** mit Lithiummetall



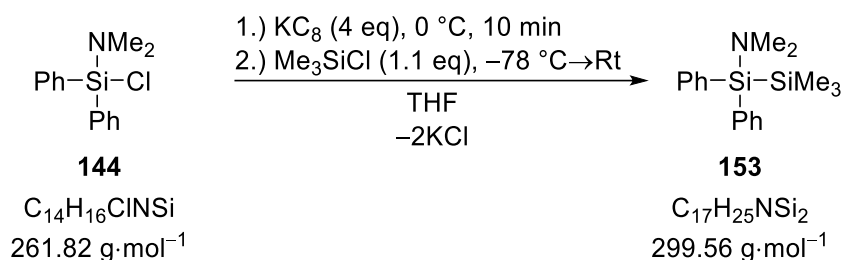
Zu einer Suspension von Lithium (0.03 g, 4.32 mmol, 6.86 eq) in THF (4 ml) wurde bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ das Aminosilan (*rac*)-**169** (0.21 g, 0.63 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Während der ersten Minuten nach Zugabe des Aminosilans konnte eine Verfärbung der Reaktionslösung zu tiefgrün beobachtet werden. Nach 5 h Reaktionszeit wurde die tiefgrüne Lösung vom überschüssigen Lithium abgetrennt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von Me_3SiCl (0.19 ml, 2.04 mmol, 3.24 eq) in THF (5 ml) gegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Produktgemisch mittels GC/MS analysiert. Eine Diskussion der Zusammensetzung erfolgt in Kapitel 4.3.5.

7.3.22 Versuch zur Si-C-Spaltung des chiralen Naphthylsilans **169** mit KC_8



Zu einer Suspension von KC_8 (0.18 g, 1.33 mmol, 2.02 eq) in THF (5 ml) wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ das chirale Aminosilan (*rac*)-**169** (0.22 g, 0.66 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Unmittelbar nach Zugabe des Aminosilans konnte eine Verfärbung der Reaktionslösung zu tiefgrün beobachtet werden. Nach 10 min wurde die Reaktion durch Zugabe von Me_3SiCl (0.19 ml, 2.04 mmol, 3.09 eq) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gestoppt und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Produktgemisch wurde mittels GC/MS untersucht. Die Diskussion der Produktzusammensetzung erfolgt in Kapitel 4.3.5.

7.3.23 Reduktion des aminofunktionalisierten Chlorsilans **144** mit KC_8

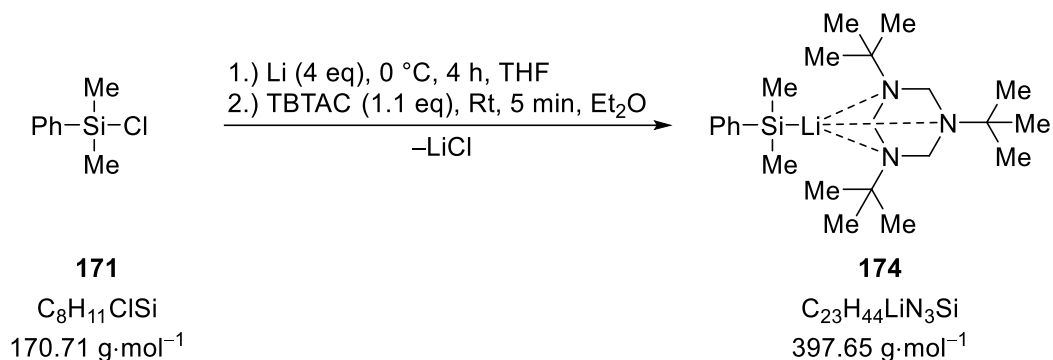


Zu einer Suspension von KC_8 (0.42 g, 3.11 mmol, 3.89 eq) in THF (4 ml) wurde bei 0 °C das aminofunktionalisierte Chlorsilan **144** (0.21 g, 0.80 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion auf -78 °C gekühlt und Me_3SiCl (0.12 ml, 0.95 mmol, 1.19 eq) zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mittels GC/MS untersucht. Eine Diskussion der Produktzusammensetzung erfolgt in Kapitel 4.3.1.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 10 °C·min⁻¹ – 250 °C (5.5 min)], (70 eV, $t_R = 13.6$ min):
 m/z (%) = 299 (13) [(M)⁺], 284 (4) [(M-CH₃)⁺], 226 (100) [(M-SiMe₃)⁺],
 183 (62) [(Ph₂SiH)⁺], 73 (3) [(Me₃Si)⁺].

7.4 Synthese weiterer metallierter Silane

7.4.1 Darstellung von Lithiosilan **174**



Zu einer Suspension von Lithium (0.06 g, 8.93 mmol, 7.64 eq) in THF (4 ml) wurde bei 0 °C Chlordimethylphenylsilan (**171**) (0.20 g, 1.17 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erfolgter Reduktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et₂O (4 ml) aufgenommen. Anfallendes Lithiumchlorid wurde durch Dekantieren entfernt und dem Überstand wurde TBTAC (0.33 g, 1.29 mmol, 1.10 eq) zugegeben. Lagerung bei -80 °C lieferte das Lithiosilanaddukt **174** (0.27 g, 0.68 mmol, 58%) als farblose Kristalle. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.3.6. Die Mutterlauge wurde von den Kristallen getrennt, die Kristalle drei Mal mit kaltem (-78 °C) n-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die

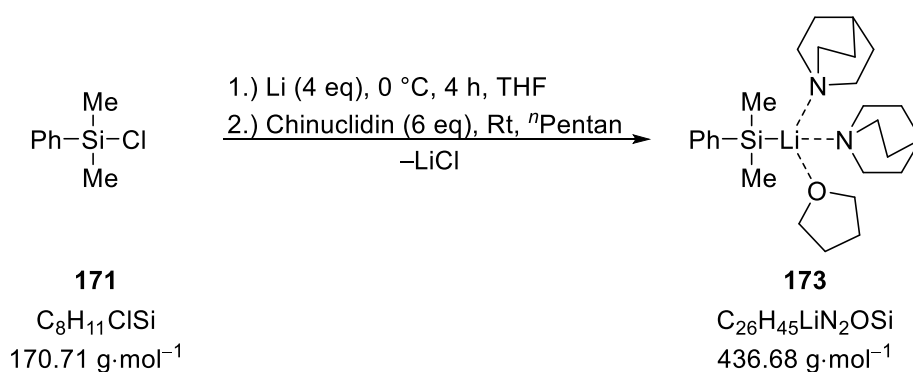
getrockneten Kristalle wurden in Toluol- d_8 gelöst und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Toluol- d_8) $\delta = 0.80$ (s, 6H, SiCH₃), 1.12 [s, 27H, NC(CH₃)₃], 3.73 (s, 6H, NCH₂N), 7.11 – 7.20 (m, 2H, H_{arom}), 7.30 – 7.33 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.43$ Hz, H_{arom}), 7.41 – 7.43 (m, 1H, H_{arom}), 7.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.69$ Hz, 1H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, Toluol- d_8) $\delta = 7.34$ (2C, SiCH₃) 27.8 [9C, NC(CH₃)₃], 53.1 [3C, NC(CH₃)₃], 64.15 (3C, NCH₂N), 123.6 (1C, C_{para}), 126.9 (2C, C_{meta}), 134.1 (2C, C_{ortho}), 162.8 (1C, C_{ipso}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, Toluol- d_8) $\delta = -26.0$ (q, 1Si, *S*) ppm.

7.4.2 Darstellung von Lithiosilans 173

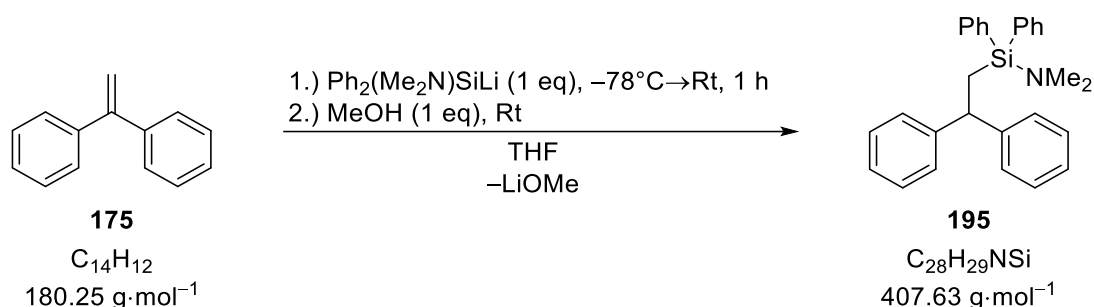


Zu einer Suspension von Lithium (0.06 g, 8.07 mmol, 7.00 eq) in THF (4 ml) wurde bei 0 °C Chlordimethylphenylsilan (**171**) (0.21 g, 1.23 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurde das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan (4 ml) aufgenommen. Der Überstand wurde dekantiert und anschließend Chinuclidin (0.78 g, 7.02 mmol, 6.00 eq) zugegeben. Lagerung bei –80 °C lieferte das Lithiosilanaddukt **173** in einkristalliner Form als orangene Plättchen. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in Kapitel 4.3.6. Die Mutterlauge wurde von den Kristallen abgetrennt, die Kristalle drei Mal mit kaltem (–78 °C) *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die getrockneten Kristalle wurden in Toluol- d_8 gelöst und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen und einer Besetzungsfehlordnung des THF-Liganden mit einem dritten Äquivalent Chinuclidin kann keine eindeutige Signalzuordnung im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum erfolgen, weswegen hier lediglich die Verschiebung im ^{29}Si -NMR angegeben wird.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, Toluol- d_8) $\delta = -27.9$ (s, 1Si, *S*) ppm.

7.5 Synthese der Additionsprodukte an 1,1-Diphenylethen

7.5.1 Additionsprodukt 195



Zu einer Suspension von Lithium (0.15 g, 21.6 mmol, 5.54 eq) in THF (10 ml) wurde bei 0°C Chlor(dimethylamino)diphenylsilan **144** (1.02 g, 3.90 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung vom restlichen Lithium abgetrennt und auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1,1-Diphenylethen (**175**) (0.69 g, 3.83 mmol, 0.98 eq) zugegeben und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde MeOH (0.16 ml, 3.96 mmol, 1.02 eq) zugegeben. Nach vollständiger Entfärbung der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et_2O aufgenommen. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und dem Filtrat erneut das Lösungsmittel im Vakuum entzogen. Kugelrohrdestillation ($1\cdot 10^{-4}$ mbar, 210°C) des Rückstands ergab das aminofunktionalisierte Additionsprodukt **195** (1.27 g, 3.12 mmol, 81%) als farbloses, viskoses Harz.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6) $\delta = 2.07$ (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.43$ Hz, SiCH_2), 2.31 (s, 6H, SiNCH_3), 4.36 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 6.96–6.99 (m, 2H, H_{arom}), 7.05–7.08 (m, 4H, H_{arom}), 7.17–7.20 (m, 10H, H_{arom}), 7.51–7.53 (m, 4H, H_{arom}) ppm.

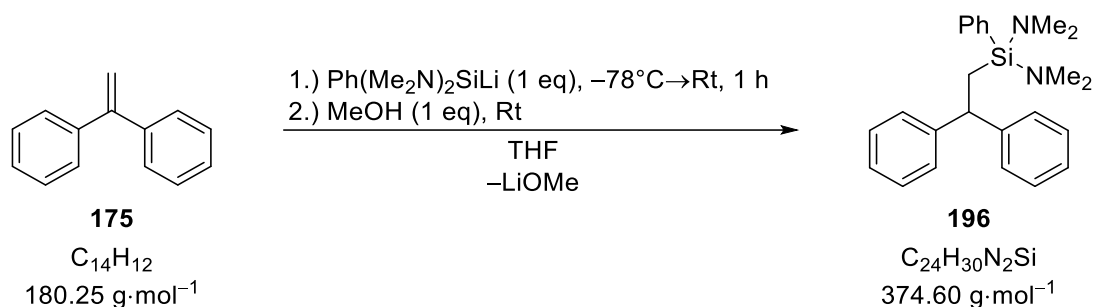
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6) $\delta = 22.6$ (1C, SiCH_2), 39.3 (2C, SiNCH_3), 47.5 (1C, $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 126.5 (2C, C_{arom}), 128.4 (4C, C_{arom}), 128.4 (4C, C_{arom}), 129.0 (4C, C_{arom}), 129.9 (2C, C_{arom}), 135.9 (4C, C_{arom}), 137.0 (2C, C_{arom}), 147.9 (2C, C_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (120 MHz, C_6D_6) $\delta = -7.5$ (1Si, *S*) ppm.

GC/EI-MS [80 $^\circ\text{C}$ (1 min) – 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 300 $^\circ\text{C}$ (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 22.1$ min): m/z (%) = 407 (23) [(M)⁺], 362 (10) [(M–NMe₂–H)⁺], 226 (67) [(M–Ph₂CHCH₂)⁺], 183 (100) [(Ph₂SiH)⁺], 181 (43) [(Ph₂CHCH₂)⁺], 167 (17) [(Ph₂CH)⁺], 77 (7) [(Ph)⁺].

CHN	berechnet (%)	C: 82.50	H: 7.17	N: 3.44
	gemessen (%)	C: 82.60	H: 7.40	N: 3.20

7.5.2 Additionsprodukt 196



Zu einer Suspension von Lithium (31.0 mg, 4.47 mmol, 4.43 eq) in THF (5 ml) wurde bei -40°C Bis(dimethylamino)chlorphenylsilan (**146**) (0.23 g, 1.01 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung vom restlichen Lithium abgetrennt und auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1,1-Diphenylethen (**175**) (0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 eq) zugegeben und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde MeOH (0.04 ml, 1.00 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Nach vollständiger Entfärbung der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et_2O aufgenommen. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und dem Filtrat erneut das Lösungsmittel im Vakuum entzogen. Kugelrohrdestillation ($4 \cdot 10^{-5}$ mbar, 190°C) des Rückstands ergab das difunktionalisierte Additionsprodukt **196** (0.28 g, 0.75 mmol, 75%) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.85$ (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz, SiCH_2), 2.32 (s, 12H, SiNCH_3), 4.30 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 6.98–7.01 (m, 2H, H_{arom}), 7.10–7.12 (m, 4H, H_{arom}), 7.23–7.25 (m, 7H, H_{arom}), 7.52–7.53 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

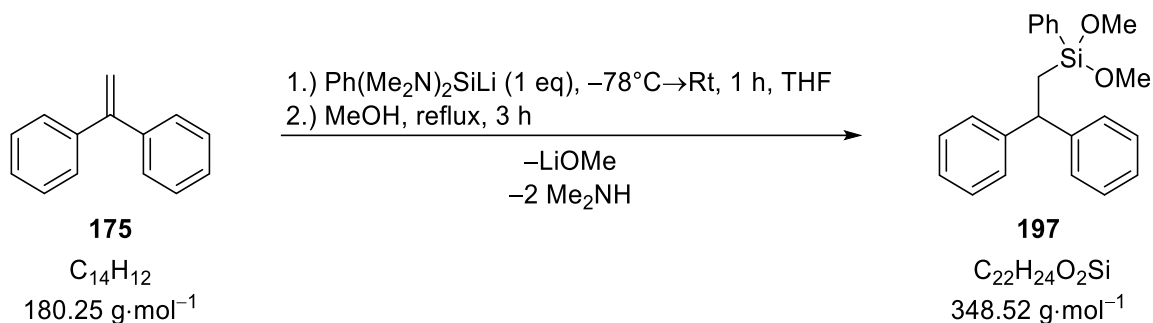
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6) $\delta = 22.0$ (1C, SiCH_2), 38.4 (4C, SiNCH_3), 47.4 (1C, SiCH_2CH), 126.4 (2C, C_{para} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 128.3 (4C, C_{ortho} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 128.4 (2C, C_{meta} : PhSi), 129.0 (4C, C_{meta} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 129.7 (1C, C_{para} : PhSi), 135.5 (2C, C_{ortho} : PhSi), 137.6 (1C, C_{ipso} : PhSi), 148.3 [2C, C_{ipso} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, C_6D_6) $\delta = -12.0$ (1Si, *S*) ppm.

GC/EI-MS [80 $^\circ\text{C}$ (1 min) – 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 300 $^\circ\text{C}$ (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 22.1$ min): m/z (%) = 374 (31) [(M)⁺], 329 (60) [(M–NMe₂–H)⁺], 284 (31) [(M–2Me₂NH)⁺], 193 (100) [(M–Ph₂CHCH₂)⁺], 181 (20) [(Ph₂CHCH₂)⁺], 167 (32) [(Ph₂CH)⁺], 77 (10) [(Ph)⁺].

CHN	berechnet (%)	C: 76.95	H: 8.07	N: 7.48
	gemessen (%)	C: 77.40	H: 8.10	N: 7.30

7.5.3 Alkoholyse von Additionsprodukt 196



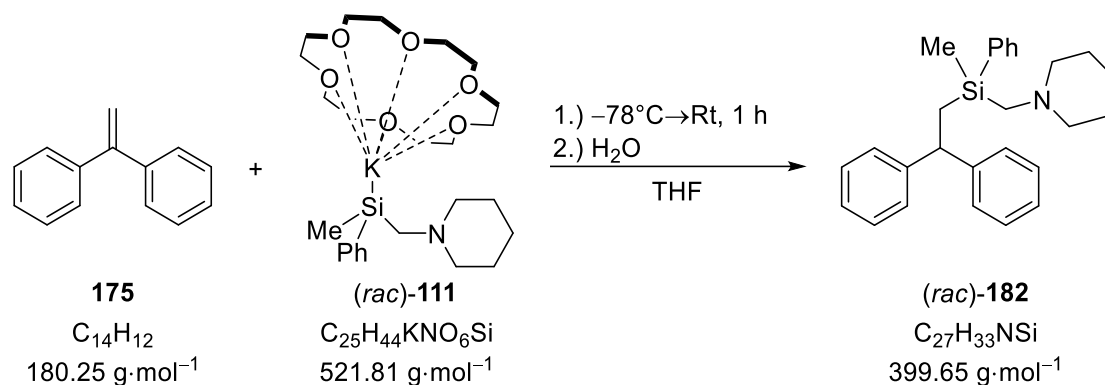
Zu einer Suspension von Li (0.09 g, 13.0 mmol, 12.9 eq) in THF (5) wurde bei -40°C Bis(dimethylamino)chlorphenylsilan (**146**) (0.23 g, 1.01 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung vom restlichen Lithium abgetrennt und auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1,1-Diphenylethen (**175**) (0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 eq) zugegeben und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde MeOH (0.04 ml, 1.00 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Nach vollständiger Entfärbung der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in MeOH (5 ml) aufgenommen und die Reaktionslösung für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et₂O aufgenommen. Die festen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und dem Filtrat erneut das Lösungsmittel im Vakuum entzogen. Kugelrohrdestillation ($1.2 \cdot 10^{-4}$ mbar, 180°C) des Rückstands ergab das difunktionalisierte Additionsprodukt **197** (0.11 g, 0.32 mmol, 32%) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) $\delta = 1.76$ (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.83$ Hz, SiCH₂), 3.22 (s, 6H, SiOCH₃), 4.31 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.82$ Hz, SiCH₂CHPh₂), 6.95–6.99 (m, 2H, H_{arom}), 7.05–7.10 (m, 5H, H_{arom}), 7.17–7.19 (m, 6H, H_{arom}), 7.54–7.56 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆) $\delta = 21.3$ (1C, SiCH₂), 46.5 (2C, SiOCH₃), 50.6 (1C, SiCH₂CH₂), 126.6 (2C, C_{para} : SiCH₂CHPh₂), 128.4 (4C, C_{ortho} : SiCH₂CHPh₂), 128.5 (2C, C_{meta} : PhSi), 128.9 (4C, C_{meta} : SiCH₂CHPh₂), 130.6 (1C, C_{para} : PhSi), 134.1 (1C, C_{ipso} : PhSi), 135.2 (2C, C_{ortho} : PhSi), 147.5 [2C, C_{ipso} : SiCH₂CHPh₂] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) $\delta = -18.8$ (1Si, Si) ppm.

GC/EI-MS [80 °C (1 min) – 10 °C·min⁻¹ – 300 °C (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 18.1$ min): m/z (%) = 348 (1) [(M)⁺], 316 (16) [(M–OCH₃–H)⁺], 284 (12) [(M–2OCH₃–2H)⁺], 270 (42) [(M–Ph–H)⁺], 181 (7) [(M–Ph₂CH)⁺], 167 (100) [(M–Ph₂CHCH₂)⁺], 77 (9) [(Ph)⁺].

7.5.4 Additionsprodukt (*rac*)-182

Zu einer Lösung von (*rac*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*rac*)-45] (0.29 g, 1.01 mmol, 1.00 eq) und [18]Krone-6 (0.29 g, 1.10 mmol, 1.10 eq) in THF (5 ml) wurde bei -78°C eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1.00 ml, 1.00 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde 1,1-Diphenylethen (**175**) (0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 eq) zugegeben, die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und dabei für eine Stunde gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O beendet und die so erhaltene wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($2.5 \cdot 10^{-5}$ mbar, 202°C) des Rückstands lieferte das gewünschte Additionsprodukt (*rac*)-**182** (0.32 g, 0.80 mmol, 80%) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.07$ (s, 3H, SiCH_3), 1.32–1.40 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.54–1.59 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.79 (ABX-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.8$ Hz, 2H, SiCH_2CH), 2.04, 2.07 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.8$ Hz, 2H, SiCH_2N), 2.29 (brs, 4H, NCH_2CH_2), 4.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H, SiCH_2CH), 7.15–7.21 (m, 2H, H_{arom}), 7.25–7.32 (m, 8H, H_{arom}), 7.35–7.43 (m, 3H, H_{arom}), 7.51–7.54 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = -4.4$ (1C, SiCH_3), 21.9 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.8 (1C, SiCH_2N), 26.3 (2C, NCH_2CH_2), 46.8 (1C, SiCH_2CH), 49.4 (1C, SiCH_2CH), 58.5 (2C, NCH_2CH_2), 125.9, 126.0 (2C, C_{para} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 127.6 (2C, C_{meta} : PhSiCH_2N), 127.6, 127.7 (4C, C_{meta} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 128.2, 128.3 (4C, C_{ortho} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 128.8 (1C, C_{para} : PhSiCH_2N), 133.9 (2C, C_{ortho} : PhSiCH_2N), 138.2 (1C, C_{ipso} : PhSiCH_2N), 146.8, 146.9 (2C, C_{ipso} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) $\delta = -6.7$ (1Si, *S*) ppm.

GC/EI-MS [80 $^\circ\text{C}$ (1 min) – 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 300 $^\circ\text{C}$ (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 21.6$ min): m/z (%) = 399 (7) [(M) $^+$], 218 (5) [(M- Ph_2CHCH_2) $^+$], 181 (2) [(Ph_2CHCH_2) $^+$], 167 (4) [(Ph_2CH) $^+$], 98 (100) [($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2$) $^+$], 77 (2) [(Ph) $^+$].

CHN	berechnet (%)	C: 81.14	H: 8.32	N: 3.50
	gemessen (%)	C: 81.20	H: 8.30	N: 3.50

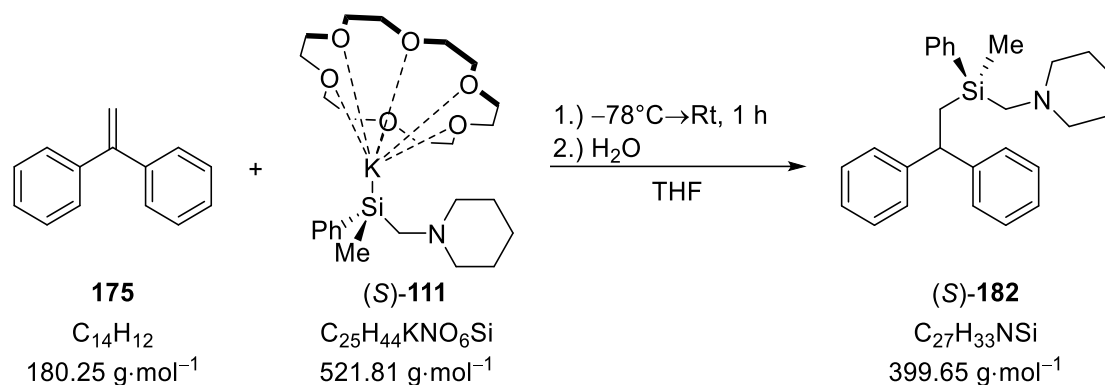
NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von (*rac*)-**182**:

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*rac*)-**182** (22.6 mg, 0.06 mmol, 1.00 eq) in CDCl₃ (0.7 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (25.8 mg, 0.17 mmol, 2.83 eq) in die entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 50:50.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 0.05 (s, 3H, SiCH₃, D1), 0.07 (s, 3H, SiCH₃, D2), 1.05–1.06 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 1.40–1.78 (m, 14H, SiCH₂CH & NCH₂CH₂CH₂), 2.14–2.21 (m, 4H, NCH₂CH₂), 2.34, 2.50 (AB-System, ²J_{AB} = 15.0 Hz, 4H, SiCH₂N), 3.08–3.32 (m, 4H, NCH₂CH₂), 3.90 (t, 2H, SiCH₂CH), 4.99 (s, 2H PhCHOH), 7.06–7.44 (m, 20H, H_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = -5.6 (2C, SiCH₃), 21.1 (2C, NCH₂CH₂CH₂), 21.4 (2C, SiCH₂N), 22.4 (2C, NCH₂CH₂, D1), 22.5 (2C, NCH₂CH₂, D2), 46.3 (2C, SiCH₂CH), 47.3 (2C, SiCH₂CH), 55.6 (1C, NCH₂CH₂, D1), 57.2 (1C, NCH₂CH₂, D2) 73.6 (2C, PhCHOH), 126.2 (C_{arom}), 126.5 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 127.5 (C_{arom}), 127.6 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 128.4 (C_{arom}), 128.4 (C_{arom}), 128.5 (C_{arom}), 130.1 (C_{arom}), 133.8 (C_{arom}), 134.1 (C_{arom}), 140.6 (C_{arom}), 145.5 (C_{arom}), 146.0 (C_{arom}), 177.0 (2C, PhCHOHCOO). ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119 MHz, CDCl₃) δ = -6.5 (1Si, Si_i, D1), -6.6 (1Si, Si_i, D2) ppm.

7.5.5 Additionsprodukt (*S*)-182

Zu einer Lösung von (*S*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*S*)-**45**] (0.29 g, 1.01 mmol, 1.00 eq) und [18]Krone-6 (0.27 g, 1.02 mmol, 1.01 eq) in THF (5 ml) wurde bei -78°C eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1 ml, 1 mmol, 0.99 eq) gegeben und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde 1,1-Diphenylethen (**175**) (0.19 g, 1.05 mmol, 1.04 eq) zugegeben, die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und dabei für eine Stunde gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O beendet und die so erhaltene wässrige Phase drei Mal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kugelrohrdestillation ($4.6\cdot 10^{-5}$ mbar, 202°C) des Rückstands lieferte das gewünschte Additionsprodukt (*S*)-**182** (0.20 g, 0.50 mmol, 50%) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.07$ (s, 3H, SiCH_3), 1.34–1.40 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.54–1.59 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.79 (ABX-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.8$ Hz, 2H, SiCH_2CH), 2.04, 2.07 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.7$ Hz, 2H, SiCH_2N), 2.29 (brs, 4H, NCH_2CH_2), 4.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.15–7.21 (m, 2H, H_{arom}), 7.25–7.32 (m, 8H, H_{arom}), 7.35–7.43 (m, 3H, H_{arom}), 7.51–7.54 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = -4.4$ (1C, SiCH_3), 21.9 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.8 (1C, SiCH_2N), 26.3 (2C, NCH_2CH_2), 46.8 (1C, SiCH_2CH), 49.4 (1C, SiCH_2CH), 58.5 (2C, NCH_2CH_2), 125.9, 126.0 (2C, C_{para} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 127.6 (2C, C_{meta} : PhSiCH_2N), 127.6, 127.6 (4C, C_{meta} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 128.2, 128.3 (4C, C_{ortho} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$), 128.8 (1C, C_{para} : PhSiCH_2N), 133.9 (2C, C_{ortho} : PhSiCH_2N), 138.2 (1C, C_{ipso} : PhSiCH_2N), 146.8, 146.9 (2C, C_{ipso} : $\text{SiCH}_2\text{CHPh}_2$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) $\delta = -6.7$ (1Si, *S*) ppm.

GC/EI-MS [80°C (1 min) – $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 300°C (7.5 min)], (70 eV, $t_{\text{R}} = 21.6$ min):
 m/z (%) = 399 (7) [(M) $^+$], 218 (5) [(M- Ph_2CHCH_2) $^+$], 181 (3) [(Ph_2CHCH_2) $^+$], 167 (4) [(Ph_2CH) $^+$], 98 (100) [($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2$) $^+$], 77 (2) [(Ph) $^+$].

NMR-Untersuchungen zum Enantiomerenverhältnis von (*S*)-**182**:

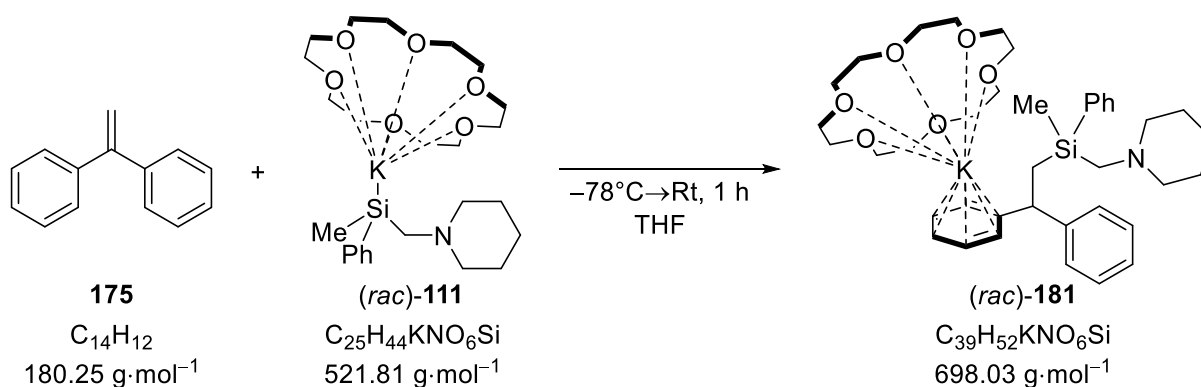
Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von DÄSCHLEIN.^[117] Um das gebildete Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, wurde das Produkt (*S*)-**182** (24.3 mg, 0.06 mmol, 1.00 eq) in CDCl₃ (0.70 ml) gelöst und mit einem dreifachen Überschuss (*R*)-Mandelsäure (31.0 mg, 0.20 mmol, 3.33 eq) in die entsprechenden diastereomeren Ammoniumsalze überführt. Die Analytik erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 98:2.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 0.01 (s, 3H, SiCH₃, D2), 0.02 (s, 3H, SiCH₃, D1), 1.00–1.07 (m, 1H, NCH₂CH₂CH₂), 1.34–1.57 (m, 5H, NCH₂CH₂CH₂), 1.68 (ABX-System, 2H, SiCH₂CH), 2.09–2.20 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.34, 2.50 (AB-System, ²J_{AB} = 15.0 Hz, 2H, SiCH₂N), 3.04–3.19 (m, 2H, NCH₂CH₂), 3.86–3.89 (m, 1H, SiCH₂CH), 5.02 (s, 1H PhCHOH), 7.04–7.41 (m, 20H, H_{arom}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = -5.7 (1C, SiCH₃), 21.0 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 21.3 (1C, SiCH₂N), 22.3, 22.4 (2C, NCH₂CH₂), 46.2 (1C, SiCH₂CH), 47.3 (1C, SiCH₂CH), 55.7, 57.2 (je 1C, NCH₂CH₂, D2) 73.3 (1C, PhCHOH), 126.2 (C_{arom}), 126.5 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 127.6 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.4 (C_{arom}), 128.4 (C_{arom}), 128.5 (C_{arom}), 130.2 (C_{arom}), 133.8 (C_{arom}), 133.9 (C_{arom}), 139.7 (C_{arom}), 145.5 (C_{arom}), 146.0 (C_{arom}), 176.8 (1C, PhCHOHCOO). ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119 MHz, CDCl₃) δ = -6.6 (1Si, Si) ppm.

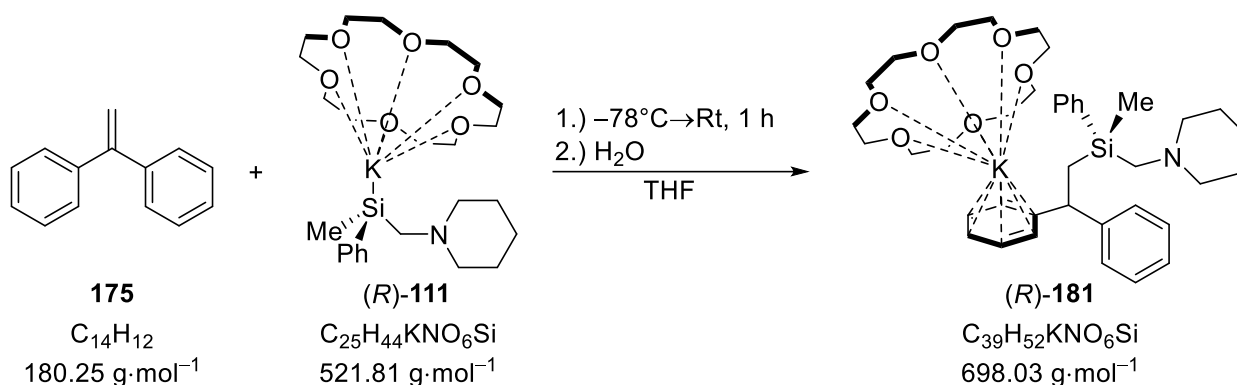
7.5.6 Isolation der metallierten Spezies (*rac*)-**181**



Zu einer Lösung von (*rac*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*rac*)-**45**] (0.30 g, 1.03 mmol, 1.00 eq) und [18]Krone-6 (0.27 g, 1.02 mmol, 0.99 eq) in THF (5 ml) wurde bei -78 °C eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1 ml, 1 mmol, 0.97 eq) gegeben und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde 1,1-Diphenylethen **175**

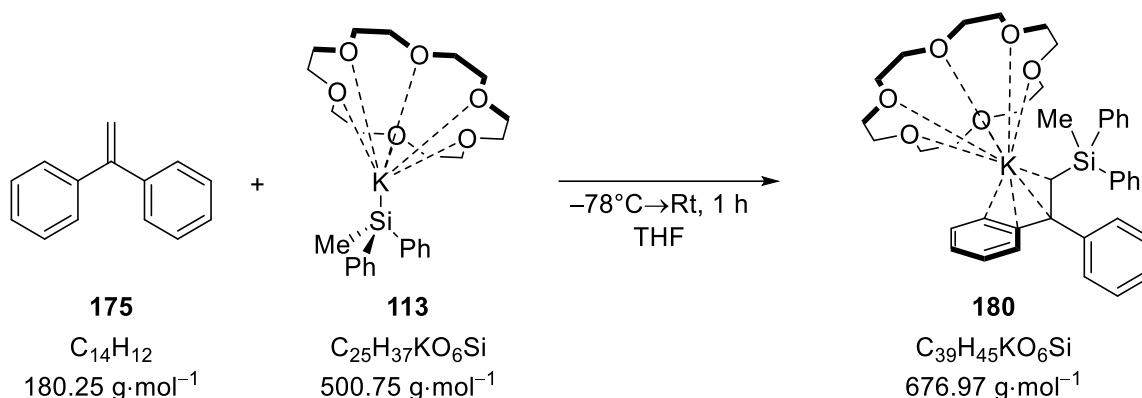
(0.18 g, 1.00 mmol, 0.97 eq) zugegeben, die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und dabei für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die so erhaltene Lösung bei 4 °C im Kühlschrank gelagert. Nach sechs Tagen Lagerung konnte die metallierte Spezies (*rac*)-**181** in einkristalliner Form als rote Blöcke erhalten werden und die Struktur mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Diskussion der Struktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.4.3.

7.5.7 Isolation der metallierten Spezies (*R*)-**181** und Bestimmung der absoluten Konfiguration



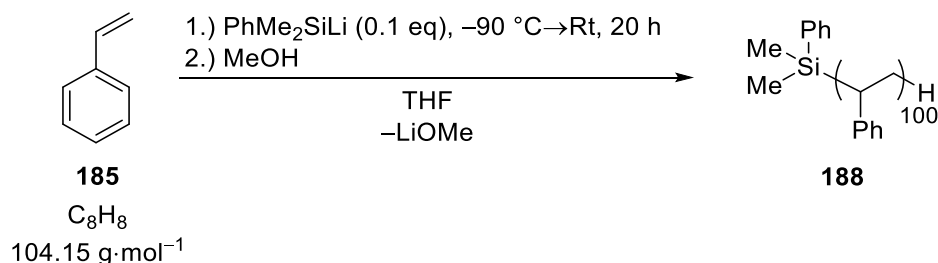
Zu einer Lösung von (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**45**] (0.30 g, 1.03 mmol, 1.00 eq) und [18]Krone-6 (0.28 g, 1.06 mmol, 1.03 eq) in THF (5 ml) wurde bei -78°C eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1.00 ml, 1.00 mmol, 0.97 eq) gegeben und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde 1,1-Diphenylethen (**175**) (0.18 g, 1.00 mmol, 0.97 eq) zugegeben, die Reaktion auf Raumtemperatur aufgetaut und dabei für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in THF aufgenommen und vorsichtig mit $^n\text{Pentan}$ überschichtet. Nach zwei Tagen Lagerung bei -30°C konnte die metallierte Spezies (*R*)-**181** in einkristalliner Form als rote Blöcke erhalten werden und die Struktur mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Diskussion der Struktur und der Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgt in Kapitel 4.4.3.

7.5.8 Isolation der metallierten Spezies 180



Zu einer Lösung von 1,2,2,2-Tetramethyl-1,1-diphenyldisilan (**108**) (0.27 g, 1.00 mmol, 1.00 eq) und [18]Krone-6 (0.28 g, 1.06 mmol, 1.06 eq) in THF (3 ml) wurde bei -60°C eine Lösung von KO^tBu (1M in THF, 1.00 ml, 1.00 mmol, 1.00 eq) gegeben und die so erhaltene Reaktionslösung für 20 min gerührt. Anschließend wurde 1,1-Diphenylethen (**175**) (0.18 g, 1.00 mmol, 1.00 eq) zugegeben und die Reaktion für 5 min bei 0°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Lagerung bei 4°C ergab die metallierte Spezies **180** in einkristalliner Form als farblose Nadeln. Die Diskussion der Molekülstruktur im Festkörper erfolgt in Kapitel 4.4.2.

7.5.9 Polymerisation von Styrol mit Lithiosilan 172 als Initiator



Zu einer Suspension von Lithium (0.06 g, 8.65 mmol, 8.24 eq) in THF (2 ml) wurde bei 0°C Dimethylphenylchlorsilan (**175**) (0.18 g, 1.05 mmol, 1 eq) gegeben und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erfolgter Reduktion wurde die Lösung des Lithiosilans vom restlichen Lithium abgetrennt und bei -90°C zu einer Lösung von Styrol (**185**) (1.04 g, 9.99 mmol, 9.51 eq) in THF (10 ml) gegeben. Die Reaktion wurde langsam über 20 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde die rote Reaktionslösung langsam zu kaltem MeOH getropft, wodurch ein weißer Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde durch Filtration von den flüssigen Bestandteilen separiert und anschließend im Vakuum getrocknet, was Polystyrol **188** (0.94 g) als weißen Feststoff ergab.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = -0.11–0.02 (m, 6H, SiCH₃), 1.48 (br s, 200H, PhCHCH₂), 1.88–1.92 (m, 100H, PhCH), 6.45–6.63 (m, 200H, CH_{ortho}), 7.01–7.33 (m, 300H, CH_{meta,para}) ppm.

8 Literatur

- [1] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* **1956**, *12*, 81–94.
- [2] J. Hyttel, K. P. Bøgesø, J. Perregaard, C. Sánchez, *J. Neural Transm.* **1992**, *88*, 157–160.
- [3] C. Sánchez, K. P. Bøgesø, B. Ebert, E. H. Reines, C. Braestrup, *Psychopharmacology* **2004**, *174*, 163–176.
- [4] A. Bassoli, G. Borgonovo, G. Busnelli, G. Morini in *ACS Symposium Series* (Eds.: D. K. Weerasinghe, G. E. DuBois), American Chemical Society, Washington, DC, **2008**, 432–443.
- [5] C. A. Kraus, H. Eatough, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 5008–5014.
- [6] a) P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75–124; b) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1–58; c) C. Marschner in *Organosilicon Compounds* (Ed.: V. Y. Lee), Academic Press, **2017**, 295–360.
- [7] H.-W. Lerner, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 781–798.
- [8] a) U. Schubert, A. Schenkel, *Transit. Met. Chem.* **1985**, *10*, 210–212; b) I. Fleming, R. S. Roberts, S. C. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1215–1228.
- [9] M. V. George, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 403–406.
- [10] A. G. Brook, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 278–279.
- [11] a) D. Wittenberg, M. V. George, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4812–4815; b) H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608–611.
- [12] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063–3064.
- [13] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev, S. P. Korneva, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 353–357.
- [14] a) C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, *J. Chem. Soc., C* **1967**, 2188–2191; b) W. H. Ilsley, M. J. Albright, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3577–3585.
- [15] M. Nanjo, A. Sekiguchi, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 741–747.
- [16] A. Kawachi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 945–955.
- [17] R. A. Benkeser, R. G. Severson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1424–1427.
- [18] M. Porchia, N. Brianese, U. Casellato, F. Ossola, G. Rossetto, P. Zanella, R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 677–681.

- [19]a) H. Tsuji, A. Toshimitsu, K. Tamao, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 1369–1374; b) J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann in *Organosilicon Chemistry V*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [20]C. Strohmann, D. Schildbach, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7968–7969.
- [21]C. Strohmann, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4780–4782; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4964–4866.
- [22]T. Iwamoto, J. Okita, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11604–11605.
- [23]N. Schwarze, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16156–16160; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 16390–16394.
- [24]a) E. Hengge, P. Gspaltl, A. Spielberger, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 165–169; b) F. K. Mitter, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 47–52; c) F. K. Mitter, G. I. Pollhammer, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 1–5.
- [25]C. Marschner, *Organometallics* **2006**, *25*, 2110–2125.
- [26]E. Hengge, F. K. Mitter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *529*, 22–28.
- [27]E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin/New York, **2011**.
- [28]H. Gilman, T. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4031–4033.
- [29]A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 15–21.
- [30]R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. Kolani, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, *5*, 973–979.
- [31]R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 168–169.
- [32]J. L. Brefort, R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 9–15.
- [33]H. Sakurai, F. Kondo, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 46–48.
- [34]G. A. Olah, R. J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6989–6992.
- [35]E. Buncel, T. K. Venkatachalam, U. Edlund, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 85–89.
- [36]P. E. Braun Streb, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [37]a) A. Wallner, J. Hlina, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2011**, *30*, 3930–3938; b) J. Hlina, C. Mechtler, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2009**, *28*, 4065–4071; c) C. Mechtler, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3254–3261; d) C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1023–1030; e) U. Englich, S. Graschy, E. Hengge, U. Hermann, C. Marschner, C. Mechtler, E. Pinter, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 202–210.

- [38] C. Kayser, G. Kickelbick, C. Marschner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 989–992; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1031–1034.
- [39] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.
- [40] a) W. Xue, R. Shishido, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12141–12145; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12318–12322; b) W. Xue, M. Oestreich, *Synthesis* **2019**, *51*, 233–239.
- [41] D. Auer, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2004**.
- [42] E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 176–177.
- [43] L. H. Sommer, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1619–1620.
- [44] E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 159–168.
- [45] M. Omote, T. Tokita, Y. Shimizu, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 20–25.
- [46] C. Strohmam, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766–767.
- [47] M. Oestreich, G. Auer, M. Keller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 184–195.
- [48] M. Nanjo, M. Maehara, Y. Ushida, Y. Awamura, K. Mochida, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8945–8947.
- [49] C. Strohmam, C. Däschlein, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 704–705.
- [50] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [51] A. Harrison-Marchand, F. Mongin, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7470–7562.
- [52] H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130–7178.
- [53] U. Edlund, T. Lejon, T. K. Venkatachalam, E. Buncl, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6408–6409.
- [54] A. Kawachi, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1919–1926.
- [55] C. Strohmam, O. Ulbrich, D. Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1013–1018.
- [56] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2630–2632.
- [57] J. B. Lambert, M. Urdaneta-Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 157–162.
- [58] J. B. Lambert, M. Urdaneta-Perez, H.-N. Sun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 806–807.
- [59] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286.

- [60] H. A. Bent, *J. Chem. Edu.* **1960**, *37*, 616–624.
- [61] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [62] M. Flock, C. Marschner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1024–1030.
- [63] D. Auer, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **1999**.
- [64] K. Tamao, A. Kawachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 818–820; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 886–888.
- [65] Y. Tanaka, M. Hada, A. Kawachi, K. Tamao, H. Nakatsuji, *Organometallics* **1998**, *17*, 4573–4577.
- [66] D. Feng, J. Xie, S. Feng, *Chemical Physics Letters* **2004**, *396*, 245–251.
- [67] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3989–3990.
- [68] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Nakagawa, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 29–34.
- [69] C. Strohmam, C. Däschlein, *Chem. Commun.* **2008**, 2791–2793.
- [70] D. Schuhknecht, V. Leich, T. P. Spaniol, I. Douair, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2821–2825.
- [71] M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1078–1087.
- [72] E. Popowski, I. Rietz, C. Fischer, S. Erben, J. Harloff, H. Reinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1187–1199.
- [73] H. Watanabe, K. Higuchi, M. Kobayashi, M. Hara, Y. Koike, T. Kitahara, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 534–535.
- [74] H. Watanabe, K. Higuchi, T. Goto, T. Muraoka, J. Inose, M. Kageyama, Y. Iizuka, M. Nozaki, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 27–39.
- [75] A. Kawachi, K. Tamao, *Organometallics* **1996**, *15*, 4653–4656.
- [76] P. R. Likhar, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chem. Commun.* **2004**, 1764–1765.
- [77] S. Penczek, G. Moad, *Pure Appl. Chem* **2008**, *80*, 2163–2193.
- [78] R. Quirk in *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, **2013**.
- [79] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- [80] a) H. L. Hsieh, O. F. McKinney, *Polym. Lett.* **1966**, *4*, 843–846; b) H. L. Hsieh, W. H. Glaze, *Rubber Chem. Technol.* **1970**, *43*, 22–73.

- [81]a) D. N. Schulz, A. F. Halasa, US4015061, **1977**; b) D. N. Schulz, A. F. Halasa, *J. Polym. Sci.* **1977**, *15*, 2401–2410.
- [82]R. P. Quirk, T. Yoo, Y. Lee, J. Kim, B. Lee, *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 67–162.
- [83]D. Schuhknecht, V. Leich, T. P. Spaniol, I. Douair, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2821–2825.
- [84]J. L. Brown, A. C. Montgomery, C. A. Samaan, M. T. Janicke, B. L. Scott, A. J. Gaunt, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9841–9852.
- [85]C. Kleeberg, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8276–8287.
- [86]V. Leich, K. Lamberts, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14315–14321.
- [87]H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 443–451.
- [88]C. Kleeberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1790–1794.
- [89]D. M. Jenkins, W. Teng, U. Englich, D. Stone, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2001**, *20*, 4600–4606.
- [90]W. Teng, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3661–3664; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3789–3792.
- [91]F. Ramondo, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 19–33.
- [92]S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [93]a) A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, D. E. Smith, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, *1*, 91–95; b) M. Achternbosch, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [94]L. Zibula, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [95]C. Däschlein, C. Strohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 43–52.
- [96]Jan-Lukas Kirchhoff, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2021**.
- [97]a) D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 943–945; b) K.-I. Kanno, Y. Maemura, N. Kobayashi, S. Kyushin, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 112–114; c) M. Korb, H. Lang, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2829–2882; d) L. Birkofer, N. Ramadan, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 138–144; e) M.-H. Yang, M.-L. Liu, S.-L. Liu, *J. Chinese Chem. Soc.* **1978**, *25*, 67–71; f) V. Kalyanaraman, M. V. George, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 225–280.
- [98]a) D. J. Sheldon, G. Coates, M. R. Crimmin, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12929–12932; b) G. Coates, H. Y. Tan, C. Kalff, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12514–12518; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 12644–12648.

- [99] V. Leich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14772–14774.
- [100] a) H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1–6; b) V. Leich, K. Lamberts, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14315–14321; c) K. Y. Monakhov, T. Zessin, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 322–332.
- [101] a) D. Bravo-Zhivotovskii, G. Molev, V. Kravchenko, M. Botoshansky, A. Schmidt, Y. Apeloig, *Organometallics* **2006**, *25*, 4719–4721; b) C. Xu, Z. Ye, L. Xiang, S. Yang, Q. Peng, X. Leng, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3189–3195; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 3226–3232.
- [102] A. G. Evans, M. Ll. Jones, N. H. Rees, *J. Chem. Soc., B* **1967**, 961–964.
- [103] V. Leich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2016**, *35*, 1179–1182.
- [104] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7212–7214.
- [105] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [106] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [107] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [108] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [109] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615–619.
- [110] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView 6.0*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [111] 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 et al., *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [112] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji et al., *Gaussian 16, Revision B.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [113] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc* **2008**, *120*, 215–241.
- [114] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- [115] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.

- [116] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portman, J. Weber, *Molekel 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Schweiz, **2000**.
- [117] C. Däschlein, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, Würzburg, **2007**.
- [118] S. S. Washburne, W. R. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 59–64.

9 Anhang

Sämtliche Daten zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen, quantenchemischen Berechnungen sowie die Spektren der NMR-Messungen befinden sich in elektronischer Version auf der beigefügten CD.

10 Eidesstattliche Versicherung (Affidativ)

Moritz Achternbosch

Name, Vorname
(Surname, first name)

167652

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die obenstehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Dortmund, den 14.03.2022

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Funktionalisierte Silyllithium- und Silylkaliumverbindungen:

Von stereochemischen Fragestellungen zu potentiellen Starten für anionische Polymerisationen

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Dortmund, den 14.03.2022

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

