

# **Aufbau und Transformation Si-stereogener Verbindungen:**

**Halogenbrücken zur Aufklärung absoluter  
Konfigurationen am Silicium**

## **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. Anna Krupp

geb. am 30.11.1994 in Düsseldorf

**Dortmund 2023**



---

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 10.08.2023

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann (Technische Universität Dortmund)
2. Gutachter: Prof. Dr. Norbert Krause (Technische Universität Dortmund)

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann (Technische Universität Dortmund)
2. Prüfer: Prof. Dr. Norbert Krause (Technische Universität Dortmund)

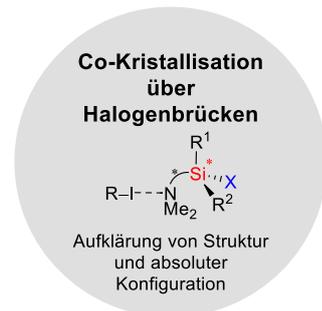
Vorsitzender der Prüfungskommission: apl. Prof. Dr. Susanne Brakmann (Technische Universität Dortmund)

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 29.09.2023

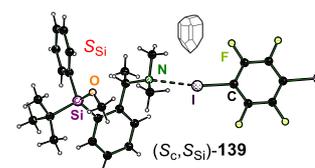


## Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, Si-stereogene Organosilane über substratinduzierte diastereoselektive Synthesen mit hohen Diastereomerenüberschüssen zu erzeugen, und die Reaktionen stereochemisch zu untersuchen. Im direkten Anschluss erfolgte die intensive Untersuchung des stereochemischen Verlaufs der Substitution der verbliebenen funktionellen Gruppen. Nach Synthese der Si-stereogenen Silane erfolgte die konfigurale Aufklärung über die Co-Kristallisation mit der Halogenbrücken-

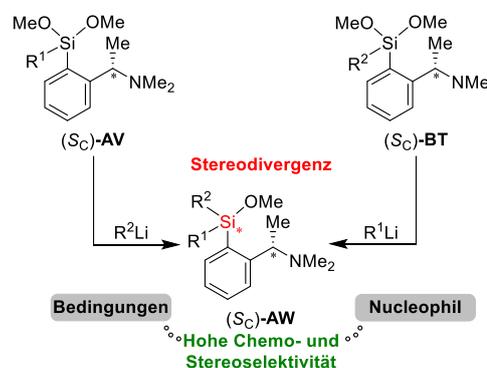
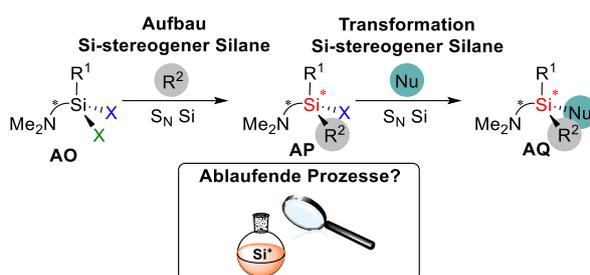


en-Methode als nicht-kovalente Derivatisierung. Neben der Bestimmung der absoluten Konfigurationen der stereogenen Siliciumzentren konnte die Halogenbrücken-Methode auch zur Strukturaufklärung achiraler Verbindungen erfolgreich genutzt werden. Somit eignet sich die Halogenbrücken-Methode zur Aufklärung der absoluten Konfiguration

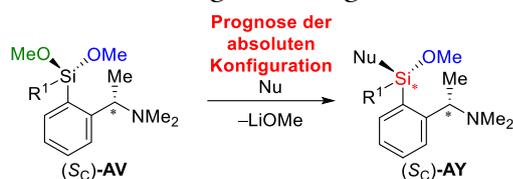


stereogener Verbindungen, vorausgesetzt die zu analysierende Verbindung besitzt einen nucleophilen Bereich. Die nicht-kovalente Wechselwirkung ermöglicht eine einfache Rückbestimmung über NMR-Spektroskopie und weitere analytische Methoden.

Die substratinduzierten diastereoselektiven Synthesen, basierend auf einem chiralen Aminrückgrat, lieferten bei der nucleophilen Substitution von Dimethoxysilanen mit Lithiumalkylen Si-stereogene Monomethoxysilane mit guten bis exzellenten Diastereomerenverhältnissen (bis > 99:1). Die wechselseitig komplementären Synthesen zeigen eine klare Stereodivergenz, wodurch experimentell eine kinetisch kontrollierte Reaktionsführung belegt ist. Dabei führen sterisch anspruchsvolle Lithiumalkyle zu besonders hohen Diastereomerenverhältnissen. Des Weiteren wird beobachtet, dass das Nucleophil einen deutlich stärkeren positiven Effekt auf die Chemo- und Stereoselektivität hat, als der Substituent. Außerdem begünstigen tiefe Temperaturen und unpolare Lösungsmittel die Chemoselektivität. Es konnte eine Mechanismushypothese für die Desymmetrisierung und Bildung der Si-stereogenen Monomethoxysilane mithilfe von quantenchemischen Berechnungen über eine innere nucleophile Substitution erarbeitet werden. Die Berechnungen zeigen, dass der Angriff des Nucleophils der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und eine energetische Bevorzugung genau desjenigen Diastereomers vorliegt, welches zu der experimentell beobachteten Konfiguration führt. Mithilfe der erhaltenen absoluten Konfigurationen des Siliciumzentrums wurde festgestellt, dass immer die räumlich identische Methoxygruppe (hier in grün dargestellt) am Silicium

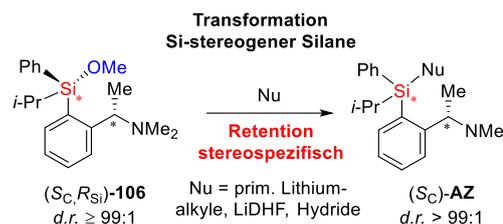


abgespalten wird. Somit kann für dieses System im Vorfeld der Synthese von Monomethoxysilanen eine Prognose der gebildeten absoluten Konfiguration am Silicium erfolgen und diese

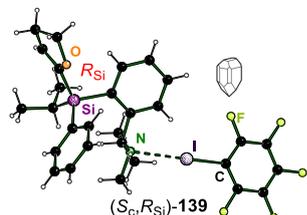


somit gezielt eingestellt werden. Für das hier intensiv untersuchte System gelingt das gezielte Einstellen absoluter Konfigurationen am Silicium, durch die nucleophile Substitution von Dimethoxysilanen mit Lithiumalkylen mit sehr hohen Chemo- und Stereoselektivitäten.

Die Si-stereogenen Monomethoxysilane wurden in einem weiteren Schritt in Studien zur Transformation der verbliebenen Methoxygruppe durch Substitution mit verschiedenen Nucleophilen eingesetzt. Die nucleophile Substitution der Monomethoxysilane verläuft stereospezifisch unter Retention der Konfiguration am Silicium für primäre Lithiumalkyle, heterozyklische Lithiumalkyle und Hydride ab. Mithilfe der Halogenbrücken-Methode konnte erneut erfolgreich die absolute Konfiguration für alle Transformationen aufgeklärt werden. Eine Mechanismushypothese für die Substitution der verbleibenden Methoxygruppe konnte mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen als innere nucleophile Substitution postuliert werden. Die Substitution von Lithiumalkylen und Hydriden an Monomethoxysilanen verläuft stereospezifisch unter Retention der Konfiguration am Silicium.



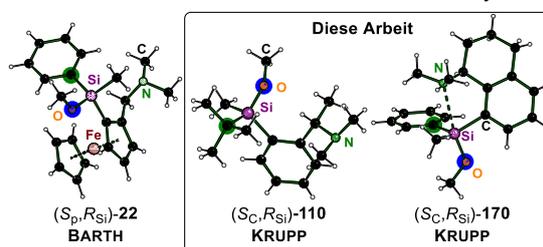
Bei der wechselseitigen substratinduzierten Synthese von Dihydrofuranylsilanen wird analog zu den Methoxysilanen eine Stereodivergenz beobachtet. Für eines der Si-stereogenen Dihydrofuranylsilane gelang die Zuordnung des Haupt- und Mindermengendiastereomers durch die bereits bekannten absoluten Konfigurationen aus dem Transformationskapitel. Die Analogie in der absoluten Konfiguration der Hauptdiastereomere zwischen den Methoxy- und DHF-Silanen spricht dafür, dass der Mechanismus der nucleophilen Substitution der Methoxy- und Dihydrofuranylsilane sehr ähnlich abläuft.



Innerhalb des eigenen Arbeitskreises sind zusammen mit dieser Arbeit nun drei Systeme bekannt, bei welchem die diastereoselektive Synthese über eine Reaktion von Methoxysilanen mit Lithiumalkylen unter Einfluss eines Aminsubstituenten unter Stereodivergenz verläuft. Dies lässt somit die Annahme zu, dass es sich bei der Kombination dieser Funktionalitäten in einem passenden räumlichen Abstand um eine robuste Methode handelt, gezielt den  $S_Ni$ -Mechanismus unter Vermeidung stabiler pentavalenter Intermediate für die stereoselektive Synthese zu nutzen. Zudem lies sich die Halogenbrückenmethode als reversible nicht-kovalente Derivatierungsmöglichkeit für die Aufklärung der absoluten Konfigurationen etablieren.

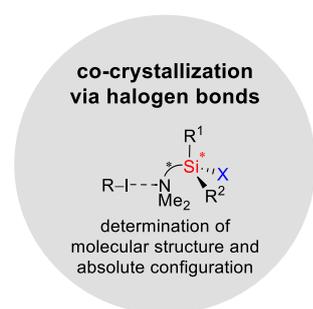
Innerhalb des eigenen Arbeitskreises sind zusammen mit dieser Arbeit nun drei Systeme bekannt, bei welchem die diastereoselektive Synthese über eine Reaktion von Methoxysilanen mit Lithiumalkylen unter Einfluss eines Aminsubstituenten unter Stereodivergenz verläuft.

Dies lässt somit die Annahme zu, dass es sich bei der Kombination dieser Funktionalitäten in einem passenden räumlichen Abstand um eine robuste Methode handelt, gezielt den  $S_Ni$ -Mechanismus unter Vermeidung stabiler pentavalenter Intermediate für die stereoselektive Synthese zu nutzen. Zudem lies sich die Halogenbrückenmethode als reversible nicht-kovalente Derivatierungsmöglichkeit für die Aufklärung der absoluten Konfigurationen etablieren.

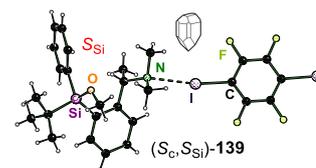


## Short Abstract

The focus of this work was to generate Si-stereogenic organosilanes via substrate induced diastereoselective synthesis with high diastereomeric excess and to investigate the reactions stereochemically. This was followed by intensive investigation of the stereochemical course of substitution reactions of the remaining functional groups. After synthesis of the Si-stereogenic silanes, the investigation of the absolute configuration was carried out via co-crystallization with the

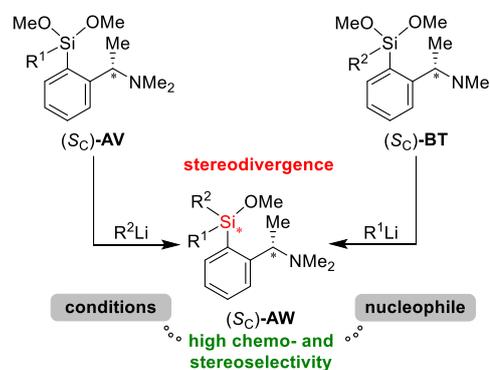
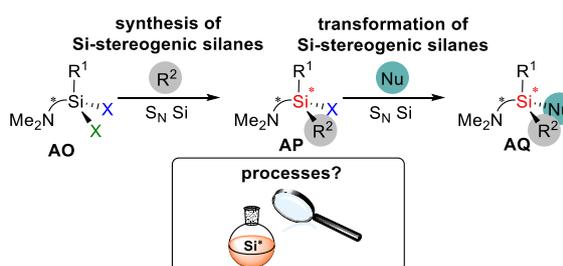


halogen bond method as non-covalent derivatization. In addition to the determination of the absolute configurations of the stereogenic silicon centers, the halogen bond method was also successfully used for the structural determination of achiral compounds. Thus, the halogen bond method is suitable for determining the absolute configuration of stereogenic

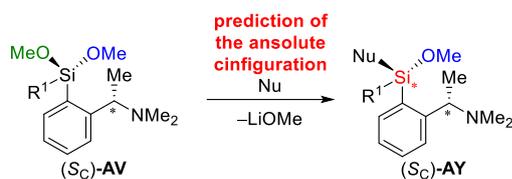


compounds, provided that the compound to be analyzed has a nucleophilic region. The non-covalent interaction allows easy redetermination via NMR spectroscopy and further analytical methods.

The substrate-induced diastereoselective synthesis, based on a chiral amine backbone, yielded Si-stereogenic monomethoxysilanes with good to excellent diastereomer ratios (up to > 99:1) upon nucleophilic substitution of dimethoxysilanes using lithium alkyls. The reciprocal synthesis clearly shows stereodivergence, providing experimental evidence for a kinetically controlled reaction. In this context, sterically demanding lithium alkyls lead to particularly high diastereomer ratios. Furthermore, it is observed that the nucleophile has a much stronger positive effect on chemo- and stereoselectivity than the substituent. In addition, low temperatures and nonpolar solvents favor a high chemoselectivity. A mechanism hypothesis for the desymmetrization and formation of the stereogenic monomethoxysilanes could be elaborated using quantum chemical calculations via an internal nucleophilic substitution. The calculations show that the attack of the nucleophile is the rate determining step of the reaction and that there is an energetic preference for exactly that diastereomer that leads to the experimentally observed configuration. With the aid of the obtained absolute configurations of the silicon center, it was determined that the spatially identical methoxy group (shown here in green) is always removed from the silicon. Thus, for this system, a prediction of the absolute configuration formed on the silicon can be made in advance of the synthesis of monomethoxy-



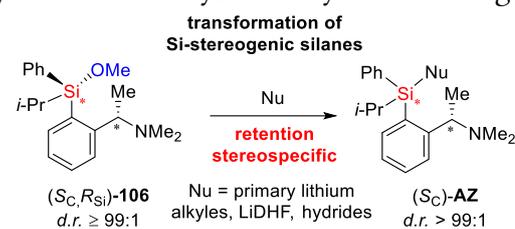
silanes, and this can thus be adjusted in a targeted manner. For the system intensively studied here, the selective setting of absolute configurations on silicon succeeds, through the nucleophilic



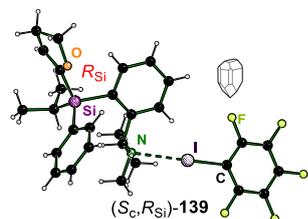
substitution of dimethoxysilanes with lithium alkyls with very high chemo- and stereoselectivities (up to > 99:1).

The Si-stereogenic monomethoxysilanes were used in a further step in studies to transform the remaining methoxy group by substitution with various nucleophiles. The nucleophilic substitution of the monomethoxysilanes proceeds stereospecifically by retention of the configuration on the silicon center for primary lithiumalkyls, heterocyclic lithiumalkyls and hydrides. Using the halogen bond method, the absolute configuration for all transformations could again be successfully determined. A hypothesis for the reaction mechanism of the substitution of the remaining methoxy group could be postulated as an internal nucleophilic substitution using quantum chemical calculations.

The substitution of lithium alkyls and hydrides on monomethoxysilanes proceeds stereospecifically with retention of the configuration on the silicon center.



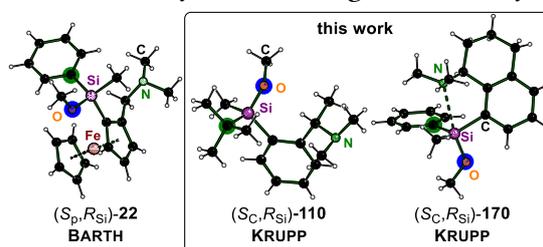
In the alternating substrate-induced synthesis of dihydrofuranylsilanes, a stereodivergence is



observed analogous to methoxysilanes. For one of the Si-stereogenic dihydrofuranyl silanes, the major and minor diastereomers could be identified with the knowledge from the transformation chapter. The analogy in the absolute configuration of the main diastereomers between the methoxy and DHF silanes suggests that

the mechanism of nucleophilic substitution of the methoxy and dihydrofuranyl silanes is very similar.

Within the working group, together with this work, three systems are now known in which diastereoselective synthesis proceeds via a reaction of methoxysilanes using lithium alkyls in the presence of an amine substituent under stereodivergence. Thus, the assumption that combining these functionalities at a suitable spatial distance is a robust method to specifically utilize the  $S_Ni$  mechanism while avoiding stable pentavalent intermediates for stereoselective synthesis can be classified as plausible. Moreover, the halogen bond method could be established as a reversible non-covalent derivatization possibility for the determination of the absolute configurations.



---

*„Ich habe gelernt, dass der Weg des Fortschritts weder kurz  
noch unbeschwerlich ist.“*

*–Marie Curie*



---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2019 bis August 2023 am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dortmund unter der Leitung von HERRN PROF. DR. CARSTEN STROHMANN angefertigt.

---

## **Danksagung**

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater HERRN PROF. DR. CARSTEN STROHMANN bedanken, dass ich meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte. Vielen Dank für dieses spannende und herausfordernde Themengebiet, die entgegengebrachte Freiheit, die konstruktiven Gespräche und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Vielen Dank für die Möglichkeit sich bei zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen persönlich und wissenschaftlich entwickeln zu können.

Ein großer Dank geht an HERRN PROF. DR. NORBERT KRAUSE für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Insbesondere Danke ich PROF. DR. ULLRICH ENGLERT und FRAU DR. RUIMIN WANG für die Elektronendichtebestimmung meiner Strukturdaten.

Darüber hinaus möchte ich mich bei den Einrichtungen der CCB bedanken, die bei einer synthetischen Arbeit notwendig sind. Ein großer Dank geht an die Mitarbeiter der NMR-Abteilung unter der Leitung von HERRN APL. PROF. DR. HILLER für das Messen zahlreicher NMR-Proben. Auch HERRN HÜFFNER danke ich für Durchführung der Elementaranalysen.

Besonders möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis für die jahrelange Unterstützung und freundschaftliche Atmosphäre bedanken. Einigen Menschen möchte ich jedoch gesondert Danken:

Ein großer Dank geht an meine Bachelorstudent\*innen DANIEL CLEMENS, FRANZISKA KLOTZ, meine Masterpraktikant\*innen GIZEM KARATAS, TAMARA BINNENBRINKMANN, PAUL ERIK SCHNEIDER, ARNOLD RESSEL und an meinen Auszubildenen THOMAS MANTEUFEL für die hilfreiche Unterstützung im Labor und die lustigen Gespräche. Danke, FRANZI, für die zahlreichen niedlichen Katzenfotos und dass du mich noch heute regelmäßig zum Lachen bringst.

Ein besonderer Dank geht an JESSICA WEGGE, die das Arbeiten im Arbeitskreis so angenehm macht. Du bist bei jedem Problem zur Stelle und hast immer eine Lösung parat. Danke für deine jahrelange Unterstützung.

Ich danke dem Småland, bestehend aus JONATHAN WATTENBERG, JOHANNES KLEINHEIDER und DR. REBECCA SCHEEL. Ich danke euch für die vielen Jahre, die wir gemeinsam gemeistert und

---

uns gegenseitig unterstützt haben. Ich erinnere mich gerne an die gemeinsamen Schreib- und Laborphasen und Abende im Kaffeeraum mit dem ein oder anderen Teilnehmergetränk.

Des Weiteren möchte ich mich bei dem Kristallographen-Team, vor allem meinen Mentor\*innen DR. LENA KNAUER, DR. FELIX OTTE und DR. LUKAS BRIEGER dafür bedanken, dass ihr mir das spannende Themengebiet der Kristallographie nähergebracht habt. Hiermit übergebe ich die Verantwortung an JAN-LUKAS KIRCHHOFF, ANNIKA SCHMIDT und TOBIAS SCHRIMPF, der neuen Generation Kristallographen, die das mit Bravour meistern werden.

Ich danke meinen Büronachbar\*innen ANNIKA SCHMIDT und MORITZ ACHTERNBOSCH für die gemeinsame Zeit im Büro. MORITZ, du hast mich regelmäßig zur Weißglut getrieben und ANNIKA, dir, danke ich für die ruhige und angenehme Atmosphäre während meiner Schreibphase und die Begeisterung darüber, wenn du mal wieder eine neue Doku gesehen hast und ganz euphorisch die neu gelernten Dinge schilderst.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern dieses Arbeitskreises danke ich für die wertvollen Gespräche, auch abseits der Chemie, die vielen gemeinsamen Stunden und Unternehmungen. Ich habe bestimmt mit jedem von euch mindestens ein Selfie.

DR. EVA BARTH, DR. FELIX LANGENOHL, ANDREA SZCZYGIELSKI und ANNA LENA GRUNENDAHL danke ich sehr für die Durchsicht dieser Arbeit, da man mit der Zeit ein Auge für die kleinen Dinge verliert.

Neben dem Arbeitskreis möchte ich einigen weiteren Menschen danken:

Liebe Minions, euch danke ich dafür, dass ihr immer ein offenes Ohr habt und wir uns gemeinsam beim Sport ablenken und verausgaben konnten.

Ein großer Dank geht an JANA SOSNITZKI und JULIANA GRETZ, die ich ganz zu Beginn meines Studiums kennengelernt habe. Auch wenn sich unsere Wege fachlich getrennt haben, bin ich froh, dass wir uns regelmäßig in Meggen sehen.

Meiner Familie, besonders ANDREA und JÖRG SZCZYGIELSKI, möchte ich dafür danken, dass ihr mich all die Jahre unterstützt und mir den Rücken freigehalten habt. Ihr standet immer hinter meinen Entscheidungen und habt mir ermöglicht der Mensch zu werden der ich heute bin. Auch meinen drei großen Brüdern LUKAS VIRNICH, TOBIAS KRUPP und JONAS KIELPINSKI möchte ich dafür Danken, dass ihr immer für mich da wart und ihr so liebe Menschen in unsere Familie gebracht habt.

---

Auch möchte ich mich bei FAMILIE BARTH & CO. KG dafür bedanken, dass ihr mich so herzlich aufgenommen habt. Danke, für die zahlreichen Abendessen und aufschlussreichen Unterhaltungen. Den Mitgliedern des VIEH-VEREINS danke ich für die gemeinsamen Unternehmungen fernab der Universität. Und JANINA GRUBB, dir vielen Dank für die gemeinsamen Mittagessen und Treffen an der Uni während der Schreibphase. Wie sagt man doch so schön: *geteiltes Leid ist halbes Leid.*

Zum Schluss möchte ich mich bei dir bedanken, DR. EVA BARTH, dafür dass du all die Jahre für mich da warst und mich während meines Weges begleitet und unterstützt hast. Du hast mir den Rücken freigehalten und mich motiviert weiter zu machen. Ich freue mich auf die vielen gemeinsamen Jahre mit dir.



---

## Publikationsliste

### Zeitschriftenartikel

*A highly enantioselective intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition yields novel pseudo-natural product inhibitors of the Hedgehog signaling pathway*

J. Liu, R. Zhang, S. Mallick, S. Patil, C. Wientjens, J. Flegel, A. Krupp, C. Strohmann, C. Grassin, C. Merten, A. Pahl, M. Grigalunas, H. Waldmann, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 7936–7943.

*Silver-based coordination polymers assembled by dithioether ligands: potential antibacterial materials despite received ideas*

Q. Gaudillat, A. Krupp, T. Zwingelstein, V. Humblot, C. Strohmann, I. Jourdain, M. Knorr, L. Viau, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 5859–5864.

*Crystal structures and Hirshfeld surface analyses of tetrakis(4,5-dihydrofuran-2-yl)silane and tetrakis(4,5-dihydrofuran-2-yl)germane*

A. Ressel, A. Krupp, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2023**, *E79*, 458–464.

*Reaction of Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> with quinoxaline in the presence of HI. Synthesis of 5,6,7,8-tetranitro-1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline-2,3-diol by serendipity: Crystal Structure, Hirshfeld and optical study of a novel energetic compound*

M. Hamdouni, C. Hrizi, H. E. Ahmed, M. Knorr, A. Krupp, C. Strohmann, S. Chaabouni, *J. Mol. Struct.* **2023**, *1274*, 134590.

*New spiropyrrolothiazole derivatives bearing an oxazolone moiety as potential antidiabetic agent: Design, synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, ADME and molecular docking studies*

M. B. Mahmmoud, S. Boudriga, K. Hamden, M. Askri, M. Knorr, C. Strohmann, L. Brieger, A. Krupp, E. H. Anouar, M. Snoussi, K. Aouadi, A. Kadri, *J. Mol. Struct.* **2022**, *1254*, 132398.

*Crystal structures and Hirshfeld surface analyses of bis-(4,5-dihydrofuran-2-yl)dimethylsilane and (4,5-dihydrofuran-2-yl)(methyl)diphenylsilane*

A. Schmidt, A. Krupp, E. R. Barth, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2022**, *E78*, 23–28.

*Cascade aza-Wittig/6π-Electrocyclization in the Synthesis of 1,6-Dihydropyridines*

V. Polychronidou, A. Krupp, C. Strohmann, A. P. Antonchick, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6024–6029.

---

*Crystal structures of 9-[bis(benzylsulfanyl)methyl]anthracene and of cyclo-dodecakis( $\mu_2$ -phenyl-methanethiolato- $\kappa^2$ S:S)hexapalladium(6 Pd–Pd)–anthracene-9,10-dione (1/1)*

A. Raghuvanshi, A. Krupp, L. Viau, M. Knorr, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2021**, E77, 718–725.

*Synthesis, Crystal Structures and Hirshfeld Analyses of Phosphonothioamidates (EtO)<sub>2</sub>P(=O)C(=S)N(H)R (R = Cy, Bz) and their Coordination on CuI and HgX<sub>2</sub> (X = Br, I)*

W. Arar, A. Khatyr, M. Knorr, L. Brieger, A. Krupp, C. Strohmann, M. Lotfi Efrif, A. Ben Akacha, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2021**, 196, 845–858.

*Crystal structures, Hirshfeld atom refinements and Hirshfeld surface analyses of tris-(4,5-dihydrofuran-2-yl)methylsilane and tris-(4,5-dihydrofuran-2-yl)phenylsilane*

A. Krupp, E. R. Barth, R. Seymen, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2020**, E76, 1514–1519.

*Crystal structures of [(N,N-dimethylamino)methyl]ferrocene and (R<sub>p</sub>,R<sub>p</sub>)-bis[2-[(dimethylamino)methyl]ferrocenyl]dimethylsilane*

A. Krupp, J. Wegge, F. Otte, J. Kleinheider, H. Wall, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2020**, E76, 1437–1441.

*Higher Carbon Analogues of 1,4-Dihydropyridines as Potent TGF $\beta$ /Smad Inhibitors*

E. R. Barth, D. Längle, F. Wesseler, C. Golz, A. Krupp, D. Schade, C. Strohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 176–181.

*Kinetically controlled asymmetric synthesis of silicon-stereogenic methoxy silanes using a planar chiral ferrocene backbone*

E. R. Barth, A. Krupp, F. Langenohl, L. Brieger, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6882–6885.

*Insights into the Kinetics of the Resistance Formation of Bacteria against Ciprofloxacin Poly(2-methyl-2-oxazoline) Conjugates*

M. Schmidt, A. Romanovska, Y. Wolf, T.-D. Nguyen, A. Krupp, H. L. Tumbrink, J. Lategahn, J. Volmer, D. Rauh, S. Luetz, C. Krumm, J. C. Tiller, *Bioconjugate Chem.* **2018**, 29, 2671–2678.

---

## Tagungsbeiträge

### *Transformation and Crystallization of Stereogenic Silicon Centers*

F. D. Klotz, A. Krupp, C. Strohmann, *Gordon Research Conference on Physical Organic Chemistry 2023*, Holderness, USA **2023**, Poster 48.

### *Dithioether-based silver coordination polymers: architectures and antibacterial activity*

Q. Gaudillat, A. Krupp, C. Strohmann, V. Humblot, T. Zwingelstein, I. Jourdain, M. Knorr, L. Viau, *SCF 2023 Congress*, Nantes **2023**, Vortrag 161.

### *Crystal Structure, thermal study, vibrational and optical properties of a novel dinuclear Bismuth(III) Iodidetriethylenedipyridine compound*

M. Essid, C. Hrizi, A. Khatyr, M. Knorr, A. Krupp, C. Strohmann, S. Ammar, *8th Organic Chemistry Conference and 4th Science & Engineering of Polymeric Materials*, Tunisia **2023**, Kurzvortrag OC-41A.

### *X-Ray Structure Analysis and Determination of Absolute Configuration by Co-Crystallization via Halogen Bonding*

A. Krupp, C. Strohmann, *11th Young Chemists Symposium Ruhr*, Dortmund **2023**, Poster P1A.

### *Transformation and Crystallization of Stereogenic Silicon Centers*

F. D. Klotz, A. Krupp, C. Strohmann, *11th Young Chemists Symposium Ruhr*, Dortmund **2023**, Poster P9A.

### *Phosphonothioamides as ligands in coordination chemistry*

W. Arar, A. Khatyr, M. Knorr, L. Brieger, A. Krupp, C. Strohmann, M. L. Efrat, A. Ben Akacha, *Tunisia Chemistry Conference 2022*, Tunisia **2022**, Poster PC12.

### *X-Ray Structure Analysis and Determination of Absolute Configuration by Co-Crystallization via Halogen Bonding*

A. Krupp, F. D. Klotz, C. Strohmann, *21st Conference on Inorganic Chemistry (Wöhler-Vereinigung)*, Marburg **2022**, Poster W073.

### *Transformation and Crystallization of Stereogenic Silicon Centers*

F. D. Klotz, A. Krupp, C. Strohmann, *21st Conference on Inorganic Chemistry (Wöhler-Vereinigung)*, Marburg **2022**, Poster W065.

### *Selective Synthesis and Crystallization of Stereogenic Silicon Centers*

A. Krupp, C. Strohmann, *8th EuChemS Chemistry Congress 2022*, Lissabon **2022**, Poster A.11.

---

*Dithioether-based silver coordination polymers: architectures and antibacterial activity*

Q. Gaudillat, A. Krupp, C. Strohmann, V. Humblot, T. Zwingelstein, I. Jourdain, M. Knorr, L. Viau, *1ère Journée Scientifique SCF-GFP Grand-Est*, Besançon **2022**, Poster P07.

*Dithioether-based silver coordination polymers: architectures and antibacterial activity*

Q. Gaudillat, A. Krupp, C. Strohmann, V. Humblot, T. Zwingelstein, I. Jourdain, M. Knorr, L. Viau, *5th Plenary Days GdR B2i*, Dijon **2022**, Poster G-1.

*Transformation and Crystallization of Stereogenic Silicon Centers*

F. D. Klotz, A. Krupp, C. Strohmann, *Online-Conference: GDCh Wissenschaftsforum: "Chemists create solutions"*, **2021**, Poster AN049.

*Selective Synthesis and Crystallization of Stereogenic Silicon Centers*

A. Krupp, F. D. Klotz, D. Clemens, C. Strohmann, *Online Conference: 19th International Symposium on Silicon Chemistry*, Toulouse **2021**, Poster P192.

*Selective Synthesis and Transformation of Stereogenic Silicon Centers*

C. Strohmann, E. R. Barth, F. Langenohl, A. Krupp, *GDCh Wissenschaftsforum „Chemie – das gemeinsame Element“*, Aachen **2019**, Vortrag.

*Dihydrofuranylsilane: Nucleophile Substitutionen an aktivierten Si–C-Bindungen*

A. Krupp, E. R. Barth, C. Strohmann, *9th Young Chemists Symposium Ruhr*, Bochum **2018**, Poster P50.

*Dihydrofuranylsilane: Nucleophile Substitutionen an aktivierten Si–C-Bindungen*

A. Krupp, E. R. Barth, C. Strohmann, *19. Vortragstagung für Anorganische Chemie (Wöhler-Vereinigung)*, Regensburg **2018**, Poster P-190.

*Dihydrofuranylsilane: Nucleophile Substitutionen an aktivierten Si–C-Bindungen*

A. Krupp, E. R. Barth, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum "Chemie bewegt" (Wöhler Vereinigung)*, Berlin **2017**, Poster AN123.

---

## Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
°C	Grad Celsius
Å	Ångström
An	Angriff
Ar	Aryl
Aus	Austritt
Bn	Benzyl
BPR	BERRY-Pseudorotation
br.	Breites Signal
Bu	Butyl
bzw.	Beziehungsweise
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
d	Tag(e)
$\delta$	Chemische Verschiebung
<i>d.r.</i>	engl. <i>diastereomeric ratio</i> (Diastereomerenverhältnis)
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett von Dubletts
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DHF	Dihydrofuranyl
<i>dia</i>	Diastereomer
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
D <sub>maj</sub>	Hauptmengendiastereomer
DME	Dimethylether
D <sub>min</sub>	Mindermengendiastereomer
DNS	Desoxyribonukleinsäure
dt	Dublett von Tripletts
<i>e.e.</i>	engl. <i>enantiomeric excess</i> (Enantiomerenüberschuss)
<i>e.r.</i>	engl. <i>enantiomeric ratio</i> (Enantiomerenverhältnis)
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie

---

Ed	Edukt
ED	Elektronendichte
EI	Elektronenstoßionisation
El	Elektrophil
<i>ent</i>	Enantiomer
eq.	Äquivalente
E <sub>rel</sub>	relative Energie
ESP	Elektrostatisches Potential
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	lat. <i>et alia</i> [und andere (Personen)]
eV	Elektronen-Volt
ΔG	Standardgibbsenergie
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ggf.	gegebenenfalls
ΔH	Standardenthalpie
h	Stunde(n)
HB	Wasserstoffbrücke
HMBC	engl. <i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence</i>
HOMO	engl.: <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	Engl. <i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Hochleistungsflüssigchromatographie)
HSQC	engl. <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
IM	Intermediat
INEPT	engl. <i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer</i>
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IUPAC	engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
kJ	Kilojoule
L	Ligand
LUMO	engl.: <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
M	Monoisotopische Masse
M	Molar [mol/L]

---

---

m	Multipllett
<i>m/z</i>	Masse zu Ladungsverhältnis
M062X	Minnesota Hybrid-Funktional
Me	Methyl
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
${}^nJ_{XY}$	Kopplung des Kerns X mit einem über n Bindungen entfernten Kern Y
NMR	engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (magnetische Kernresonanz)
Np	Naphthyl
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Propyl
Nu	Nucleophil
Ph	Phenyl
Pm	Pikometer
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	Produkt
q	quartett
<i>R</i>	lat. <i>Rectus</i> [rechts(-drehende absolute Konfiguration)]
R	organischer Rest
<i>rac</i>	racemisch
Rk	Reaktionskoordinate
Rt	Raumtemperatur
<i>S</i>	lat. <i>Sinister</i> [links(-drehende absolute Konfiguration)]
s	Singulett
<i>s</i> -Bu	<i>Sec</i> -Butyl
sept	Septett
SI	franz. <i>Système international d'unités</i> (Internationales Einheitssystem)
SMP	(2 <i>S</i> )-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin

---

---

S <sub>N</sub> 1	Monomolekulare nucleophile Substitution
S <sub>N</sub> 2	Bimolekulare nucleophile Substitution
S <sub>N</sub> i	Intramolekulare nucleophile Substitution
T	Temperatur
t	triplett
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethyldiamin
t <sub>R</sub>	Retentionszeit
TS	Übergangszustand
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vor	Vorkoordination
X	Abgangsgruppe und/oder Halogenatome
XB	Halogenbrücke
Y	LEWIS-Basen, $\pi$ -Systeme, Anionen
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
ZNS	Zentrales Nervensystem
ZPE	engl. <i>Zero Point Energy</i> (Nullpunktsenergie)

Alle Einheiten mit Ausnahme von Ångström (Å) und Grad Celsius (°C) folgen der SI-Konvention. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. Im Falle einer nicht eindeutig nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierung kam eine Fragmentsummenformelschreibweise zum Einsatz. Strukturformeln mit definierten Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Großbuchstaben versehen. Die Bezeichnung von energieoptimierten Strukturen aus den DFT-Rechnungen erfolgte nach Plausibilitätsüberlegungen. An einigen Stellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung verzichtet. Deskriptoren zur Bezeichnung stereochemischer Aspekte wurden den Verbindungen vorangestellt. Absolute Konfigurationen, sofern bekannt, sind nach CIP-Priorisierung mit *R* und *S* klassifiziert, und das stereogene Zentrum über den Index spezifiziert. Die Vorsilbe *ent*

---

unterscheidet die Enantiomere einer Verbindung ohne das Wissen über die im Einzelnen vorliegenden absoluten Konfigurationen, während dieselbe Funktion für Diastereomere mit *dia* ausgeführt wird. Mit dem Präfix *rac* wird das Vorhandensein beider Enantiomere einer Verbindung in gleichen Anteilen benannt (auch wenn aus Übersichtsgründen nur eine absolute Konfiguration abgebildet ist). Die Angaben *like* und *unlike* bezeichnen die relativen Konfigurationen von Diastereomeren einer Verbindung. Wird eine dieser Vorsilben verwendet, so bezieht sie sich auf das Hauptmengendiastereomer.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b> .....	<b>5</b>
2.1	Grundbegriffe der Stereochemie <sup>[1,12-15]</sup>	5
2.1.1	Statische Stereochemie .....	5
2.1.2	Dynamische Stereochemie .....	8
2.2	Grundlegende Eigenschaften und Reaktivitäten des Elements Silicium	10
2.2.1	Pentakoordinierte Silane und BERRY-Pseudorotation.....	11
2.2.2	Nucleophile Substitutionen am Silicium.....	13
2.3	Aufbau chiraler Organosilane	18
2.3.1	Separierung von Stereoisomeren.....	18
2.3.2	Stereoselektive Synthesen.....	20
2.4	Transformation chiraler Organosilane	27
2.4.1	Nucleophile Substitution am Silicium .....	27
2.4.2	Elektrophile Substitution am Silicium – stereogene Silylanionen .....	29
2.5	Anwendung chiraler Organosilane	31
2.6	Halogenbrücken	35
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>41</b>
4.1	Verwendung von Halogenbrücken zur Co-Kristallisation von Si-stereogenen Silanen	42
4.1.1	Anwendung der Halogenbrücken-Methode auf erste Testsysteme.....	45
4.1.2	Halogenbrücken-Addukte der chiralen Rückgrate .....	51
4.1.3	Halogenbrücken-Addukte mit Ethern .....	59
4.1.4	Zwischenfazit .....	69
4.2	Diastereoselektive Synthese von Monomethoxysilanen	73
4.2.1	Darstellung und Kristallisation der prostereogenen Dimethoxysilane.....	73
4.2.2	Stereoselektive Synthese von Monomethoxysilanen und Kristallisation zur Aufklärung der absoluten Konfigurationen.....	87
4.2.3	Einfluss des sterischen Anspruchs der Reaktionspartner auf den Syntheserfolg.....	124
4.2.4	Mechanistische Betrachtung der stereoselektiven Synthese von Monomethoxysilanen.....	128
4.2.5	Zwischenfazit .....	139
4.3	Transformationsstudien an Si-stereogenen Monomethoxysilanen	141
4.3.1	Transformationsstudien mit primären Lithiumalkylen.....	142
4.3.2	Transformationsstudien mit sekundären und tertiären Lithiumalkylen .....	153
4.3.3	Transformationsstudien mit heterozyklischen Lithiumalkylen.....	158

4.3.4	Transformationsstudien mit Hydriden.....	161
4.3.5	Transformationsstudien mit Lithiumamiden .....	164
4.3.6	Mechanistische Betrachtung der Transformation Si-stereogener Monomethoxysilane mit verschiedenen Nucleophilen.....	165
4.3.7	Zwischenfazit .....	168
4.4	Diastereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuranyl)silanen	171
4.4.1	Darstellung und Kristallisation der prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)silane .....	171
4.4.2	Stereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuranyl)silanen und Kristallisation zur Aufklärung der absoluten Konfigurationen .....	179
4.4.3	Zwischenfazit .....	191
4.5	Stereoselektive Synthese basierend auf weiteren sterisch anspruchsvollen chiralen Aminrückgraten	193
4.5.1	Darstellung prostereogener Dimethoxysilane basierend auf (S <sub>C</sub> )-Nikotin.....	193
4.5.2	Untersuchung der Regioselektivität der Lithiierung von THNA .....	200
4.5.3	Synthese der Si-prostereogenen Vorstufen basierend auf (S <sub>C</sub> )-THNA.....	210
4.5.4	Stereoselektive Synthese von Monomethoxysilanen basierend auf (S <sub>C</sub> )-THNA.....	212
4.5.5	Betrachtung der pentakoordinierten Silane in Lösung.....	221
4.5.6	Zwischenfazit .....	225
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>227</b>
5.1	Halogenbrücken-Methode	228
5.2	Diastereoselektive Synthese von Monomethoxysilanen	230
5.3	Transformationsstudien an Si-stereogenen Monomethoxysilanen	232
5.4	Diastereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuranyl)silanen	232
5.5	Stereoselektive Synthese basierend auf weiteren sterisch anspruchsvollen chiralen Aminrückgraten	233
<b>6</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>237</b>
6.1	Arbeits- und Messtechniken	237
6.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	237
6.1.2	Analytische Methoden und Messtechniken .....	238
6.2	Synthesen	243
6.2.1	Methylierung von Aminen über ESCHWEILER-CLARKE .....	243
6.2.2	Synthese von Tris(dihydrofuranyl)silanen .....	246
6.2.3	Synthese von Trimethoxysilanen .....	249
6.2.4	Synthese prostereogener Vorstufen basierend auf (S <sub>C</sub> )-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (66).....	250
6.2.5	Synthese prostereogener Vorstufen basierend auf N,N-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1- naphthylamin (67).....	262
6.2.6	Synthese prostereogener Vorstufen basierend auf (S <sub>C</sub> )-Nikotin (68).....	267

---

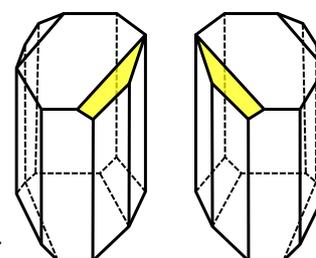
6.2.7	Substratinduzierte stereoselektive Synthesen von Monomethoxysilanen basierend auf ( <i>S<sub>C</sub></i> )- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin(66).....	270
6.2.8	Reagenzinduzierte stereoselektive Synthesen von Mono(dihydrofuranyl)silanen basierend auf <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (66) .....	303
6.2.9	Substratinduzierte stereoselektive Synthesen von Mono(dihydrofuranyl)silanen basierend auf ( <i>S<sub>C</sub></i> )- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (66).....	305
6.2.10	Substratinduzierte stereoselektive Synthesen von Monomethoxysilanen basierend auf <i>N,N</i> -Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67).....	311
6.2.11	Transformationsstudien an Si-stereogenen Monomethoxysilanen basierend auf ( <i>S<sub>C</sub></i> )- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (66).....	314
6.2.12	Co-Kristallisation prostereogener Vorstufen über Halogenbrücken basierend auf ( <i>S<sub>C</sub></i> )- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin(66).....	327
6.2.13	Co-Kristallisation prostereogener Vorstufen über Halogenbrücken basierend auf <i>N,N</i> -Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67).....	335
6.2.14	Co-Kristallisation stereogener Monomethoxysilane über Halogenbrücken basierend auf ( <i>S<sub>C</sub></i> )- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (66) .....	338
6.2.15	Co-Kristallisation stereogener Organosilane über Halogenbrücken basierend auf ( <i>S<sub>C</sub></i> )- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (66).....	352
6.2.16	Co-Kristallisation stereogener Silane über Halogenbrücken basierend auf <i>N,N</i> -Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67) .....	357
6.2.17	Co-Kristallisation weiterer Halogenbrücken .....	358
6.2.18	Lithiierung von <i>N,N</i> -Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67) .....	363
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>367</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>375</b>



# 1 Einleitung

Seit Beginn der Zeit versucht der Mensch das Leben und den Aufbau der Welt zu begreifen. Bereits im Altertum war dem Menschen bewusst, dass die Welt aus weitaus kleineren Einheiten aufgebaut ist, als er mit seinem bloßen Auge erkennen kann. Dieses Streben nach Wissen hat den Menschen dazu gebracht immer neue Entdeckungen zu machen und dadurch den Aufbau der Welt nach und nach zu verstehen.

Bereits bevor der Mensch Kenntnisse über die Struktur von Molekülen hatte, konnte dieser einzelne Phänomene der Stereochemie beobachten. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts beobachtete HAÜY das Vorhandensein spiegelsymmetrischer Quarzkristalle. Nur wenige Jahre danach beobachtete BIOT, dass manche Quarzkristalle die Ebene des linear polarisierten Lichts nach rechts bzw. links drehten. 1815 beobachtete er, dass auch Campher, Saccharose und Weinsäure die Eigenschaft besitzen, dass sie optisch aktiv sind.<sup>[1,2]</sup> LOUIS PASTEUR war ein französischer Chemiker, welcher zu den Begründern der Stereochemie im Jahr 1848 gehört. PASTEUR untersuchte die Kristalle der Weinsäure unter einem Lichtmikroskop und



**Abbildung 1.1:** Darstellung der enantiomorphen Weinsäurekristalle von PASTEUR.

erkannte, dass die Kristalle sowohl in rechter, als auch in linker Form vorkamen (siehe Abbildung 1.1). Er trennte die Kristalle mit einer Pinzette entsprechend ihrer Links-Rechts-Asymmetrie und nach Auflösen der Kristalle konnte er erkennen, dass diese die Ebene des linear polarisierten Lichts um den gleichen Betrag in entgegengesetzter Richtung drehten. Nach Kombination zweier Lösungen der beiden Kristallsorten mit identischer Konzentration beobachtete er optische Inaktivität, das linear polarisierte Licht wurde nicht mehr gedreht. Im Alter von 25 Jahren stellte PASTEUR diese Entdeckung vor der Akademie der Wissenschaft vor. Bereits 1860 stellte er die Hypothese auf, dass die asymmetrische Kristallform ihre Ursache in der asymmetrischen Gruppierung der Atome im Molekül haben muss.<sup>[2,3]</sup> Das Experiment von PASTEUR wurde 2003 als „schönstes Experiment in der Geschichte der Chemie“ bezeichnet, da es nicht nur den Zusammenhang von physikalischen Eigenschaften und chemischer Struktur nachwies, sondern auch zeigte wie Lösung und kristalline Form eines Stoffes zusammenhängen.<sup>[4]</sup> Heute, über 200 Jahre später, ist der Aufbau chiraler Verbindungen eines der wichtigsten Forschungsgebiete der Chemie. Dies zeigt sich unter anderem darin, dass BENJAMIN LIST und DAVID W. C. MACMILLAN für ihre Arbeiten zur asymmetrischen Organokatalyse mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden.<sup>[5]</sup>

Bis heute ist unklar warum lebenswichtige Moleküle nur homochiral auftreten. So kommen Aminosäuren in der Natur nur in ihrer L- und Zucker nur in ihrer D-Form vor. Des Weiteren basiert unser Erbgut, die Desoxyribonukleinsäure (DNS) ausschließlich aus rechtshändigen Bausteinen. Neben abiotischen Erklärungsversuchen, wonach die Homochiralität ein zufälliges Ereignis sei, wird häufig von minimalen energetischen Unterschieden durch paritätsverletzende elektroschwache Wechselwirkungen gesprochen. Mittlerweile ist experimentell bestätigt, dass schwache Wechselwirkungen im Gegensatz zu den anderen grundlegenden physikalischen Kräften (Elektromagnetismus, starke Wechselwirkungen und Gravitation), durch die Elementarteilchen miteinander wechselwirken, die Parität (Physik: Symmetrieeigenschaft bei der simultanen Inversion aller Raumkoordinaten eines Objekts) verletzen. Somit ist die intrinsische Händigkeit bestimmter Elementarteilchen bekannt und in dem uns bis jetzt bekannten Universum liegen nur linkshändige Neutrinos und rechtshändige Antineutrinos vor. Eine gemeinsame Betrachtung der elektromagnetischen und schwachen Wechselwirkung führt zur paritätsverletzenden elektroschwachen Wechselwirkung. Die daraus resultierende Z-Kraft wirkt zwischen den Elektronen und dem Atomkern und kann wegen ihres paritätsverletzenden Charakters zwischen rechts und links unterscheiden. Dieser Befund zeigt, dass Chiralität auf Ebene der Elementarteilchen existiert.<sup>[6,7]</sup> *Ab-initio* Berechnungen [Parity Violation Energy Difference (PVED)] veranschaulichen, dass die aus der Paritätsverletzung resultierenden Energiedifferenzen zwischen Enantiomeren Aminosäuren bei etwa  $10^{-16}$  J/mol liegen. Zumindest zeigt dies, dass der Grund für die Homochiralität in der Natur schon auf der Ebene der Elementarteilchen beginnen könnte, wobei betont werden muss, dass dies kein Beweis für den Ursprung der Homochiralität darstellt.<sup>[6-8]</sup> Des Weiteren konnten Quellen zirkular polarisierten Lichts im Kosmos entdeckt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass durch asymmetrische Photolyse von



**Abbildung 1.2:** Erstes chirales Molekül, welches im Weltraum nachgewiesen werden konnte.

organischem Material in interstellaren Wolken chirale Moleküle erzeugt werden können.<sup>[7,9]</sup> Eine Ablagerung nicht racemischer Materialien extraterrestrischen Ursprungs auf der Erde können eine weitere mögliche Erklärung zur Biohomochiralität liefern. Ein bemerkenswerter Fund ist die Entdeckung von L-Alanin mit einem signifikanten Enantiomerenüberschuss in Proben eines Meteoriten in Australien.<sup>[10]</sup> Somit wäre es möglich, dass beim Ursprung von Leben bestimmte chirale Biomoleküle nicht in gleichen Verhältnissen vorhanden waren, da z.B. Meteoriten oder die Urwolke bereits chemisch asymmetrisch gewesen sein könnte. Um dieser Hypothese nachzugehen haben

Forscher vom *National Radio Astronomy Observatory* (NRAO) 2016 in Charlottesville die Molekülwolke Sagittarius B2 im Zentrum der Milchstraße genauer untersucht. Mithilfe des *Green-Bank-Radioteleskops* in Virginia konnte innerhalb des Spektrums der Radiostrahlung die chirale Verbindung Propylenoxid nachgewiesen werden (siehe Abbildung 1.2). Bisher können die Forscher noch keine Aussage über den Mengenanteil der Enantiomere treffen, aber dennoch ist es ein erster wichtiger Schritt über den Nachweis von Chiralität im Weltall.<sup>[11]</sup> Diese Forschungsergebnisse zeigen wie omnipräsent die Notwendigkeit chirale Verbindungen nachweisen zu können in der aktuellen Forschung ist. Sie spielt für die Identifizierung und Quantifizierung von chiralen Molekülen in interstellaren Wolken ebenso eine Rolle, wie für den Chemiker, der im Labor die Synthese von asymmetrischen Molekülen durchführt.



## 2 Kenntnisstand

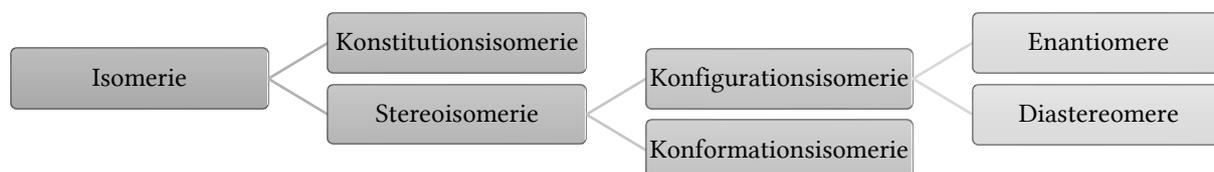
Im Folgenden sollen die grundlegenden Begriffe der Stereochemie definiert werden. Dies soll keineswegs eine vollständige Beschreibung des hochkomplexen Themengebietes darstellen, sondern lediglich einen Überblick über die Begriffe geben, die für die vorliegende Arbeit relevant sind. Einen tieferen Einblick in dieses Themengebiet liefern die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) und die Werke von POPPE, HELLWICH, BRÜCKNER und SCHMIERMUND, welche Grundlage für das folgende Kapitel sind.<sup>[1,12-15]</sup>

### 2.1 Grundbegriffe der Stereochemie<sup>[1,12-15]</sup>

Die Stereochemie beschäftigt sich mit dem dreidimensionalen Aufbau von Molekülen und wird auch als „Raumchemie“ oder „räumliche Chemie“ bezeichnet. Im Wesentlichen kann zwischen der statischen Stereochemie und dynamischen Stereochemie unterschieden werden. Als statische Stereochemie wird der dreidimensionale Aufbau von Verbindungen mit gleicher Zusammensetzung, aber einer unterschiedlichen Anordnung der Atome bezeichnet. Bei der dynamischen Stereochemie handelt es sich um den räumlichen Ablauf chemischer Reaktionen unter Beteiligung stereoisomerer Moleküle.

#### 2.1.1 Statische Stereochemie

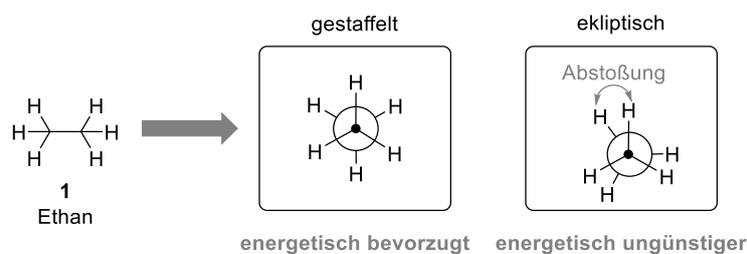
Ein wichtiger Bereich der statischen Stereochemie ist die Stereoisomerie. Ganz allgemein handelt es sich bei Isomeren um Verbindungen, welche die gleichen stöchiometrischen Summenformeln aufweisen, sich aber in ihren molekularen Strukturen unterscheiden. In Abbildung 2.1 ist die Unterteilung der verschiedenen Isomeren dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Unterteilung der verschiedenen Bereiche der Isomerie.

Ein Beispiel für die Konstitutionsisomerie sind die sogenannten Funktionsisomere wie Ethanol und Dimethylether, welche zwar dieselbe Summenformel aufweisen, sich in ihrer Struktur und Funktionalität jedoch gänzlich unterscheiden. Weitere Beispiele für Konstitutionsisomere sind Skelettisomere, Stellungsisomere oder Bindungsisomere. Bei dieser Art der Isomerie handelt es sich jeweils um verschiedene Moleküle, welche unter-

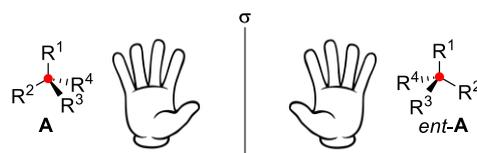
schiedliche chemische als auch physikalische Eigenschaften aufweisen. Der für die Stereochemie wichtige Bereich der Isomerie ist die Stereoisomerie, welche sich ganz allgemein in die Konfigurations- und Konformationsisomerie unterteilen lässt. Bei einer Konformation handelt es sich um die exakt gleiche Anordnung der Atome einer Verbindung. Einige Anordnungen sind energieärmer und somit bevorzugt, andere energiereicher und damit energetisch ungünstiger. Lediglich durch Drehung um Einfachbindungen können diese Stereoisomere ineinander überführt werden. Zur Darstellung der Konformation eines Moleküls wird die Newman-Projektion verwendet, welche am Beispiel des Ethans (**1**) in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Beim Ethan (**1**) gibt es zwei mögliche Konformere. Zum einen die gestaffelte Form, bei dem die Wasserstoffatome „auf Lücke“ stehen und zum anderen die verdeckte, auch ekliptische Form, bei welcher alle Wasserstoffatome hintereinanderstehen. Das ekliptische Isomer ist aufgrund der Abstoßung der Wasserstoffe energetisch um rund 12 kJ/mol ungünstiger als die gestaffelte Konformation.



**Abbildung 2.2:** Newman-Projektion zur Darstellung der Konformation von Ethan.

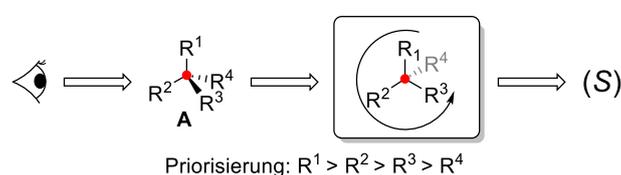
Zuletzt sollen hier die Konfigurationsisomere, welche sich nochmals in die Enantiomere und Diastereomere unterteilen, betrachtet werden.

Enantiomere verhalten sich in ihrer räumlichen Struktur wie Bild und Spiegelbild und können durch Drehung nicht zur Deckung gebracht werden (siehe Abbildung 2.3). Es wird bei dieser Art der Isomerie auch von Chiralität [griech. *cheir* (Hand)] gesprochen. Enantiomere besitzen die gleichen physikalischen Eigenschaften, lediglich in ihrer optischen Aktivität und in ihrer biologischen Wirkung unterscheiden sie sich. Je nach Konfiguration eines Enantiomers kann linear polarisiertes Licht rechts- oder linksherum gedreht werden. Liegt ein Enantiomerenpaar in einem Verhältnis von 1:1 vor, wird von einem Racemat gesprochen.



**Abbildung 2.3:** Darstellung zweier gespiegelter Hände und Enantiomere **A**. Die Substituenten  $R^1$ – $R^4$  sind nicht identisch.

Diastereomere sind Stereoisomere, welche sich nicht spiegelbildlich verhalten. Diastereomere unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften und können sowohl chiral als auch achiral sein. Der Ursprung von molekularer Chiralität kann zentrale, axiale, planare und helikale Chiralität sein. Zur Beschreibung der Konfigurationen dieser Chiralitätselemente werden sogenannte Stereodeskriptoren genutzt. Im Folgenden soll nur auf die Benennung zentraler Chiralität nach dem (R)/(S)-System eingegangen werden. Wenn ein tetraedrisches Kohlenstoffatom vier verschiedene Substituenten trägt, können diese nach dem Cahn-Ingold-Prelog-System [oder (R)/(S)-System] durch Anwendung von konkreten Regeln in eine Reihenfolge gebracht und somit die absolute Konfiguration benannt werden.<sup>[16,17]</sup> Hierbei stammt das (R) vom lateinischen *rectus* (rechts) und das (S) vom lateinischen *sinister* (links). Diese Nomenklatur beinhaltet zwei Schritte (siehe Abbildung 2.4):

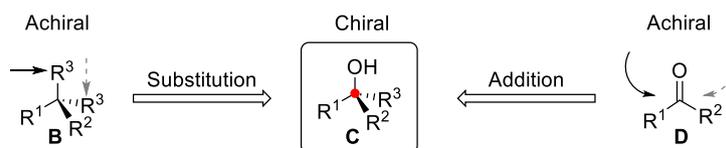


**Abbildung 2.4:** Bestimmung der Stereodeskriptoren nach dem CIP-System bei zentraler Chiralität. Die Substituenten  $R^1$ – $R^4$  sind nicht identisch.

1. Die vier verschiedenen Substituenten, welche an das stereogene Zentrum gebunden sind, werden nach konkreten Regeln priorisiert.
2. Anschließend wird der Substituent mit der niedrigsten Priorisierung ( $R^4$ ) in die hintere Ebene gedreht. Nun befinden sich die übrigen drei Substituenten in einer Ebene und können entlang ihrer Priorisierung ( $R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3$ ) mit dem Auge im oder gegen den Uhrzeigersinn gedreht werden.

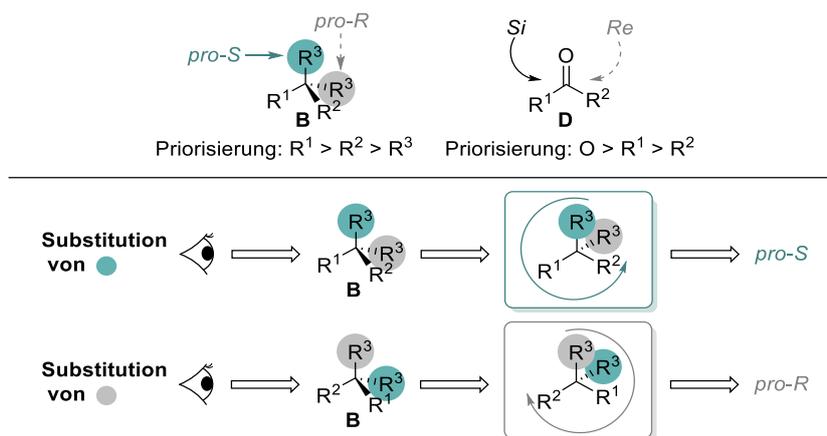
Bei Drehung im Uhrzeigersinn ergibt sich für die Konfiguration (R) und gegen den Uhrzeigersinn (S). Die Regeln zur CIP-Priorisierung können im Detail in der Originalliteratur nachgelesen werden.<sup>[16,17]</sup> Wenn die absoluten Konfigurationen einer Verbindung bekannt sind, müssen diese eindeutig und vollständig beschrieben werden.

Als Prostereogenität wird die geometrische Eigenschaft eines achiralen Objektes bezeichnet, der durch einen Desymmetrisierungsschritt chiral wird. Häufige Transformationen zur Synthese von chiralen Verbindungen sind in der organischen Chemie Substitutionen und Additionen (siehe Abbildung 2.5).



**Abbildung 2.5:** Desymmetrisierung prostereogener Vorstufen durch Substitution und Addition. Die Substituenten  $R^1$ – $R^3$  sind nicht identisch.

Beispiele für die Prostereogenität sind trigonal planare Vorstufen, bei denen durch Addition eines neuen Atoms oder einer Gruppe ein stereogenes Zentrum gebildet wird. Alternativ können aus achiralen oder chiralen tetraedrischen Vorstufen durch Substitution einer von zwei stereoheterotopen Gruppen stereogene Zentren erzeugt werden. Trigonal planare Vorstufen besitzen sogenannte *Re*-/*Si*-Halbräume. Diese können definiert werden, indem die nach CIP priorisierten Substituenten abgezählt werden (Uhrzeigersinn = *Re*; gegen den Uhrzeigersinn = *Si*). Analog kann dies für die tetraedrisch koordinierten Vorstufen durchgeführt werden, wobei hier die in Gedanken ersetzte stereoheterotope Gruppe die höhere Priorität erhält. Ergibt sich in Gedanken daraus das (*S*)-konfigurierte Produkt, erhält der Substituent die Bezeichnung *pro-S* und der andere Substituent *pro-R* (siehe Abbildung 2.6).

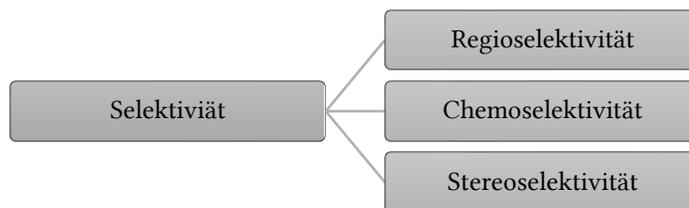


**Abbildung 2.6:** Stereodeskriptoren zur Bezeichnung prochiraler Verbindungen. Die Substituenten  $R^1$ – $R^3$  sind nicht identisch.

Es ist wichtig zu beachten, dass die Deskriptoren, die den prostereogenen Vorstufen zugeordnet werden, nicht die Konfiguration des in einer tatsächlichen Reaktion gebildeten Produktes vorhersagen.

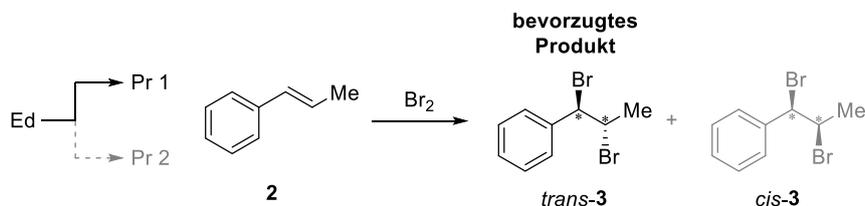
### 2.1.2 Dynamische Stereochemie

Ein wesentliches Merkmal chemischer Reaktionen ist die Selektivität, welche sich ganz allgemein damit beschäftigt, ob ein Reaktionsprodukt bevorzugt oder sogar ausschließlich gebildet werden kann. Die Selektivität kann grundsätzlich in die Regio-, Chemo- und Stereoselektivität unterteilt werden (siehe Abbildung 2.7).



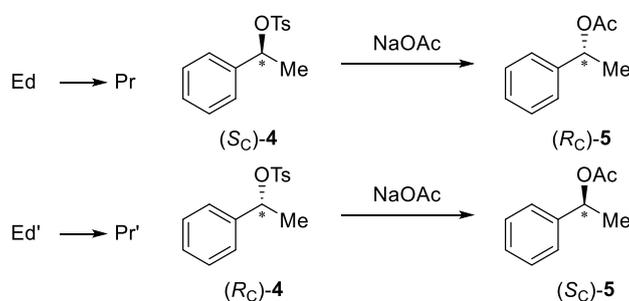
**Abbildung 2.7:** Unterteilung der Selektivität in Chemo-, Regio- und Stereoselektivität.

Die Regioselektivität besagt, dass bestimmte Regionen innerhalb eines Moleküls bevorzugt angegriffen werden, z.B. läuft die elektrophile Zweitsubstitution an Aromaten regioselektiv ab. Dahingegen ist die Chemoselektivität die Bevorzugung einer Transformation gegenüber mehreren möglichen Umsetzungen. Zuletzt behandelt die Stereoselektivität die Unterscheidung zwischen verschiedenen räumlichen Orientierungen, beispielsweise wenn innerhalb einer Reaktion von zwei oder mehreren denkbaren stereoisomeren Produkten eines bevorzugt oder ausschließlich gebildet wird (siehe Schema 2.1).



**Schema 2.1:** Beispiel für die stereoselektive Bromierung eines Alkens **2**.

Die Stereoselektivität kann wiederum in die Enantio- und Diastereoselektivität unterteilt werden. Bei enantio- bzw. diastereoselektiven Synthesen wird ein Enantiomer bzw. Diastereomer bevorzugt gebildet. Innerhalb der Stereoselektivität gibt es noch den Spezialfall der Stereospezifität. Wenn ausgehend von einem stereochemisch differenzierten Edukt ein stereoisomeres Produkt nach einem definierten Mechanismus entsteht, wird eine Reaktion als stereospezifisch bezeichnet. Ein Beispiel für eine stereospezifische Reaktion ist die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion am Kohlenstoff, welche stets unter Inversion verläuft (siehe Schema 2.2).



**Schema 2.2:** Beispiele für eine stereospezifische  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion.

---

## 2.2 Grundlegende Eigenschaften und Reaktivitäten des Elements Silicium

Silicium gehört wie das Element Kohlenstoff zur 4. Hauptgruppe und ist nach Sauerstoff der zweithäufigste Bestandteil der Erdkruste. Aufgrund seiner Affinität zu Sauerstoff tritt es häufig als silikatisches Mineral auf (siehe Abbildung 2.8). Kohlenstoff und Silicium ähneln sich im tetraedrischen Aufbau und ihrer Tendenz zum Aufbau von Ketten, Ringen und Netzwerken.



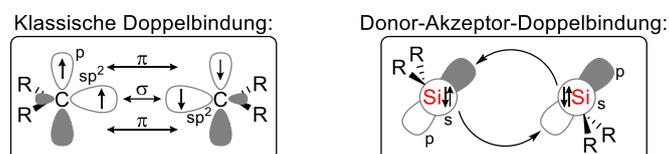
**Abbildung 2.8:** Beispiele für silikatische Mineralien in Form von: Der Achat (links), Amethyst (oben) und das Tigerauge (rechts) sind Varietäten von Quarz und der Lepidolith (mitte) gehört zu den Schichtsilikaten.

Sie unterscheiden sich jedoch in ihren Atomradien. Silicium ist mit  $1.16 \text{ \AA}$  im Vergleich zum Kohlenstoff mit  $0.75 \text{ \AA}$  deutlich größer.<sup>[18]</sup> Der erhöhte Radius und die Verringerung der effektiven Kernladung führt nach der Definition von *Allred-Rochow* zu einer geringeren Elektronegativität des Siliciums (1.74) gegenüber Kohlenstoff (2.50), die auch experimentell durch PAULING bestätigt wurde.<sup>[19]</sup>

Aufgrund des größeren Atomradius und der geringeren Elektronegativität kann Silicium im Gegensatz zu Kohlenstoff stabile penta- und hexakoordinierte Spezies bilden. Angesichts der Größe von Silicium kommt es zu einer geringeren sterischen Abstoßung der Substituenten. Zusätzlich hat die niedrigere Elektronegativität zur Folge, dass eine negative Ladung über die meist elektronegativeren Substituenten stabilisiert werden kann. Die Möglichkeit zur Ausbildung fünffachkoordinierter Verbindungen hat einen starken Einfluss auf den mechanistischen Ablauf von Reaktionen, insbesondere der nucleophilen Substitution am Silicium (siehe Kapitel 2.2.1 und 2.2.2).<sup>[20,21]</sup>

Ganz entscheidende Auswirkungen auf die Eigenschaften des Siliciums hat der sogenannte Hybridisierungsdefekt der 2. Achterperiode. Damit ist gemeint, dass das Konzept der Hybridisierung für Elemente der 1. Achterperiode hinreichend gut angewendet werden kann, aber eine Kombination der Energiemaxima und Symmetrien bereits für die 3s- und 3p-

Orbitale nicht mehr günstig ist, weshalb es für Silicium nicht angewendet werden kann. Der Hybridisierungsdefekt hat insbesondere Auswirkungen darauf, wie Doppelbindungen am Silicium aufgebaut werden (siehe Abbildung 2.9).<sup>[22]</sup>



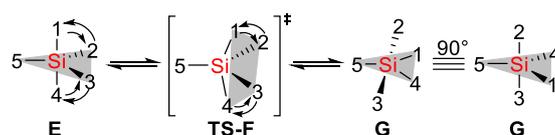
**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der „klassischen“ Doppelbindung am Beispiel Kohlenstoff (links), sowie die Donor-Akzeptor-Doppelbindung am Beispiel Silicium (rechts) unter Angabe der beteiligten Orbitale.

Die „klassische“ Doppelbindung, wie sie vom Kohlenstoff bekannt ist, wird unter Beteiligung von  $sp^2$ -Hybridorbitalen und p-Orbitalen bestehend aus einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Bindung gebildet. Beim Silicium wird die sogenannte Donor-Akzeptor-Doppelbindung gebildet. Dabei werden zwei Singulett-Silylene miteinander kombiniert, indem die Elektronen aus den beiden 3s-Orbitalen in Richtung des 3p-Orbital des jeweils anderen Siliciumatoms doniert werden. Im Vergleich zum Kohlenstoff entsteht eine etwas andere Molekülsymmetrie, die sogenannten *trans-bent*-Anordnung, bei welcher keine planare Peripherie vorliegt.<sup>[22,23]</sup>

All diese Eigenschaften des Siliciums haben maßgeblichen Einfluss auf das Reaktionsverhalten dieses Elements und sollen im Weiteren noch detaillierter beschrieben werden.

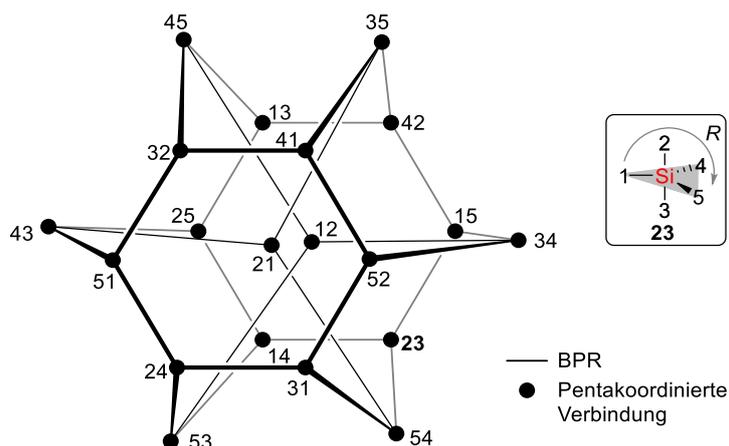
### 2.2.1 Pentakoordinierte Silane und BERRY-Pseudorotation

Im Vergleich zum Kohlenstoff ist Silicium in der Lage pentakoordinierte, trigonalbipyramidale Intermediate zu bilden, welche vor allem durch elektronegative Gruppen (F, Cl, O, N) stabilisiert werden können, die bevorzugt die axialen Positionen („*apicophilicity*“) einnehmen.<sup>[24]</sup> Phosphor besitzt ebenfalls die Eigenschaft pentakoordinierte Verbindungen zu bilden und hier konnte zum ersten Mal von STEPHEN BERRY in den 1960er Jahren beobachtet werden, dass es innerhalb von Phosphorpentafluorid zum Positionsaustausch der Substituenten kommt. Dieser Effekt konnte ebenfalls für pentakoordinierte Siliciumverbindungen beobachtet werden. BERRY konnte eine Hypothese für diese ablaufende Bewegung der Substituenten aufstellen, welche heute unter dem Namen BERRY-Pseudorotation (kurz: BPR) bekannt ist (siehe Schema 2.3).<sup>[25,26]</sup>



**Schema 2.3:** Mechanismushypothese der BERRY-Pseudorotation am Beispiel eines pentakoordinierten Silans.

Bei diesem Mechanismus kommt es zum Austausch der beiden axialen Substituenten (1,4) gegen zwei äquatoriale Substituenten (2,3). Dies geschieht über einen quadratisch-pyramidalen Übergangszustand **TS-F**. Für pentakoordinierte, trigonal-bipyramidale Intermediate mit fünf unterschiedlich Substituenten gibt es 20 mögliche Isomere, welche durch 30 BERRY-Pseudorotationen ineinander umgewandelt werden können. Dieser Zusammenhang kann durch den Desargues-Levi-Graphen dargestellt werden. Bei diesem steht jeder Punkt für ein Isomer und die Kanten bilden die BPRs ab (siehe Abbildung 2.10).<sup>[26-28]</sup>



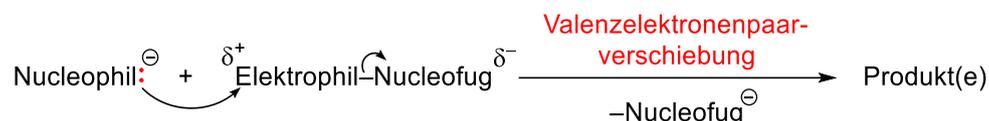
**Abbildung 2.10:** Desargues-Levi-Graph zur Veranschaulichung der Zusammenhänge von pentakoordinierten Siliciumverbindungen und BERRY-Pseudorotationen.

Die Isomere können eindeutig durch zwei Zahlen benannt werden, wobei die Zahlen für die beiden axialen Substituenten stehen. Der axiale Substituent, bei dem sich die äquatorialen Substituenten im Uhrzeigersinn priorisieren lassen wird zuerst genannt. Die Priorisierung der äquatorialen Substituenten erfolgt nach den CIP-Regeln. Enantiomere Verbindungen liegen in dem Graph gegenüber und es sind mindestens fünf BPRs notwendig, um das entsprechende Spiegelbild zu erzeugen.<sup>[28]</sup>

Es muss jedoch bedacht werden, dass für tetraedrische Verbindungen, die solche pentakoordinierte Spezies nur intermediär im Verlauf der Reaktion bilden, neben der BPR noch weitere Faktoren Einfluss auf die Stereoinformation nehmen können. Einen großen Einfluss darauf hat die Art des Substituenten, welcher am Ende der Reaktion abgespalten wird. Im folgenden Kapitel soll genauer auf den stereochemischen Verlauf der nucleophilen Substitution am Silicium eingegangen werden.

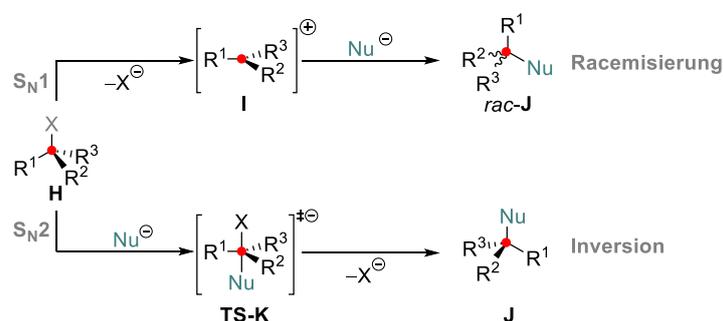
## 2.2.2 Nucleophile Substitutionen am Silicium

Die nucleophile Substitution ist eine der wichtigsten organisch-chemischen Reaktionen und verhältnismäßig „simpel“ (siehe Schema 2.4). Dabei greift ein Nucleophil (Nu) einen elektrophilen Reaktionspartner (El) an und stellt ihm ein Elektronenpaar zur Verfügung während ein Nucleofug (X) abgespalten wird.<sup>[15]</sup>



**Schema 2.4:** Vereinfachte Reaktionsgleichung für die nucleophile Substitution.

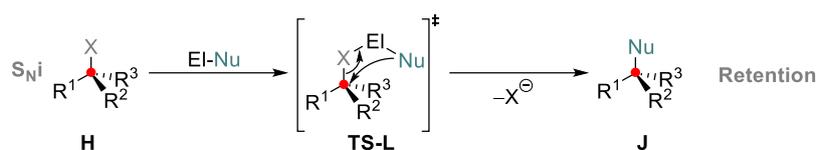
Für Kohlenstoff ist der Mechanismus der nucleophilen Substitution sehr gut untersucht, sodass durch genaues Einstellen der Reaktionsbedingungen ein gezielter Reaktionsmechanismus herbeigeführt werden kann. Ebenfalls kann eine präzise Vorhersage des stereochemischen Verlaufs prognostiziert werden. Die nucleophile Substitution kann, aufgrund der Anzahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligten Molekülen, in monomolekulare nucleophile Substitution ( $S_N1$ ) und bimolekulare nucleophile Substitution ( $S_N2$ ) unterteilt werden (siehe Schema 2.5).



**Schema 2.5:** Vergleich der nucleophilen Substitution am Kohlenstoff unter Einbeziehung des stereochemischen Verlaufs. Die Substituenten  $R^1$ – $R^3$  sind nicht identisch.

Die monomolekulare nucleophile Substitution ( $S_N1$ ) verläuft unter Bindungsbruch der Kohlenstoff-Nucleofug-Bindung und es kommt zur Bildung eines planaren,  $sp^2$ -hybridisierten Carbokations (**I**). Anschließend kann ein Nucleophil sowohl von der Ober- als auch von der Unterseite angreifend mit dem Carbokation reagieren, was zum Verlust der Stereoinformation am Kohlenstoffatom führt. Die Kinetik dieser Reaktion ist 1. Ordnung, da die Abspaltung des Nucleofugs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Bei der bimolekularen nucleophilen Substitution ( $S_N2$ ) hängt die Kinetik vom Substrat und Nucleophil ab, weshalb es sich um eine Reaktion 2. Ordnung handelt. Bei dieser Reaktion greift das Nucleophil das Elektrophil von der Rückseite in Bezug auf das Nucleofug an und es kommt zur Bildung eines pentakoordinierten, trigonal-bipyramidalen Übergangszustands.

Innerhalb dieser konzertierten Reaktion kommt es zur gleichzeitigen Bindungsbildung und zum -bruch. Da es innerhalb dieser Reaktion zur WALDEN-Umkehr kommt, läuft die Reaktion unter Inversion der Konfiguration am Kohlenstoff ab. Ein Sonderfall der nucleophilen Substitution ist die innere nucleophile Substitution ( $S_{Ni}$ ). Diese wird besonders für die Synthese von Alkylchloriden aus Alkoholen genutzt. Bei diesem Reaktionstyp kommt es zur Vorkoordination der LEWIS-basischen Gruppe im Edukt mit dem elektrophilen Teil des Nucleophils. Anschließend kommt es zur gleichzeitigen Bindungsbildung und zum -bruch unter Erhalt der Konfiguration.<sup>[15]</sup>



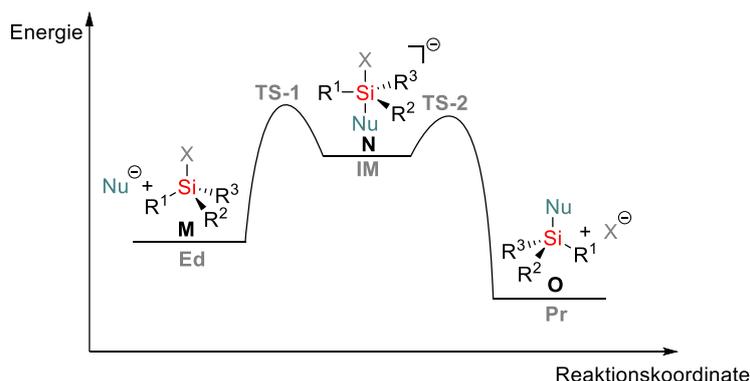
**Schema 2.6:** Innere Nucleophile Substitution am Kohlenstoff unter Angabe des stereochemischen Verlaufs. Die Substituenten  $R^1$ – $R^3$  sind nicht identisch.

### 2.2.2.1 Monomolekulare nucleophile Substitution am Silicium $S_{Ni}$

Im Vergleich zum Kohlenstoff ist eine nucleophile Substitution am Silicium über den  $S_{Ni}$ -Mechanismus weniger relevant. Beim Kohlenstoff wird das gebildete Carbokation über Hyperkonjugation und mesomere Effekte stabilisiert, dies ist aber aufgrund der höher liegenden Valenzorbitale am Silicium nicht möglich. Auch die höhere positive Ladungsdichte von Silicium erschwert die Dissoziation einer Si–X-Bindung. Zuletzt haben die längeren Bindungen zu den Substituenten zur Folge, dass eine sterische Abschirmung des Silylkations beeinträchtigt wird. Eine spontane Bildung von Silylkationen ist in Lösung nicht realisierbar, weshalb der  $S_{Ni}$ -Mechanismus beim Silicium für Substitutionen nicht relevant ist.<sup>[29,30]</sup>

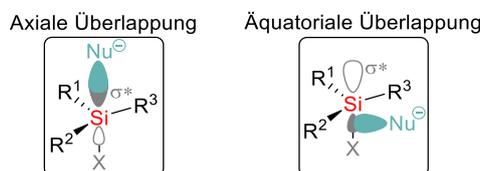
### 2.2.2.2 Bimolekulare nucleophile Substitution am Silicium $S_{Ni}$

Im vorherigen Teil wurde bereits erwähnt, dass Silicium in der Lage ist höherkoordinierte Verbindungen auszubilden. Diese haben einen maßgeblichen Einfluss auf den Ablauf der nucleophilen Substitution am Silicium. Somit kann anstelle eines pentakoordinierten, trigonal-bipyramidalen Übergangszustand ein pentakoordiniertes, trigonal-bipyramidales Intermediat (**IM**, siehe Schema 2.7) gebildet werden.



**Schema 2.7:** Energieprofil für den  $S_N2$ -Mechanismus am Silicium.

Daraus ergibt sich auch, dass zwei Übergangszustände für den Mechanismus nötig sind. Zum einen der Angriff des Nucleophils (**TS-1**) unter Bildung des Intermediats und zum anderen die Abspaltung des Nucleofugs (**TS-2**), welche in der Bildung des Produkts (**Pr**) resultiert.<sup>[15,29,30]</sup> Als nächstes muss betrachtet werden, wie der Eintritt des Nucleophils und der Austritt des Nucleofugs am Silicium erfolgt. Hierfür sind zwei denkbare Trajektorien möglich. Das Nucleophil kann axial, als auch äquatorial am Siliciumzentrum angreifen. Bei Betrachtung der beteiligte Orbitale lässt sich erkennen, dass bei axialem Eintritt eines Nucleophils eine deutlich höhere konstruktive Überlappung vorliegt (siehe Abbildung 2.11).<sup>[29,30,31]</sup>

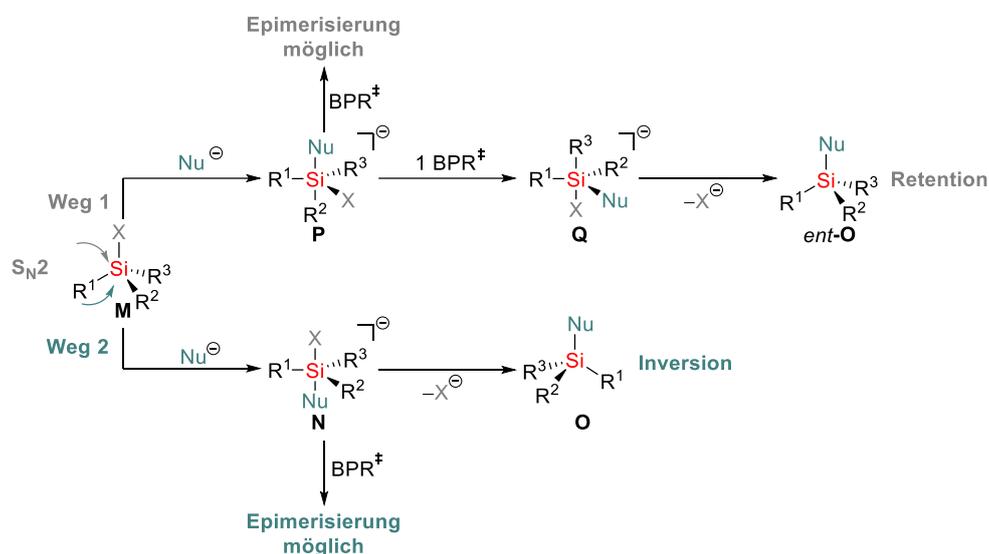


**Abbildung 2.11:** Betrachtung der beteiligten Orbitale bei dem Eintritt eines Nucleophils am Siliciumzentrum.

Bei einem axialen Angriff kommt es zu einer großen konstruktiven Überlappung mit dem  $\sigma^*$ -Orbital am Silicium. Handelt es sich bei dem oben dargestellten Beispiel beim Nucleofug um den elektronegativsten Substituenten am Silicium, liegt hier die größte Orbitalfläche vor, was einen deutlich bevorzugten Angriffsweg darstellt. Die geringe Überlappung zwischen dem HOMO des Nucleophils und dem LUMO der Siliciumverbindung zeigt, dass ein äquatorialer Angriff des Nucleophils deutlich benachteiligt ist. Sollte die axiale Position aufgrund der Molekülperipherie blockiert sein, ist ein äquatorialer Angriff dennoch möglich.<sup>[29,30,32]</sup> Prinzipiell sollte der Eintritt des Nucleophils und der Austritt des Nucleofugs generell aus der axialen Position erfolgen.

Im nächsten Teil soll näher beleuchtet werden, welcher stereochemische Verlauf bei der  $S_N2$ -Substitution am Silicium denkbar wäre (siehe Schema 2.8). Bei Weg 1 kommt es zum Angriff des Nucleophils in axialer Position zu einem anderen Substituenten als dem Nucleofug,

wodurch letzteres in äquatorialer Position steht. Damit nun ein axialer Austritt der Fluchtgruppe möglich ist, muss diese mithilfe der BPR in axiale Position rotieren. Auch hier kann der Ablauf mehrerer BPRs zum Verlust der Stereoinformation führen. Nach Ablauf nur einer BPR und dem axialen Austritt des Nucleofugs, wird das Produkt unter Retention der Konfiguration am Silicium erhalten.<sup>[21,29,30,33,34]</sup>



**Schema 2.8:** Stereochemischer Verlauf des  $S_N2$ -Mechanismus am Silicium.

Erfolgt der Angriff des Nucleophils rückseitig zur Fluchtgruppe **X** über Weg 1 kann nach Bildung des Intermediats das Nucleofug direkt axial abgespalten werden, was in der Retention der Konfiguration resultiert. Finden eine oder mehrere BERRY-Pseudorotationen statt, kann die damit einhergehende Konformationsänderung zum Verlust der Stereoinformation führen.<sup>[21,29,30,33,34]</sup>

### 2.2.2.3 Innere nucleophile Substitution am Silicium $S_{Ni}$

Auch beim Silicium ist die innere nucleophile Substitution ( $S_{Ni}$ ) möglich. Häufig koordinieren hier Nucleophil und Nucleofug an einer LEWIS-Säure, meist ein Metallkation, vor (siehe Schema 2.9).



**Schema 2.9:** Stereochemischer Verlauf des  $S_{Ni}$ -Mechanismus am Silicium.

Dabei wird durch Koordination vorgegeben, an welcher Stelle das Nucleophil am Siliciumzentrum eintritt. Innerhalb einer BERRY-Pseudorotation wird die Fluchtgruppe axial gestellt und kann im nächsten Schritt aus dem Intermediat austreten. Bei einmaligem Ablauf

der BPR bleibt die Konfiguration am Silicium erhalten und das Produkt wird unter Retention der Konfiguration erhalten.<sup>[21,29,30,33,34]</sup> Durch diese Vorkoordination ist es denkbar, dass sehr definierte Reaktionsmechanismen ablaufen. Dennoch ist es möglich, dass durch weitere LEWIS-basische Gruppen innerhalb der Siliciumverbindung alternative oder weniger definierte Verbindungen gebildet werden, wodurch mehrere nucleophile Angriffe am Silicium möglich werden, die wiederum in einen anderen stereochemischen Verlauf münden.

*Die obigen Darstellungen zeigen, dass die nucleophile Substitution und der damit einhergehende stereochemische Verlauf am Silicium deutlich komplexer ist, als am Kohlenstoff.*

*Es kommt auf die Gesamtheit der verschiedenen Einflussflussfaktoren am Silicium an:*

- *Bildung stabiler pentakoordinierter Intermediate*
- *Ablauf der BERRY-Pseudorotation*
- *Art des Nucleophils*
- *Art des Nucleofugs*
- *Art der weiteren Substituenten*
- *Molekülperipherie*
- *Reaktionsbedingungen*

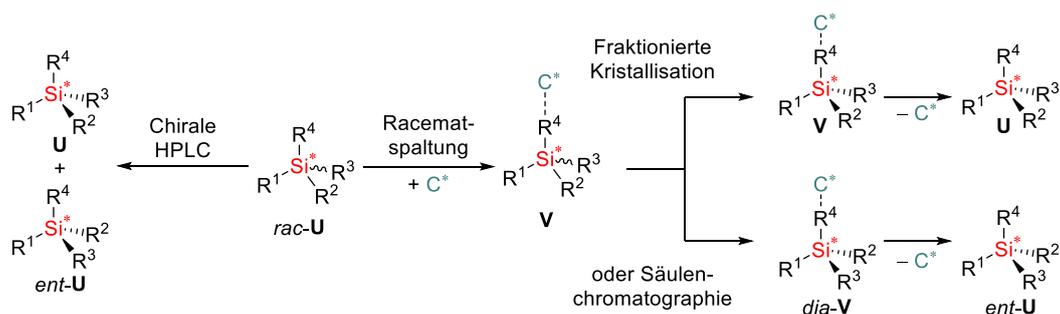
*Konkrete Beispiele bei denen der stereochemische Verlauf einer Reaktion nachverfolgt wurde sind in Kapitel 2.4 zu finden.*

## 2.3 Aufbau chiraler Organosilane

Chirale Organosilane kommen im Vergleich zu den chiralen Kohlenstoffverbindungen nicht in der Natur vor und sind daher nur über Synthesen zugänglich.<sup>[35-38]</sup> Die Forschung zum Zugang von chiralen Organosilanen begann 1907 mit KIPPING, und einige Jahre später leisteten SOMMER, KLEBE und CORRIU weitere Pionierarbeit auf diesem Gebiet.<sup>[39,40-42]</sup> Seitdem hat das Interesse an der Herstellung stereochemisch reiner Organosilane stetig zugenommen. Aufgrund der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Organosilanen unterscheidet sich die Generierung von gezielter Chiralität an Siliciumzentren von der am Kohlenstoff. Im Folgenden werden die verschiedenen Synthesemöglichkeiten näher beleuchtet.

### 2.3.1 Separierung von Stereoisomeren

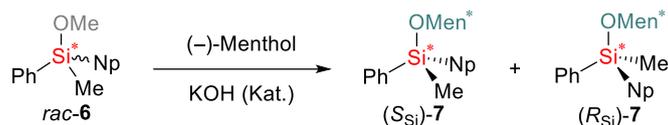
Bevor die chirale Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) zur Trennung von Enantiomergemischen<sup>[43]</sup> entwickelt wurde, war die Racematspaltung eine häufig verwendete Methode zur Auftrennung dieser Gemische (siehe Schema 2.10). Hierbei wird über einen zusätzlichen Schritt das Racemat mit einem enantiomerenreinen Reagenz ( $C^*$ ) derivatisiert und im Weiteren die so gebildeten Diastereomere über fraktionierte Kristallisation oder Säulenchromatographie voneinander getrennt. In einem weiteren Schritt wird die eingeführte chirale Gruppe ( $C^*$ ) wieder entfernt und es werden die getrennten Enantiomere isoliert.<sup>[38]</sup>



**Schema 2.10:** Darstellung der verschiedenen Separierungsmethoden von Stereoisomeren.<sup>[38]</sup>

#### 2.3.1.1 Klassische Racematspaltung

Das wohl bekannteste Beispiel stammt aus der Arbeitsgruppe um SOMMER, welche das racemische Methoxysilan  $rac-6$  mit enantiomerenreinem ( $-$ )-Menthol basenkatalysiert umsetzen. Im Anschluss wurden die dabei entstandenen Diastereomere durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt und in einer anschließenden Hydrierung die Enantiomere in stereochemisch reiner Form erhalten (siehe Schema 2.11).<sup>[40,41]</sup>

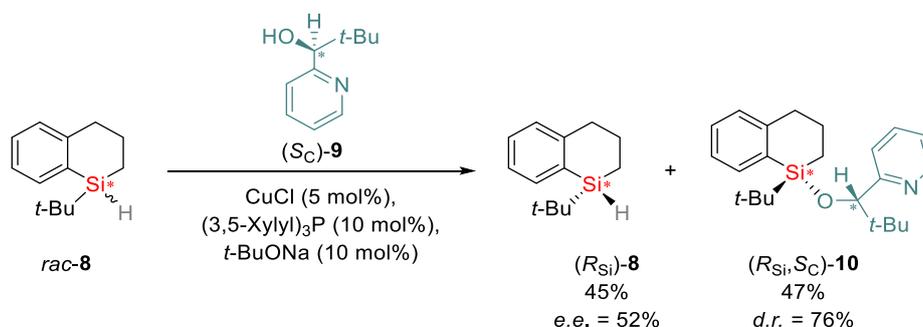


**Schema 2.11:** Beispiel einer Racematspaltung von Methoxysilane *rac-6* mit (-)-Menthol nach SOMMER.<sup>[40,41]</sup>

Neben der hier dargestellten Racematspaltung gibt es weitere Beispiele in der Literatur basierend auf enantiomerenreiner Mandelsäure und Mandelsäurederivaten.<sup>[44,45]</sup>

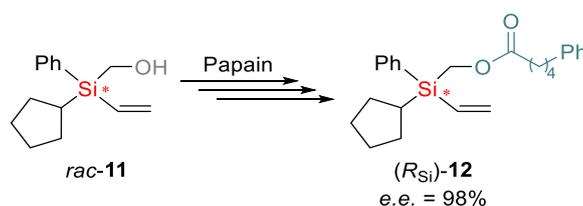
### 2.3.1.2 Kinetische Racematspaltung

Wenn sich die Geschwindigkeitskonstanten bei der Reaktion zweier Enantiomere zu den entsprechenden Produkten ausreichend unterscheiden, ist eine kinetische Racematspaltung möglich. So kann die Reaktion nach einem Umsatz von ungefähr 50% abgebrochen werden, nachdem bevorzugt nur eins der Enantiomere reagiert hat, und im Anschluss die beiden Komponenten durch herkömmliche Aufreinigungsmethoden voneinander getrennt werden. Ein Beispiel zur kinetischen Racematspaltung von Monohydrosilanen stammt aus der Arbeitsgruppe um OESTREICH. Diese konnten das racemische Hydrosilan *rac-8* durch kupferkatalysierte Veresterung mit einem chiralen Alkohol (*S\_C*)-**9** umsetzen (siehe Schema 2.12). Dabei wurde das Monohydrosilan (*R\_Si*)-**8** und Alkoxysilan (*R\_Si*)-**10** erhalten. Nach Trennung der beiden Komponenten und durch weitere Reduktion des Alkoxysilans **10** wurde das enantiomerenangereicherte Silan (*S\_Si*)-**8** isoliert.<sup>[46]</sup>



**Schema 2.12:** Beispiel einer kinetischen Racematspaltung zur Trennung zweier Hydrosilane.<sup>[46]</sup>

Es gibt einige Beispiele zur Trennung von Enantiomeren durch die enzymatische kinetische Racematspaltung.<sup>[47]</sup> Unter anderem nutzte TACKE *et al.* das Enzym Papain zur selektiven Veresterung, um das Enantiomer (*R\_Si*)-**12** anzureichern (siehe Schema 2.13).<sup>[48]</sup>

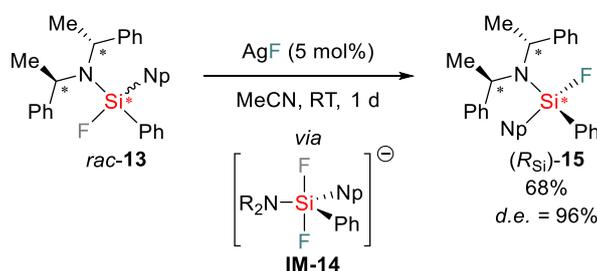


**Schema 2.13:** Enzymatische Veresterung zur Anreicherung des Enantiomers (*R\_Si*)-**12**.<sup>[48]</sup>

Nach der wiederholten Hydrolyse von (*R*<sub>Si</sub>)-**12** und weiterer Enzymreaktionen mit Papain konnte für das Silan ein Enantiomerenüberschuss mit >98% erhalten werden. Somit kann auch neben der klassischen Racematspaltung eine Trennung von Stereoisomeren über die kinetische Racematspaltung erfolgen.

### 2.3.1.3 Dynamische Kinetische Racematspaltung

Ein großer Nachteil der Racematspaltung ist, dass die Ausbeute auf maximal 50% begrenzt ist, weshalb dieses Verfahren industriell betrachtet häufig nicht ertragreich ist. Um einen quantitativen Umsatz des gewünschten Enantiomers zu erhalten, ist die dynamische kinetische Racematspaltung (DKR) häufig die bevorzugte Methode. Wenn zum einen die Reaktion eines Enantiomers zum gewünschten Produkt deutlich schneller abläuft und es zum anderen zu einer Racemisierung der beiden Enantiomere kommt, können theoretisch Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse von bis zu 100% erhalten werden. Ein Beispiel der dynamischen kinetischen Racematspaltung stammt von TAMAO, KAWACHI *et al.*, welche aus einem racemischen Gemisch eines Fluorsilans *rac*-**13** in Gegenwart von katalytischen Mengen Silberfluorid, selektiv das (*R*<sub>Si</sub>)-**15** ausfällen und isolieren konnten (siehe Schema 2.14).<sup>[49]</sup>



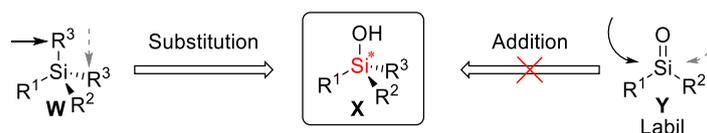
**Schema 2.14:** Beispiel einer dynamischen kinetischen Racematspaltung von TAMAO und KAWACHI.<sup>[49]</sup>

Die Reaktion verläuft über die Bildung des postulierten pentakoordinierenden Intermediats **IM-14**, welches im Gleichgewicht mit den beiden Diastereomeren steht. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit eines Diastereomers in Acetonitril, verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des (*R*<sub>Si</sub>)-konfigurierten Aminofluorsilans **15**.<sup>[49]</sup> Es sind ebenfalls Beispiele zur DKR mit Sila-analogen Oxazolidinonen und chiralen Chlorsilanen von KLEBE, FINKBEINER und CORRIU, LANNEAU bekannt.<sup>[50,51]</sup>

### 2.3.2 Stereoselektive Synthesen

Da es sich bei dynamischen kinetischen Racematspaltungen eher um seltene Phänomene handelt, können über Racematspaltungen maximal Ausbeuten von 50% erhalten werden. Eine weitaus atomökonomischere Methode zum Aufbau asymmetrisch substituierter Silicium-

zentren gelingt mittels direkter stereoselektiver Synthesen. Reaktionen verlaufen dann stereoselektiv, wenn von mehreren Stereoisomeren ein Isomer bevorzugt bzw. ausschließlich gebildet wird. Wie zuvor bereits beschrieben wurde (siehe. Kapitel 2.2), fehlen beim Silicium planare prostereogene Vorstufen, sodass ein stereogenes Zentrum am Silicium ausschließlich durch Substitution einer prostereogenen tetraedrischen Vorstufe erzeugt werden kann (siehe Abbildung 2.12).

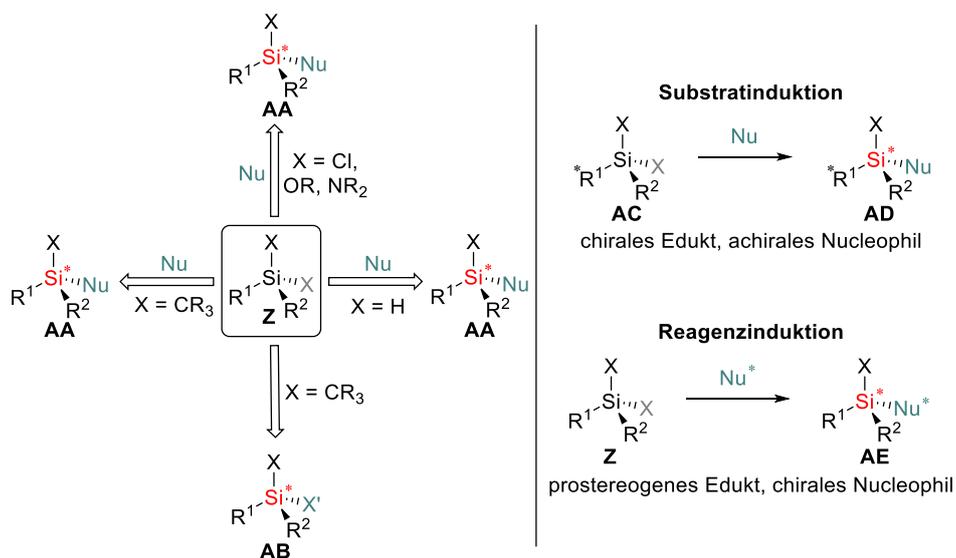


**Abbildung 2.12:** Synthesemöglichkeiten von stereogenen Organosilanen

Die stereoselektiven Synthesen können in vier Kategorien aufgeteilt werden. Drei dieser vier Methoden basieren auf der Transformation einer stereoheterotopen Gruppe (Si–X), wobei sie sich in der Art des Substituenten X unterscheiden:

1. X = Cl, OR, NR<sub>2</sub>;
2. X = H;
3. X = CR<sub>3</sub>.

Bei der vierten Methode kommt es nicht zur Bindungsspaltung des Substituenten X (= CR<sub>3</sub>), sondern es wird einer der stereoheterotopen Substituenten selbst transformiert (siehe Schema 2.15, links).<sup>[38]</sup>



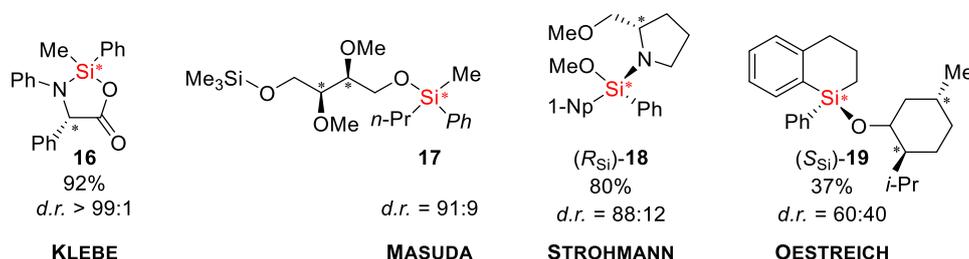
**Schema 2.15:** Die vier Kategorien einer stereoselektiven Synthese zum Aufbau chiraler Siliciumverbindungen (links). Unterteilung der stereoselektiven Synthese in Substrat- und Reagenzinduktion (rechts).<sup>[38]</sup>

Grundsätzlich können stereoselektive Reaktionen noch in die substrat- und reagenzinduktive Synthese unterteilt werden (siehe Schema 2.15, rechts). Bei der substratinduktiven Reaktion

wird die chirale Information in einem vorherigen Schritt bereits ins Molekül eingeführt und bei der Transformation der Abgangsgruppe kann nun durch diese Information eine Unterscheidung zwischen den beiden stereoheterotopen Substituenten gemacht werden. Bei der Reagenzinduktion wird die chirale Information von außen über das Nucleophil in das Molekül eingeführt und bewirkt die Bildung eines stereogenen Zentrums am Silicium in asymmetrischen Verhältnissen. Im Folgenden sollen zu den vier Kategorien jeweils ausgewählte Beispiele dargestellt werden. Weitere Beispiele können den aktuellen Übersichtsartikeln entnommen werden.<sup>[35–38]</sup>

### 2.3.2.1 Stereoselektive Synthese durch Desymmetrisierung von Heteroatomsubstituenten

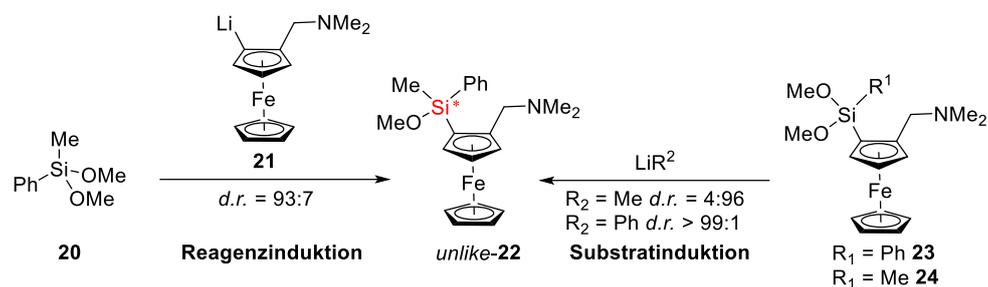
Die erste Kategorie befasst sich mit der Desymmetrisierung von Chlor-, Alkoxy- und Aminosilanen. Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten KLEBE und FINKBEINER in den 1960er Jahren, welche über eine diastereoselektive, reagenzinduzierte Synthese Silaoxazolidinone wie Verbindung **16** herstellen konnten (siehe Abbildung 2.13, links).<sup>[42,51]</sup> MASUDA und Mitarbeiter stellten die erste diastereoselektive substratinduzierte Reaktion vor, bei welcher sie ein Monoalkoxysilan **17** mit guten Diastereomerenüberschüssen erhalten konnten (siehe Abbildung 2.13, mitte links).<sup>[52,53]</sup>



**Abbildung 2.13:** Beispiele für chirale Produktverbindungen aus stereoselektiven Synthesen durch Desymmetrisierung von Heteroatomsubstituenten.<sup>[42,51–56]</sup>

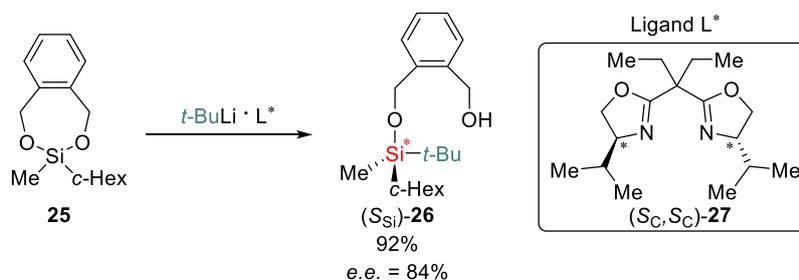
Die Arbeitsgruppe um OESTREICH konnte ausgehend von einem Dichlorsilan, welches als chirale Information einen (–)-Menthoxy-Substituenten trägt, über diastereoselektive Substratinduktion ein cyclisches Alkoxysilan **19** herstellen (siehe Abbildung 2.13, rechts).<sup>[54]</sup> Ein weiteres Beispiel über den diastereoselektiven substratinduzierten Reaktionsweg stammt aus der eigenen Arbeitsgruppe von BAUER, bei welchem ein Aminomethoxysilan **18** mit hohen Diastereomerenüberschüssen hergestellt werden konnte (siehe Abbildung 2.13, mitte rechts).<sup>[55,56]</sup> Diese Reaktion verläuft vermutlich über die Bildung stabiler pentakoordinierender Intermediate und durch den dirigierenden Effekt des (*S<sub>C</sub>*)-(Methoxymethyl)-pyrrolidin-Substituenten (SMP) wird somit eine Methoxygruppe bevorzugt substituiert. Ein aktuelles Beispiel zur stereoselektiven Synthese aus der eigenen Arbeitsgruppe stammt von

BARTH und läuft sowohl unter Substrat- als auch Reagenzinduktion ab (siehe Schema 2.16).<sup>[57,58]</sup>



**Schema 2.16:** Beispiel einer reagenz- und substratinduzierten Synthese basierend auf dem planarchiralen Ferrocenrückgrat nach BARTH.<sup>[57,58]</sup>

Bei diesem Beispiel wird die stereochemische Information über das planarchirale Ferrocenrückgrat, sowohl bei der substrat- als auch reagenzkontrollierten Reaktion eingeführt. Es werden Methoxysilane **22** in hohen Diastereomerenüberschüssen erhalten. Des Weiteren kann die Stereochemie über den substratinduzierten Weg am Silicium selektiv gesteuert werden, da durch Austausch der Substituenten und dem wechselseitigen Angriff der Nucleophile (MeLi, PhLi) das entgegengesetzte Diastereomer gebildet werden kann.<sup>[57]</sup> Eine weitere nennenswerte stereoselektive Reaktion stammt von TOMOOKA *et al.*, bei welcher zwischen zwei enantiotopen Alkoxy substituenten unterschieden werden kann, da das Nucleophil durch einen chiralen Liganden **27** asymmetrisch koordiniert wird (siehe Schema 2.17).<sup>[59]</sup>



**Schema 2.17:** Enantioselective substratinduktive Synthese eines enantiomerenreinen Organosilans ( $S_{\text{Si}}$ )-**26** nach TOMOOKA.<sup>[59]</sup>

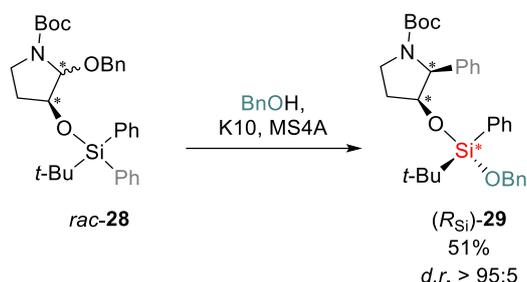
### 2.3.2.2 Stereoselektive Synthese durch Desymmetrisierung von Dihydrosilanen

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau von stereogenen Organosilanen besteht über die Übergangsmetallkatalysierte Umsetzung von prostereogenen Dihydrosilanen. In dieser Arbeit soll hauptsächlich die Bildung von stereogenen Organosilanen über stereoselektive Synthesen ohne wertvolle Übergangsmetallkatalysatoren und anspruchsvolle Liganden betrachtet werden, weshalb hier auf die weitere Ausführung verzichtet wird. Weiterführende

Arbeiten übergangsmetallkatalysierter Reaktionen können in der Literatur nachgelesen werden.<sup>[60]</sup>

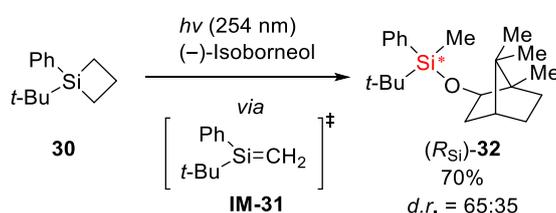
### 2.3.2.3 Stereoselektive Synthese durch Desymmetrisierung von Kohlenstoffsubstituenten

Über die stereoselektive Spaltung von Si–C-Bindungen kann ebenfalls Chiralität am Silicium erzeugt werden. Analog zu den Dihydrosilanen gibt es zahlreiche Beispiele zu übergangsmetallkatalysierten Bindungsspaltungen.<sup>[38]</sup> Ein übergangsmetallfreies Beispiel aus dem Jahr 2000 von TOMOOKA *et al.* zeigt die selektive Bindungsspaltung einer Arylgruppe eines chiralen siliciumhaltigen Halbaminals **28** (siehe Schema 2.18).<sup>[61,62]</sup>



**Schema 2.18:** Bildung eines chiralen siliciumhaltigen Halbaminals **29** mit hoher Diastereomeren-selektivität.<sup>[61,62]</sup>

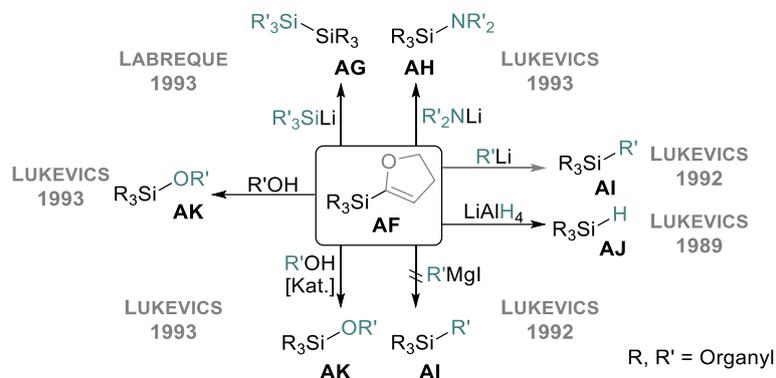
Hier kann unter Einfluss von Alkohol eine Arylgruppe selektiv vom Siliciumatom zum  $\alpha$ -Aminokohlenstoffatom „wandern“ und dabei zwei definierte stereogene Zentren erzeugen. Das Produkt **29** kann mit einem Diastereomerenüberschuss von über 90% gebildet werden. Die Arbeitsgruppe um BERTRAND konnte innerhalb einer photochemischen Reaktion ausgehend von einem Silacyclobutan **30** ein Alkoxysilan **31** über eine Si–C-Bindungsspaltung mit einem Diastereomerenverhältnis von 65:35 synthetisieren. Innerhalb dieser Reaktion wurde als reaktive Zwischenstufe das Silen **32** postuliert, welches in Schema 2.19 dargestellt ist.<sup>[63]</sup>



**Schema 2.19:** Übergangsmetallfreie Si–C-Bindungsspaltung zum Aufbau asymmetrisch substituierter Siliciumzentren mittels einer photochemischen Reaktion nach BERTRAND.<sup>[63]</sup>

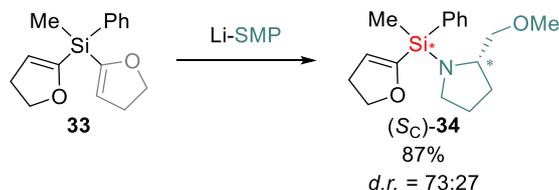
Hier gibt es ebenfalls ein Beispiel aus der eigenen Arbeitsgruppe von BARTH, bei welchem der diastereoselektive Aufbau eines stereogenen Zentrums am Silicium über die Spaltung einer Si–C-Bindung gelang. Hierbei wurde die Dihydrofuranylgruppe (DHF) als aktivierte Si–C-Abgangsgruppe verwendet. Diese wurde in der Arbeitsgruppe um LUKEVICS erstmals 1989 als

potentielle Si-C-Abgangsgruppe vorgestellt.<sup>[64]</sup> Der große Vorteil der Dihydrofurylgruppe ist, dass diese ohne Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren von einer Reihe von Nucleophilen chemoselektiv substituiert werden kann (siehe Schema 2.20).<sup>[64-69]</sup>



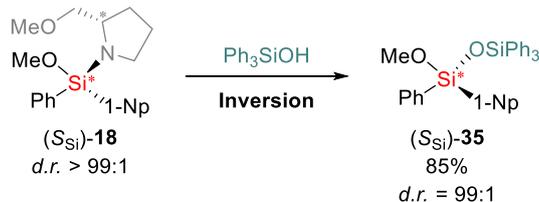
**Schema 2.20:** Mögliche Nucleophile zur Substitution der aktivierten Si-C-Abgangsgruppe.<sup>[64-69]</sup>

Innerhalb einer substratinduzierten stereoselektiven Synthese konnte BARTH mit Hilfe des chiralen SMP-Substituenten ein prostereogenes DHF-Silan desymmetrisieren und unter einem selektiven Si-C- zu Si-N-Austausch ein Diastereomerenverhältnis von 73:27 erzielen (siehe Schema 2.21).<sup>[58]</sup>



**Schema 2.21:** Reagenzinduzierte stereoselektive Synthese eines Dihydrofurylsilans **34** nach BARTH.<sup>[58]</sup>

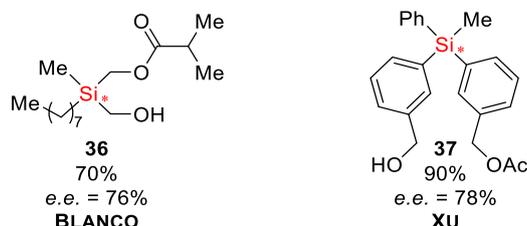
Durch die selektive Substitution der DHF-Gruppe konnte eine weitere Verbindungsklasse zum Aufbau Si-stereogener Verbindungen erschlossen werden, die ein großes Potential zum Aufbau verschiedener funktionalisierter Silane bietet. BAUER aus der eigenen Arbeitsgruppe konnte bereits zeigen, dass durch selektive Silanolyse der Si-N-Bindung unter Inversion der Konfiguration enantiomerenreine Verbindungen ( $S_{Si}$ )-**35** erhalten werden können, was bei Transformation von Verbindung ( $S_C$ )-**34** einen Zugang zu rein Si-stereogenen Organosilanen bieten könnte (siehe Schema 2.22).<sup>[55,70]</sup>



**Schema 2.22:** Stereoselektive Silanolyse unter Inversion der Konfiguration am Silicium.

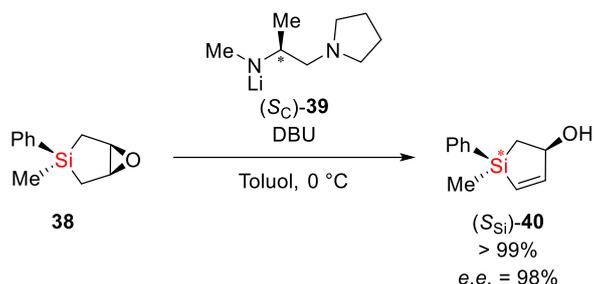
### 2.3.2.4 Stereoselektive Synthese durch Transformation von Kohlenstoffsubstituenten

Die letzte Kategorie befasst sich mit der Transformation eines von zwei identischen Kohlenstoffsubstituenten. Dazu gibt es zwei Beispiele, bei denen durch Lipase-katalysierte Veresterungen chirale Si-stereogene Verbindungen in guten Enantiomerenüberschüssen erhalten werden konnten (siehe Schema 2.23).<sup>[71,72]</sup>



**Schema 2.23:** Lipase-katalysierte Veresterung zur Synthese Si-stereogener Silane.<sup>[71,72]</sup>

Ein aktuelles Beispiel stammt von TOMOOKA und Mitarbeitern, die unter der Verwendung eines chiralen Lithiumamids in Kombination mit DBU eine enantioselektive  $\beta$ -Eliminierung zu einem Silacyclopentenol **40** mit Enantiomerenüberschüssen > 98% durchführen konnten (siehe Schema 2.24).<sup>[73]</sup>



**Schema 2.24:** Selektive Transformation eines Kohlenstoffsubstituenten zur Erzeugung eines stereogenen Siliciumzentrums.<sup>[73]</sup>

Nachdem sich intensiv der Aufbau stereogener Siliciumzentren angeschaut wurde, soll im Folgenden der Fokus auf den Erhalt dieser stereochemischen Information während stereoselektiver Transformationen funktioneller Gruppen gelegt werden.

## 2.4 Transformation chiraler Organosilane

In Kapitel 2.2 wurde bereits auf die mechanistischen Details der nucleophilen Substitution am Silicium eingegangen. Zu Beginn sei zu erwähnen, dass sich die Begriffe Retention und Inversion auf die räumliche Anordnung der Substituenten vor bzw. nach einer Reaktion und nicht auf die Änderung der absoluten Konfiguration aufgrund von unterschiedlichen Priorisierungen des Nucleophils bzw. Nucleofugs beziehen.

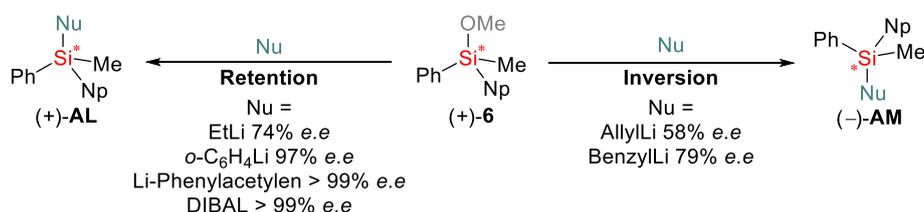
### 2.4.1 Nucleophile Substitution am Silicium

Der stereochemische Verlauf der nucleophilen Substitution am Silicium wurde in den 1960er bis 1980er bereits intensiv von SOMMER, CORRIU und HOLMES mithilfe verschiedener Si-stereogener Systeme untersucht, aber bis heute konnte aufgrund der Komplexität und der verschiedenen Einflussfaktoren kein allgemeingültiges Bild über die nucleophile Substitution aufgestellt werden. Es wurde gezeigt, dass die Molekülperipherie, die Beschaffenheit des Lösungsmittels, weitere Reaktionsbedingungen, die BERRY-Pseudorotation aber vor allem auch die Eigenschaften des Nucleophils und der Abgangsgruppe Einfluss auf den Verlauf der nucleophilen Substitution haben.<sup>[21,30,34]</sup>

Im Folgenden soll der stereochemische Verlauf einiger konkreter Beispiele zur Transformation von Si–O- und Si–C-Bindungen mit verschiedenen Nucleophilen betrachtet werden.

#### 2.4.1.1 Stereochemischer Verlauf von Alkoxysilanen

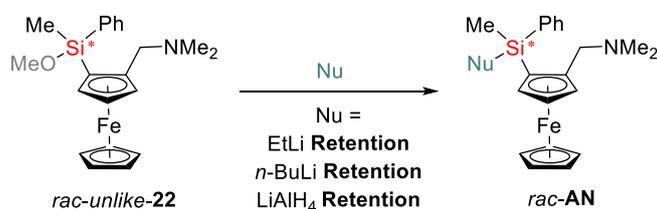
SOMMER und Mitarbeiter konnten zeigen, dass je nach eingesetztem Lithiumreagenz die Substitution des Alkoxysilans **6** unter Retention bzw. Inversion verlaufen kann (siehe Schema 2.25).<sup>[74]</sup>



**Schema 2.25:** Stereochemischer Verlauf von Monomethoxysilan **6** mit Lithiumalkylen und Hydriden.<sup>[74,75]</sup>

Dagegen resultiert die Umsetzung des Methoxysilans **6** mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in unpolaren und polaren Lösungsmitteln immer unter Retention der Konfiguration.<sup>[75]</sup>

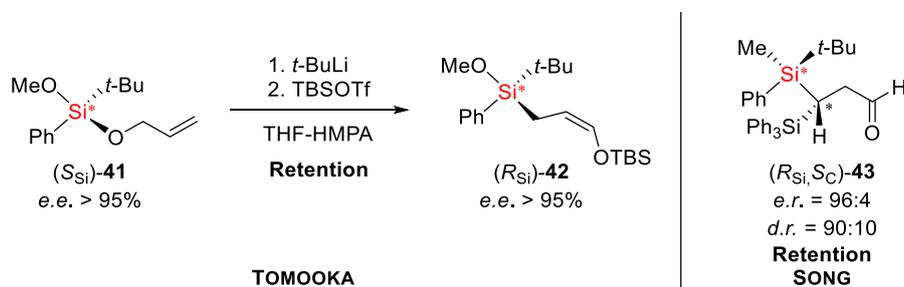
Weitere Beispiele aus der eigenen Arbeitsgruppe von BARTH, ausgehend von dem Monomethoxysilan *rac-unlike-22* zeigten bei der Umsetzung mit Lithiumalkylen eine Retention der Konfiguration. Dies indiziert den Ablauf der Reaktion nach dem S<sub>N</sub>i-Mechanismus, da es bei diesem System vermutlich zur Vorkoordination des Lithiumalkyls durch die Methoxygruppe und den Aminomethylhenkel kommt (siehe Schema 2.26).<sup>[58]</sup>



**Schema 2.26:** Umsetzung eines Monomethoxysilans **22** mit Lithiumalkylen unter Retention.<sup>[58]</sup>

Bei der Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid konnte ebenfalls ein klarer Verlauf unter Retention der Konfiguration beobachtet werden.<sup>[70]</sup> Weitere Beispiele aus der Literatur von OESTREICH konnten eine stereochemische Integrität des Siliciums bei der nucleophilen Substitution mit Hydriden bestätigen.<sup>[35]</sup>

Ein weiteres Beispiel zur Si–O zu Si–C-Umsetzung zeigte TOMOOKA und NAKAZAKI mit einer beeindruckenden retro-[1,4]-Brook-Umlagerung eines Allyloxysilans **41** unter Erhalt der Konfiguration (siehe Schema 2.27).<sup>[76]</sup>



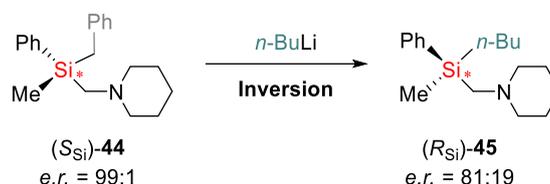
**Schema 2.27:** Zwei Beispiele für retro-[1,4]-Brook-Umlagerungen eines Allyloxysilans unter Erhalt der Konfiguration am eingesetzten Silan.<sup>[76,77]</sup>

Ein neueres Beispiel von der Arbeitsgruppe SONG erweitert die retro-[1,4]-Brook-Umlagerung eines Allyloxysilans um einen Chiralitätstransfer von Silicium auf Kohlenstoff unter Erhalt der Konfiguration von **43** mit gutem Enantiomeren- und Diastereomerenüberschuss.<sup>[77]</sup>

*Für die Umsetzung von Alkoxysilanen zu den entsprechenden Hydrosilanen kann ein sehr klarer Reaktionsverlauf unter Retention mit zahlreichen Beispielen untermauert werden. Beim Austausch von Si–O- zu Si–C-Funktionalitäten gibt es ebenfalls zahlreiche Beispiele bei denen klare Reaktionsverläufe beobachtet werden konnten. Trotzdem gibt es auch Reaktionsverläufe die nicht eindeutig sind, sodass noch Untersuchungsbedarf besteht.*

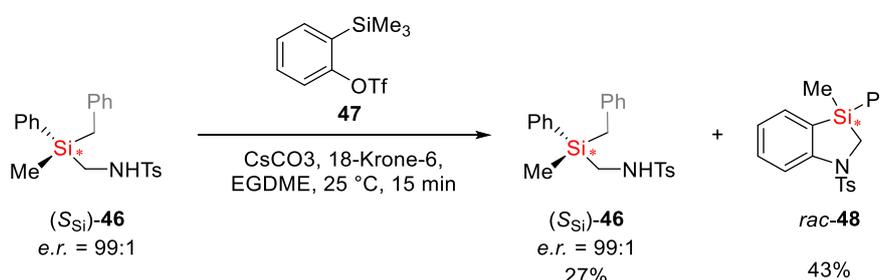
### 2.4.1.2 Stereochemischer Verlauf von aktivierten Si–C-Bindungen

Ein Beispiel zur stereochemischen Untersuchung der Substitution von aktivierten Si–C-Abgangsgruppen stammt aus der eigenen Arbeitsgruppe von KOLLER. Hierbei konnte eine Benzylgruppe an einem chiralen Tetraorganosilan ( $S_{Si}$ )-**44** durch ein Lithiumalkyl unter Inversion substituiert werden (siehe Schema 2.28).<sup>[78,79]</sup>



**Schema 2.28:** Umsetzung einer aktivierten Si–C-Abgangsgruppe unter Inversion.<sup>[78,79]</sup>

Quantenchemische Berechnungen konnten die erhaltenen Ergebnisse untermauern, indem die Modellierungen einen bevorzugten Rückseitenangriff gegenüber dem Vorderseitenangriff darlegen.<sup>[78,79]</sup> Ein weiteres aktuelles Beispiel stammt aus der Arbeitsgruppe von SONG (siehe Schema 2.29). Diese konnten über eine Cäsium-katalysierte (3+2)-Anellierung, ausgehend von Tetraorganosilan ( $S_{Si}$ )-**46** über die Bildung eines Arins das 3-Silaindolin **48** in einem racemischen Verhältnis herstellen (siehe Schema 2.29).<sup>[80]</sup>



**Schema 2.29:** Bildung von 3-Silaindolin **48** und Spaltung aktivierter Si–C-Bindungen.<sup>[80]</sup>

Des Weiteren gibt es zahlreiche Beispiele, in denen die nucleophile Substitution aktivierter Si–C-Bindungen an nicht stereogenen Silanen untersucht wurden.<sup>[62,81]</sup>

*Da bis dato nur wenige Beispiele bekannt sind, die den stereochemischen Verlauf der Substitution aktivierter Si–C-Bindungen zeigen, besteht hier noch zwingend Untersuchungsbedarf.*

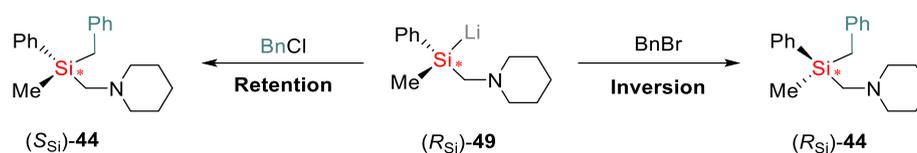
### 2.4.2 Elektrophile Substitution am Silicium – stereogene Silylanionen

Silylanionen finden in der organischen Synthese häufig Anwendung als Siliciumnucleophile, da die Inversionbarriere von Silylanionen höher liegt als bei den entsprechenden Carbanionen und somit die stereochemische Information auf diese Weise nicht verloren geht.<sup>[82]</sup> Die

---

Erzeugung der stereogenen Silane erfolgt aus der Spaltung der entsprechenden chiralen Disilane durch reduktive Si–Si-Bindungsspaltung.

Bei einem Beispiel aus der eigenen Arbeitsgruppe, wurde das stereogene Silylanion ( $R_{Si}$ )-**49** als stereochemische Sonde zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen verwendet. Hierbei kann der Mechanismus anhand der Stereodivergenz der Reaktion von einer Silyllithiumverbindung mit Benzylhalogeniden aufgeklärt werden (siehe Schema 2.30).<sup>[83]</sup>



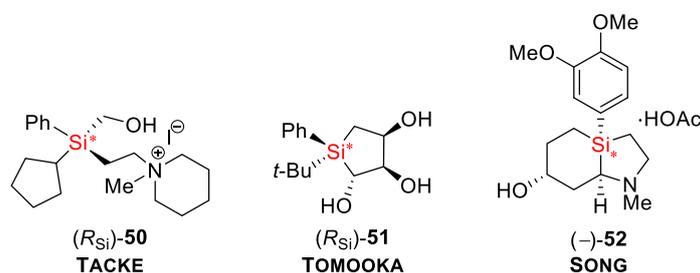
**Schema 2.30:** Nutzung eines stereogenen Silylanions als stereochemische Sonde zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

Die Thematik der Silylanionen soll hier nicht weiter vertieft werden und kann in weiteren Arbeiten der eigenen Arbeitsgruppe detaillierter studiert werden.<sup>[84]</sup>

## 2.5 Anwendung chiraler Organosilane

Bis heute sind keine chiralen Organosilane in der Natur bekannt. Diese können, wie im Kapitel zuvor gezeigt wurde, über verschiedenste Syntheserouten erzeugt werden. Stereogene organische Siliciumverbindungen besitzen mehrere Anwendungsbereiche mit hohem Potenzial, z. B. als chirale Reagenzien, chirale Materialien oder bioaktive Verbindungen.<sup>[38]</sup>

Von besonderem Interesse ist der Austausch von Kohlenstoff durch Silicium in Medikamenten. Dies soll unter anderem die Stabilität, Löslichkeit und pharmakokinetischen Eigenschaften der zu designenden Moleküle verbessern. Zum einen führt die geringere Elektronegativität vom Silicium zu einer umgekehrten Bindungspolarisation, zum anderen führt die erhöhte Acidität von Silanolen dazu, dass Stoffwechselwege beeinflusst werden können. Ein weiterer Vorteil von Silicium ist, dass die Bildung von Si=O-Doppelbindungen nicht favorisiert ist, sodass die Bildung geminaler Silanole möglich ist, wohingegen die Kohlenstoffanaloga meist nicht stabil sind. Die Lipophilie hat einen maßgeblichen Einfluss darauf, ob Moleküle besser durch die Blut-Hirn-Schranke diffundieren können. Ist dies der Fall, besitzen sie eine höhere ZNS-Gängigkeit und können neurologische Arzneitherapien optimieren. Organische Siliciumverbindungen besitzen eine erhöhte Lipophilie, weshalb diese ein großes Potential im Bereich der neurologischen Krankheiten besitzen.<sup>[85]</sup> Auch spielt die Chiralität bei dem Design neuer Wirkstoffe eine maßgebliche Rolle, da Enantiomere sich in ihren pharmakologischen Eigenschaften unterscheiden können, wie bspw. der Wirkstoff Thalidomid in der Vergangenheit schmerzlich zeigte.<sup>[86]</sup> TACKE und Mitarbeiter konnten im Bereich der chiralen Sila-Pharmaka Pionierarbeit leisten. Diese stellten einen neuen, biologisch aktiven Muskarinrezeptor-Antagonisten **50** her, welcher auf der Struktur von Trihexylphenidyl, einem typischen Antiparkinsonmittel basiert (siehe Abbildung 2.14).<sup>[45,48]</sup>



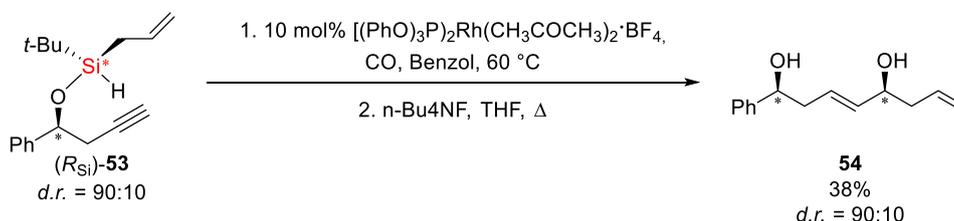
**Abbildung 2.14:** Beispiele für biologisch aktive Si-stereogene Verbindungen. <sup>[45,48,73,87]</sup>

Ebenfalls beschäftigte sich die Gruppe um TOMOOKA mit der Entwicklung neuer chiraler siliciumbasierter Wirkstoffe. Diese stellten ein Silacyclopentantriol **51** her, welches eine hohe Bindungsaffinität gegenüber dem 5-HT<sub>2b</sub>-Serotonin Akzeptor aufwies.<sup>[73]</sup> Ein weiteres

aktuelles Beispiel aus der Literatur ist das enantiomerenangereicherte Si-stereogene (–)-Silamembranol **52**, welches eine höhere antidepressive Wirkung aufweist, als sein Kohlenstoffanalogon.<sup>[87]</sup>

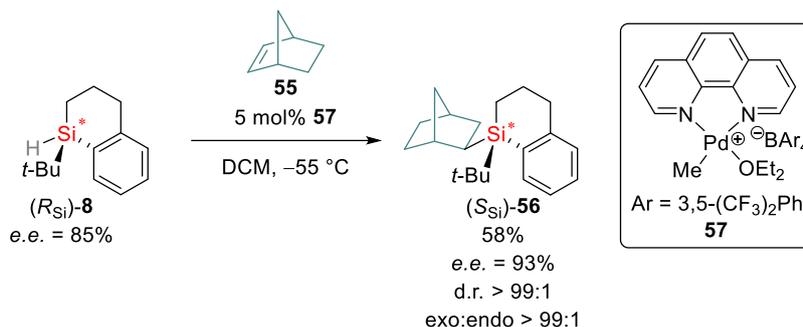
Des Weiteren ist die Anwendung von Si-stereogenen Verbindungen in Form von chiralen Materialien von großem Interesse. Als siliciumhaltige Polymere finden sie Anwendungen als Fotolacke, optisch nichtlineare Materialien, als Vorstufen für Siliciumcarbid uvm. und können in einem Übersichtartikel von KAWAKAMI intensiver vertieft werden.<sup>[88]</sup> Auch wenn es keinen direkten Beweis gibt, dass chirale Monohydrosilane einen direkten Anteil an der Effizienz von zirkular polarisierter Lumineszenz haben, gibt es einige Beispiele in denen chirale Monohydrosilane Potenzial als chirale photoaktive Materialien zeigen.<sup>[60]</sup>

Neben der Anwendung als optisch aktive Verbindungen oder Materialien ist es auch möglich chirale Siliciumverbindungen in der organischen Synthese einzusetzen. Hier können sie dazu genutzt werden ihre chirale Information auf andere Moleküle zu übertragen. Häufig werden dazu chirale Monohydrosilane verwendet. Ein frühes Beispiel aus der Arbeitsgruppe von LEIGHTON, zeigt in einer intramolekularen Reaktion die Bildung des chiralen Diols **54** in hohem Diastereomerenüberschuss ausgehend von dem Si-stereogenen Monohydrosilan ( $R_{Si}$ )-**53**, welches zuvor über eine Übergangsmetallkatalysierte Desymmetrisierung dargestellt werden konnte (siehe Schema 2.31).<sup>[89]</sup>



**Schema 2.31:** Einsatz eines Si-stereogenen Monohydrosilans als chirales Auxiliar.<sup>[89]</sup>

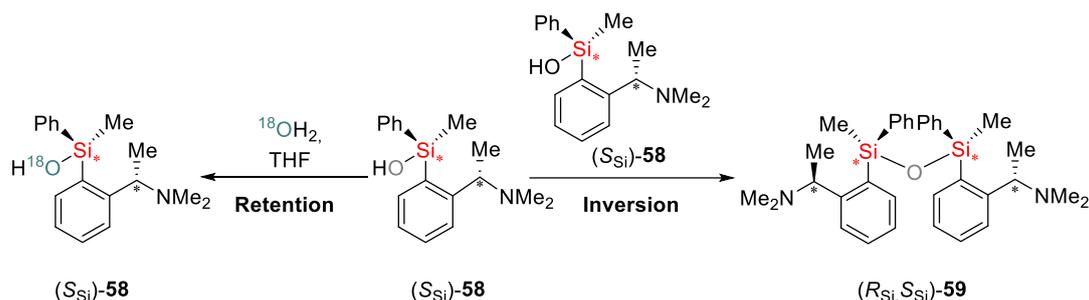
Die Gruppe um OESTREICH konnte in Gegenwart eines kationischen Pd-Katalysators einen Chiralitätstransfer von Silicium auf Kohlenstoff ausgehend von Norbornen **55** mit einem chiralen Hydrosilan ( $R_{Si}$ )-**8** (*e.e.* = 85%) vorstellen. Das Organosilan ( $S_{Si}$ )-**56** wurde diastereomerenrein und mit einem hohen Enantiomerenüberschuss (*e.e.* = 93%) erhalten (siehe Schema 2.32). Die Besonderheit dieser Reaktion ist, dass der Enantiomerenüberschuss signifikant höher ist als der des eingesetzten Silans und stellt das erste Beispiel eines Chiralitätstransfers von Silicium auf Kohlenstoff mit einer asymmetrischen Verstärkung dar.<sup>[90]</sup>



**Schema 2.32:** Chiralitätstransfer von Silicium auf Kohlenstoff in der Hydrosilylierung von Norbornen.<sup>[90]</sup>

Weitere Beispiele zum Chiralitätstransfer von Silicium auf Kohlenstoff ausgehend von chiralen Monohydrosilanen können in dem Review von WANG genauer studiert werden.<sup>[60]</sup>

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für chirale Si-Verbindungen stammt aus der eigenen Arbeitsgruppe von LANGENOHL, welcher mithilfe konfigurativ stabiler Silanole und Isotopenmarkierungsexperimenten Einblicke in die molekularen Prozesse Si-stereogener Verbindungen erhalten konnte (siehe Schema 2.33).<sup>[91,92]</sup>



**Schema 2.33:** Beispiel für die Untersuchung molekularer Prozesse mithilfe von chiralen Sonden und Isotopenmarkierung.<sup>[91,92]</sup>

Durch die geschickte Kombination einer chiralen Sonde und Isotopenmarkierung konnten die Austauschprozesse am Silicium des eingesetzten Silanols ( $S_{Si}$ )-58 sichtbar gemacht werden. So wurde beobachtet, dass in Tetrahydrofuran ein stereoselektiver Austausch mit Wasser unter Retention stattfand. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Konfiguration eines Siliciumzentrums bei der Kondensation zweier Silanole ( $S_{Si}$ )-58 invertiert wurde, während die Konfiguration des anderen Siliciumzentrums erhalten blieb.<sup>[91,92]</sup> Hieraus konnten direkte Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus experimentell ermittelt werden. Diese Erkenntnisse sollen dazu dienen in Zukunft gezielt Prozesse bei der Materialienbildung steuern zu können.

---

*Heute, 116 Jahre nachdem KIPPING die erste Si-stereogene Verbindung vorgestellt hat, gibt es immer noch Untersuchungsbedarf im Bereich der chiralen Siliciumverbindungen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen die Kenntnisse über das Element Silicium um einen Schritt erweitern und dazu beitragen, dass chirale Organosilane in Zukunft noch weiter in den Fokus der aktuellen Forschung gerückt werden, da sie ein großes Anwendungspotential als Sila-Pharmaka, siliciumhaltige Materialien oder Auxiliare in der organischen Synthesechemie besitzen.*

## 2.6 Halogenbrücken

Halogenbrücken (XB) sind laut IUPAC definiert als attraktive, nicht kovalente Wechselwirkungen zwischen einem elektrophilen (elektronenarmen) Bereich eines Halogenatoms (X) und einer nucleophilen (elektronenreichen) Region Y innerhalb einer molekularen Einheit (siehe Abbildung 2.15). Die nucleophilen Bereiche können LEWIS-Basen,  $\pi$ -Systeme oder Anionen darstellen.<sup>[93]</sup>



**Abbildung 2.15:** Schematische Darstellung einer Halogenbrücke und Beispiel eine molekularen Halogenbrücke **60** von F. OTTE.<sup>[94,95]</sup>

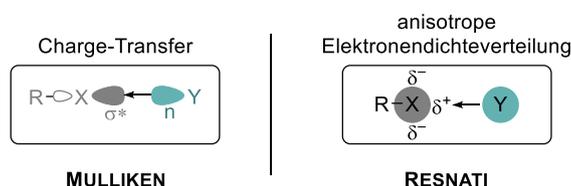
Die typischen Eigenschaften einer Halogenbrücke  $R-X\cdots Y$  sind:<sup>[93,96,97]</sup>

- Der Abstand zwischen X und Y ist kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien.
- Es kommt in der Regel zur Verlängerung der R–X-Bindung.
- Der Winkel von R–X $\cdots$ Y ist nahe 180°.
- Je elektropositiver das Halogen ist und je größer die elektronenziehende Wirkung von R ist, desto stärker ist die Halogenbrücke.
- Die an der Bildung der Halogenbrücke beteiligten Kräfte sind in erster Linie elektrostatisch, aber auch Polarisierung, Ladungstransfer und Dispersionsbeiträge spielen eine wichtige Rolle.
- Die Dissoziationsenergien liegen in einem Bereich von 10–200 kJ/mol.

Die Namensgebung der Halogenbrücke wurde von der sich ähnelnden Wasserstoffbrückenbindung (HB) abgeleitet, weshalb die halogentragende Komponente R–X als Halogenbrücken-Donor (XB-Donor) und die LEWIS-Base als Halogenbrücken-Akzeptor (XB-Akzeptor) bezeichnet wird.<sup>[98]</sup> Auf den ersten Blick kommt die Frage auf, warum zwei elektronenreiche Komponenten eine Wechselwirkung eingehen sollten. Dieses anfänglich widersprüchlich Verhalten soll im Weiteren veranschaulicht werden.

Seit dem neunzehnten Jahrhundert ist bekannt, dass  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und  $I_2$  Komplexe mit LEWIS-Basen wie Ammoniak und Methylaminen bilden können.<sup>[99]</sup> Diese wurden in der Literatur häufig als Charge-Transfer- oder Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beschrieben. HASSEL lieferte mit seiner Analyse von Festkörperstrukturen erste kristallographische Daten zu Halogenbrücken und bekam dafür 1969 den Chemie-Nobelpreis verliehen.<sup>[100,101]</sup> MULLIKEN

entwickelte einen theoretischen Formalismus zur Beschreibung der Halogenbrücken. Er beschreibt die Interaktion einer Halogenbrücke als  $n \rightarrow \sigma^*$ -Charge-Transfer-Wechselwirkung (siehe Schema 2.34, links). Demnach erfolgt der Transfer zwischen einem nichtbindenden Elektronenpaar  $n$  des XB-Akzeptors  $Y$  und dem  $\sigma^*$ -Orbitals der R–X-Bindung des XB-Donor.<sup>[102,103]</sup>

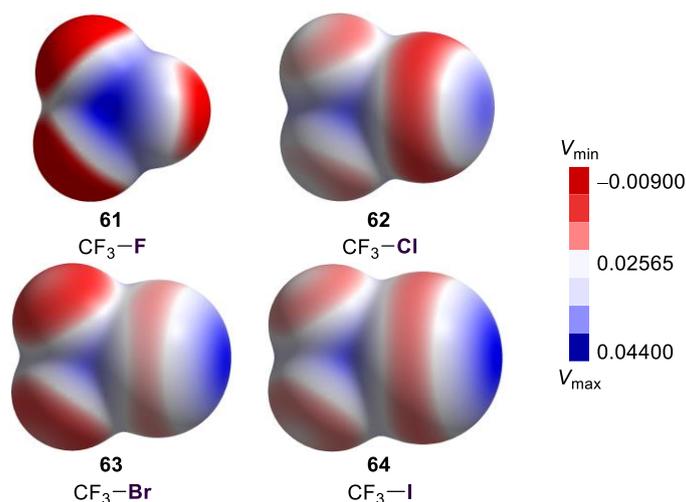


**Schema 2.34:** Darstellung eines Halogenbrücken-Addukts über eine Charge-Transfer-Wechselwirkung nach MULLIKEN und der anisotropen Elektronendichteverteilung nach RESNATI.<sup>[96,102,103]</sup>

Die Arbeiten von RESNATI zeigten in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen, dass die Elektronendichte um das Halogenatom nicht gleichmäßig verteilt ist, sondern eine anisotrope Verteilung dieser vorliegt. Dort entsteht durch die ungleichmäßige Verteilung der Elektronendichte ein positives elektrostatisches Potential, das sogenannte  $\sigma$ -Loch (siehe Schema 2.34, rechts).<sup>[96]</sup> Es gibt einige Faktoren die Einfluss auf die Größe des  $\sigma$ -Lochs des Halogenatoms haben:

- Elektroziehende Gruppen (z.B. F, Cl) in Nachbarschaft zum Halogenatom vergrößern den elektrophilen Bereich.
- Die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms am Halogen korreliert mit der Größe des  $\sigma$ -Lochs ( $sp^3$ -Hybridisierung = kleinstes  $\sigma$ -Loch  $\rightarrow$   $sp$ -Hybridisierung = größtes  $\sigma$ -Loch).
- Mit zunehmender Polarisierbarkeit der Halogene steigt das elektrostatische Potential.

In Abbildung 2.16 wurden die elektrostatischen Potentiale auf berechnete Isoflächen der Elektronendichte von Molekülen mit einem Wert von 0.001 au projiziert. Es wurden die Potentialoberflächen für  $F_3C-X$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) dargestellt. Der rechte blaue, positive Bereich zeigt das  $\sigma$ -Loch. Die Iodverbindung bildet das größte  $\sigma$ -Loch, während bereits bei Cl und F der positive Bereich fast vollkommen verschwindet.

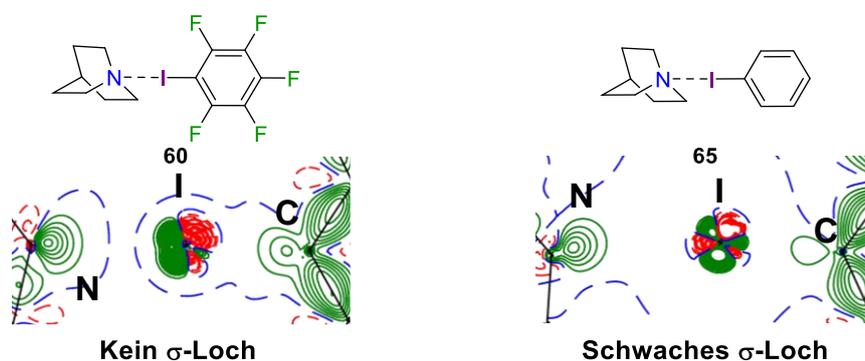


**Abbildung 2.16:** Elektrostatisches Potential (ESP) von Trifluorkohlenstoffhalogenverbindungen projiziert auf die berechnete Isofläche der Elektronendichte mit einem Wert von 0.001 au. Die Berechnungen der Oberflächen wurden mit dem Programm *CrystalExplorer17* auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311+G(d,p) für  $F_3C-X$  ( $X = F, Cl, Br$ ) und B3LYP/DGDZVP für  $F_3C-I$  durchgeführt.<sup>[104]</sup>

Neueste Ergebnisse von HOBZA *et al.* konnten die Existenz des  $\sigma$ -Lochs mittels *Kelvin probe force microscopy* (KPFM) nachweisen. Das KPFM kann zur Messung lokal aufgelöster Oberflächenpotentiale verwendet werden. Hierdurch konnte an einer Bromverbindung eine positive Potentialfläche, umgeben von einer negativen Potentialfläche, gemessen werden, was einen ersten direkten experimentellen Nachweis eines  $\sigma$ -Lochs darstellt.<sup>[105]</sup>

Dies untermauert weiter, dass zur Bildung der Halogenbrücke ein großer Teil beiträgt, der elektrostatischer Natur ist. Des Weiteren müssen gerade für die schwereren Halogenatome ebenfalls Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt werden.

Innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe konnte OTTE die elektronische Situation von Halogenbrücken mithilfe von experimentellen Elektronendichtebestimmungen (ED) für neue Halogenbrücken-Addukte untersuchen (siehe Abbildung 2.17).<sup>[95,106]</sup>



**Abbildung 2.17:** Deformationsdichten (grüner Bereich = positiv, roter Bereich = negativ, blauer Bereich = Nullkonturen) aus den Elektronendichtebestimmungen von OTTE.<sup>[95,106]</sup>

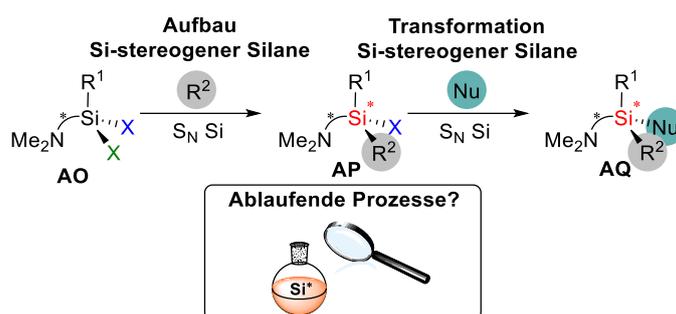
Mithilfe der ED-Studien konnten Beispiele von Halogenbrücken-Addukten mit unterschiedlich ausgeprägtem  $\sigma$ -Loch und einer Wechselwirkung, die auf eine

---

„Koordinationsbindung“ hindeutet, beobachtet und untersucht werden. Ebenfalls konnten zusätzliche IR- und NMR-Untersuchungen zum Nachweis der Halogenbrücken in Lösung durchgeführt werden.<sup>[95,106]</sup>

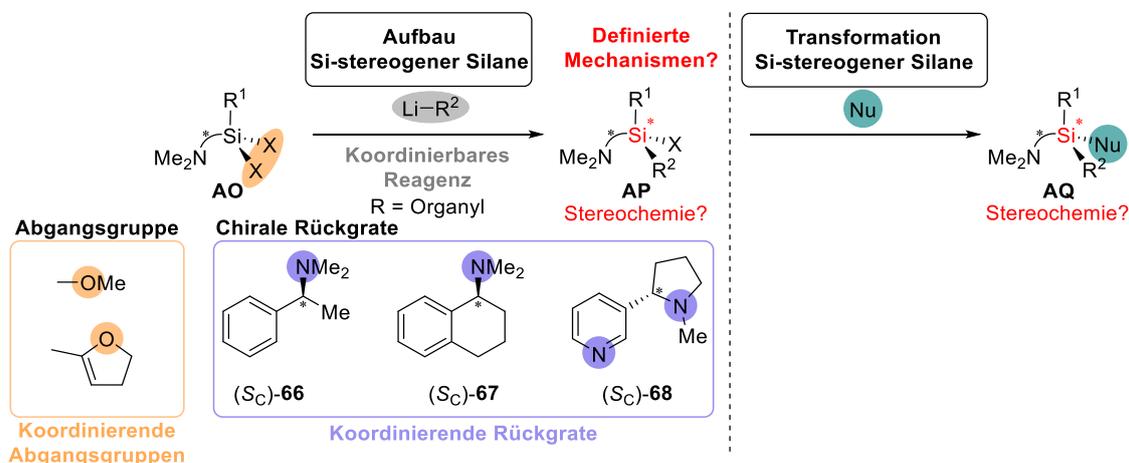
### 3 Zielsetzung

Chirale Organosilane bieten ein großes Anwendungspotential im Bereich der Sila-Pharmaka, für siliciumhaltige Materialien oder als Auxiliare in der organischen Synthesechemie. Es besteht bis heute noch Untersuchungsbedarf im Bereich der grundlegend ablaufenden Prozesse der nucleophilen Substitution am Silicium, die als Werkzeug sowohl zum Aufbau der Si-stereogenen Verbindungen als auch zur Transformation der chiralen Verbindungen genutzt wird.



**Schema 3.1:** Untersuchung der ablaufenden Prozesse der nucleophilen Substitution am Silicium beim Aufbau und der Transformation Si-stereogener Verbindungen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Aufbau und die Transformation von Silicium-stereogenen Verbindungen hinsichtlich der ablaufenden Prozesse mit dem Ziel hohe Chemo- und Stereoselektivitäten zu erzielen untersucht werden. Dabei sollen die stereogenen Systeme möglichst atomökonomisch über substratinduzierte diastereoselektive Synthesen aufgebaut werden. Dazu soll in einem Schritt ein chirales Aminrückgrat in das Silan eingeführt werden. Im Anschluss soll die nucleophile Substitution einer von zwei diastereotopen Gruppen am Silicium mithilfe eines Lithiumalkyls zur möglichst selektiven Bildung des Si-stereogenen Silans führen.



**Schema 3.2:** Aufbau und Transformation Si-stereogener Silane.

Es werden gezielt koordinierende Atomgruppen und koordinierbare Reagenzien verwendet, um durch Vorkoordinationen definierte Mechanismen zu erzielen. Zur Einführung der chiralen Information sollen drei kommerziell erhältliche enantiomerenreine Amine verwendet werden. Für zwei der drei Rückgrate (**66** und **68**) sind bereits Reaktionsbedingungen bekannt unter denen selektiv die gewünschte lithiierte Spezies erzeugt werden kann. Für das dritte Amin **67** muss die Deprotonierung hinsichtlich der gewünschten Positionselektivität noch optimiert werden. Als funktionelle Gruppen am Silicium mit nucleofugen Eigenschaften sollen die Methoxygruppe und die Dihydrofuranylegruppe (DHF) dienen. Methoxysilane sind in variabler Form kommerziell erhältlich. DHF-Silane müssen in der gewünschten Form zunächst synthetisiert werden. Sie stellt aber im Vergleich zu gängigen Methoxy- oder Chlorsilanen eine alternative Abgangsgruppe mit interessantem Potential dar. Die Dihydrofuranyle silane beinhalten eine aktivierte Si–C–Abgangsgruppe gegenüber anderen Si–C-Bindungen, welche den großen Vorteil hat, dass diese ohne Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren von einer Reihe von Nucleophilen chemoselektiv substituiert werden kann.<sup>[64–69]</sup> Da durch die geringere Elektronegativität der DHF-Gruppe penta-koordinierte Intermediate weniger stabilisiert werden sollten, werden zudem stereochemisch definiertere Reaktionswege erwartet.

Zur Aufklärung der absoluten Konfigurationen am Silicium soll die gezielte Ausbildung von Halogenbrücken zur Steigerung der Kristallisationsfähigkeit von Aminen genutzt werden. Für die Zuordnung der Stereoisomere kann aufgrund der nicht-kovalenten Wechselwirkung eine einfache Kombination aus Einkristallröntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie verwendet werden. Ebenfalls ermöglicht diese Kristallisationsmethode die röntgenstrukturanalytische Aufklärung empfindlicher Verbindungen (z.B. gegenüber Säure).

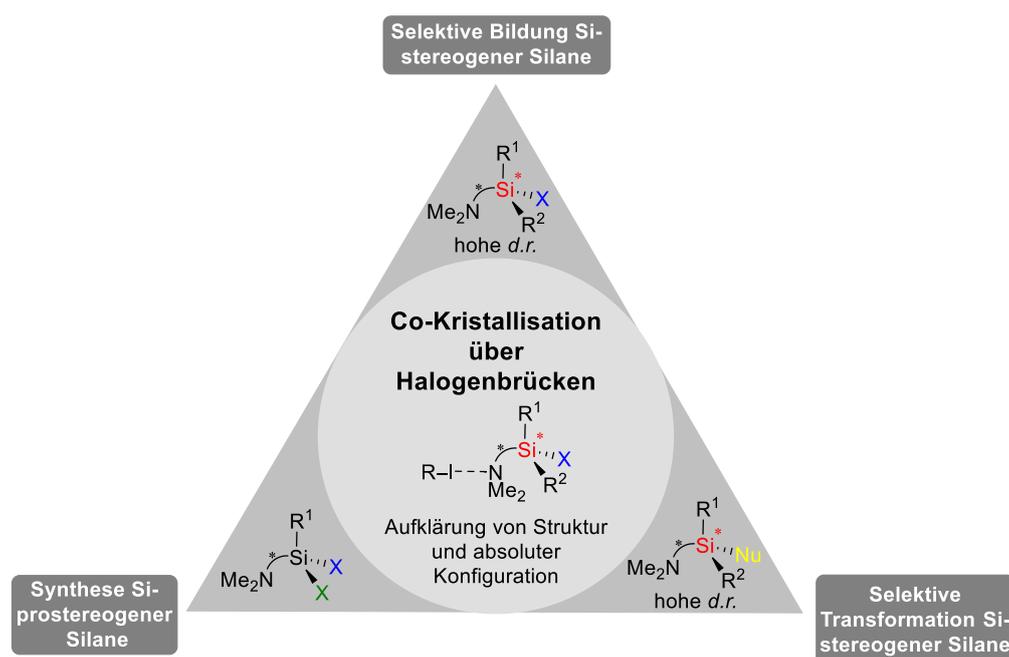


**Schema 3.3:** Aufklärung der absoluten Konfiguration der Si-stereogenen Silanen über die Kristallisation als XBs.

Die Aufklärung der absoluten Konfigurationen auf den verschiedenen Stufen der Reaktionen ist notwendig, um Rückschlüsse über den stereochemischen Verlauf der nucleophilen Substitution der gebildeten Si-stereogenen Silane zu ziehen. Durch die Kombination der experimentellen Beobachtungen mit quantenchemischen Studien ist zudem die Aufstellung von Mechanismushypothesen angestrebt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Gebiet der diastereoselektiven Synthese von aminhaltigen Si-stereogenen Silanen mit der anschließenden Co-Kristallisation der Verbindungen über Halogenbrücken zur strukturellen Aufklärung der Silane miteinander kombiniert. In Abbildung 4.1 sind die einzelnen Teilgebiete der Synthese der Silane über die Ecken des Dreiecks miteinander verbunden. Alle Teilgebiete werden über die Co-Kristallisation der aminhaltigen Silane über Halogenbrücken miteinander verbunden.

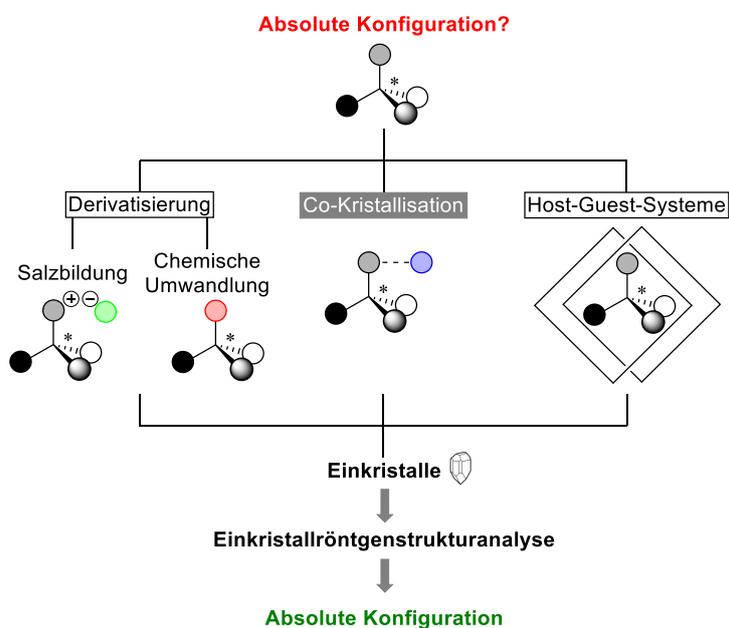


**Abbildung 4.1:** Übersicht der Themengebiete dieser Arbeit. X = Nucleofug, Nu = Nucleophil, R = organischer Rest (nicht stereogen).

Ausgehend von der Synthese prostereogener Silane, deren Festkörperstrukturen ebenfalls über die Co-Kristallisation als Halogenbrücken untersucht wurden, wurden anschließend über diastereoselektive Synthesen Silane mit hohen Diastereomerenüberschüssen erzeugt. Daraufhin erfolgte die Aufklärung der absoluten Konfiguration am Silicium über die Co-Kristallisation als Halogenbrücken-Addukte. Nach Zuordnung der Stereoisomere wurde eine Hypothese über den ablaufenden Mechanismus aufgestellt. In einem weiteren Schritt wurde der stereochemische Verlauf der nucleophilen Substitution der noch am Silicium verbleibenden Abgangsgruppe untersucht. Auch hier erfolgt nach der Substitution wieder die Aufklärung der absoluten Konfiguration am Silicium über die Co-Kristallisation als Halogenbrücken-Addukt unter anschließender Aufstellung einer Mechanismushypothese.

## 4.1 Verwendung von Halogenbrücken zur Co-Kristallisation von Si-stereogenen Silanen

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in der Chemie eine wichtige Methode, um Molekülstrukturen im Festkörper zu erhalten. Diese Festkörperstrukturen sind besonders wichtig, wenn Einblicke in Reaktionsmechanismen durch Kristallisation von Intermediaten oder Aufklärung von absoluten Konfigurationen erhalten werden sollen. Die Bestimmung der absoluten Konfigurationen gehört zu den größten Herausforderungen bei der Synthese chiraler Moleküle. Absolute Konfigurationen von Molekülen liefern wichtige mechanistische Einblicke in Reaktionsprozesse und sind daher oft unumgänglich. Der Goldstandard bei der Bestimmung absoluter Konfigurationen ist die Einkristallröntgenstrukturanalyse, da die Daten sofortige Strukturinformationen auf atomarer Ebene liefern.<sup>[107]</sup> BIJVOET leistete Pionierarbeit bei der Bestimmung der absoluten Konfigurationen auf der Grundlage der Friedel-Paare und der Auswirkungen auf die anomale Dispersion.<sup>[108]</sup> Ein häufiges Problem kleiner und flexibler Moleküle ist, dass sie eine geringe Tendenz zur Kristallisation zeigen und oft als Öl, amorpher Feststoff oder mikrokristallin vorliegen. Deswegen wurden verschiedene Methoden entwickelt, um Einkristalle zu erzeugen und absolute Konfigurationen zu bestimmen (siehe Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Methode zur Erzeugung von Einkristallen für die Aufklärung der absoluten Konfiguration.<sup>[109]</sup>

Eine Möglichkeit Einkristalle zu erzeugen, stellt die Derivatisierung dar, wie zum Beispiel die Salzbildung oder chemische Umwandlung. Für die Salzbildung ist zwingend eine saure oder basische Funktionalität notwendig.<sup>[109,110]</sup> Die Bildung eines Salzes kann ein Problem werden,

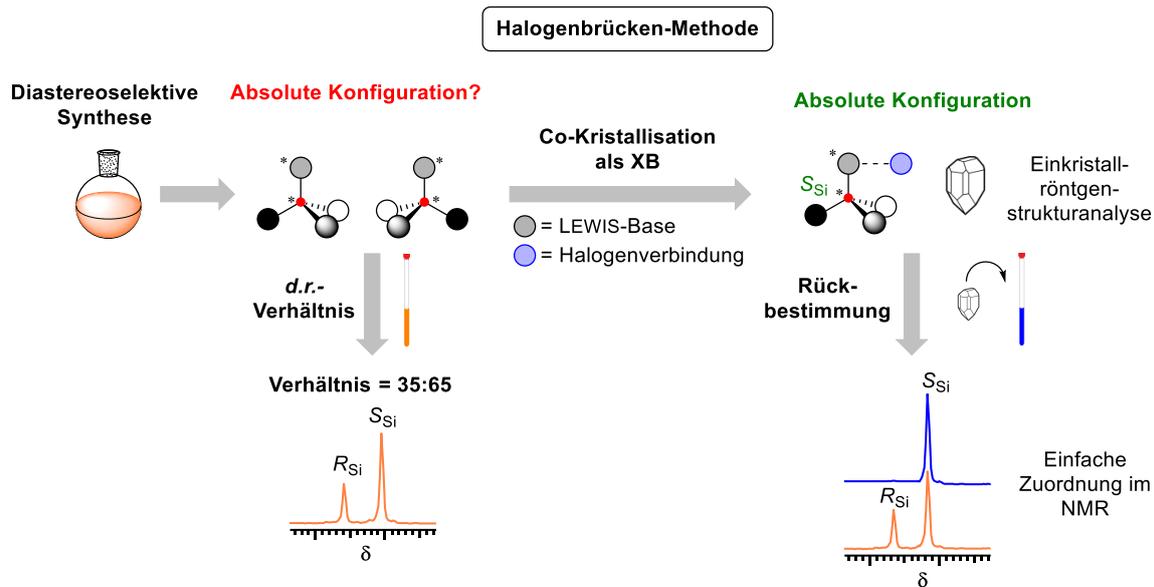
---

wenn sensible Molekülgruppen innerhalb der zu kristallisierenden Verbindung vorhanden sind und weitere Nebenreaktionen induzieren. Die zweite Derivatisierungsmöglichkeit ist über eine chemische Transformation. Hier muss bei der Reaktion darauf geachtet werden, dass der Umwandlungsprozess keinen Einfluss auf die schon vorhandene Stereochemie hat.<sup>[109–111]</sup> Auch hier besteht das Problem, dass reaktive Gruppen Nebenreaktionen unterliegen können.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Einkristallen ist die Einlagerung chiraler Moleküle in Host-Guest-Systeme. Ein Beispiel sind *crystal sponges* basierend auf aluminium- oder zinkhaltigen *metal-organic frameworks* (MOFs). Diese Methode ist bis jetzt noch sehr limitiert, da viele Verbindungen aufgrund ihrer Größe nicht in die Poren passen oder nicht in der Lage sind mit dem Host attraktive Wechselwirkungen auszubilden.<sup>[109,112]</sup>

Frühere Arbeiten haben bereits gezeigt, dass durch Wasserstoffbrückenbindungen oder andere schwache Wechselwirkungen, wie Halogenbrücken oder  $\pi$ - $\pi$ -Stacking, die Co-Kristallisation von Verbindungen ermöglicht wird und diese Adduktbildung eine wertvolle Methode zur Aufklärung absoluter Konfigurationen darstellt.<sup>[109,110,113–115]</sup> Sie ist besonders nützlich, um die Kristallisationsfähigkeit von kristallisationsträgen Verbindungen oder öligen Substanzen zu erhöhen.<sup>[114–116]</sup> Insbesondere die Co-Kristallisation kleiner Moleküle mit halogenhaltigen Verbindungen wurde als Schweratom-basierte Co-Kristallisation genutzt, um absolute Konfigurationen von Verbindungen ohne Schweratome aufgrund der geringen Friedel-Paare besser zu bestimmen.<sup>[109,110,117]</sup>

Bisher gibt es nur wenige Beispiele, welche die Kristallisation von Halogenbrücken-Addukten zur Untersuchung der absoluten Konfigurationen nutzen.<sup>[109,110,117]</sup> Innerhalb dieser Arbeit sollen gezielt Halogenbrücken zur Co-Kristallisation von chiralen Verbindungen verwendet werden, um die absolute Konfiguration aufzuklären und dadurch wichtige mechanistische Einblicke in Reaktionsprozesse zu erhalten und Mechanismushypothesen aufzustellen (siehe Abbildung 4.3)



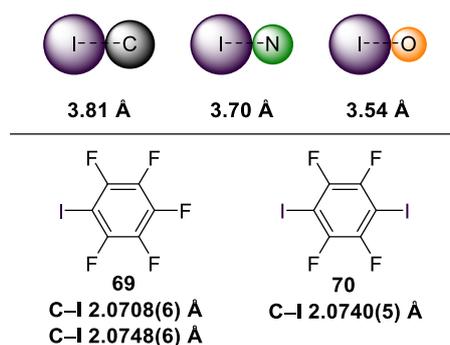
**Abbildung 4.3:** Darstellung der Halogenbrücken-Methode.

Die Co-Kristallisation diastereomerer Verbindungen über Halogenbrücken wird innerhalb dieser Arbeit als Halogenbrücken-Methode bezeichnet. Die Kristallisation eines von mehreren möglichen Stereoisomeren in Gegenwart einer Halogenverbindung soll Einkristalle liefern, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch vermessen werden können, und anschließend die absolute Konfiguration liefern. Aufgrund der nicht-kovalenten Wechselwirkungen können die vermessenen Einkristalle anschließend einfach wieder in Lösung gebracht werden. Dadurch kann eine einfache Rückbestimmung durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie erfolgen. Die großen Vorteile dieser Methode sind, dass bei der Kristallisation reaktive Gruppen (wie z.B. Si-OMe, Si-H) toleriert werden, welche möglicherweise bei Standard-Derivatisierungsmethoden, wie z.B. der Quaternisierung von Stickstoff, nicht erhalten bleiben würden. Der zweite Vorteil ist, dass durch Lösen der Kristalle wieder beide Ausgangskomponenten vorliegen und voneinander getrennt werden können. Zusätzlich ist wie oben beschrieben, eine einfache Rückbestimmung von Diastereomeren im NMR möglich. Der dritte Vorteil bei der Verwendung der Halogenbrücken-Methode ist, dass aufgrund der hohen Elektronendichte der schweren Atome (wie z.B. Iod), vorausgesetzt das die Kristalle die entsprechende Güte aufweisen, Datensätze mit sehr guter Qualität erhalten werden können, welche für die Elektronendichte-Verfeinerungen mit dem *Multipole Model* (MM) geeignet sind.

Neben der Aufklärung der absoluten Konfiguration von chiralen Verbindungen ist die Halogenbrücken-Methode auch zur Strukturaufklärung achiraler Verbindungen geeignet.

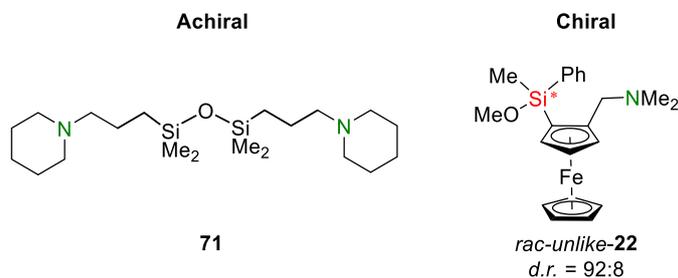
### 4.1.1 Anwendung der Halogenbrücken-Methode auf erste Testsysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Si-prostereogene und Si-stereogene Silane basierend auf chiralen Aminrückgraten synthetisiert, welche über die Halogenbrücken-Methode kristallisiert werden sollten. Innerhalb der Dissertation von FELIX OTTE aus der eigenen Arbeitsgruppe konnten bereits zwei aminhaltige Siliciumverbindungen mithilfe von Halogenbrücken auskristallisiert werden. OTTE konnte ebenfalls zeigen, dass perfluorierte Iodverbindungen besonders gut als Halogenkomponenten für die Ausbildung von Halogenbrücken geeignet sind, weshalb im Rahmen dieser Arbeit das Pentafluoriodbenzol (**69**, PFIB) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, DITFB) als Halogenverbindungen verwendet werden sollten. Bei der Bildung einer Halogenbrücke wird in der Regel eine Verlängerung der C–I-Bindung beobachtet, weshalb die in dieser Arbeit erhaltenen C–I-Bindungslängen mit den Längen von Pentafluoriodbenzol (**69**) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**), die im Rahmen der Dissertation von F. OTTE erhalten werden konnten, verglichen werden sollen (siehe Abbildung 4.4, unten).<sup>[95]</sup> Des Weiteren wird zur Beschreibung von Wechselwirkungen in Festkörperstrukturen häufig die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien angegeben. Hierbei werden die an der Wechselwirkung beteiligten Atome (innerhalb dieser Arbeit I⋯C, I⋯N, I⋯O) als starre Kugeln angenommen. Bei Unterschreitung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beiden Atome wird von einer attraktiven Wechselwirkung gesprochen. Die für diese Arbeit relevanten Summen der VAN-DER-WAALS-Radien sind in Abbildung 4.4 dargestellt.<sup>[118]</sup>



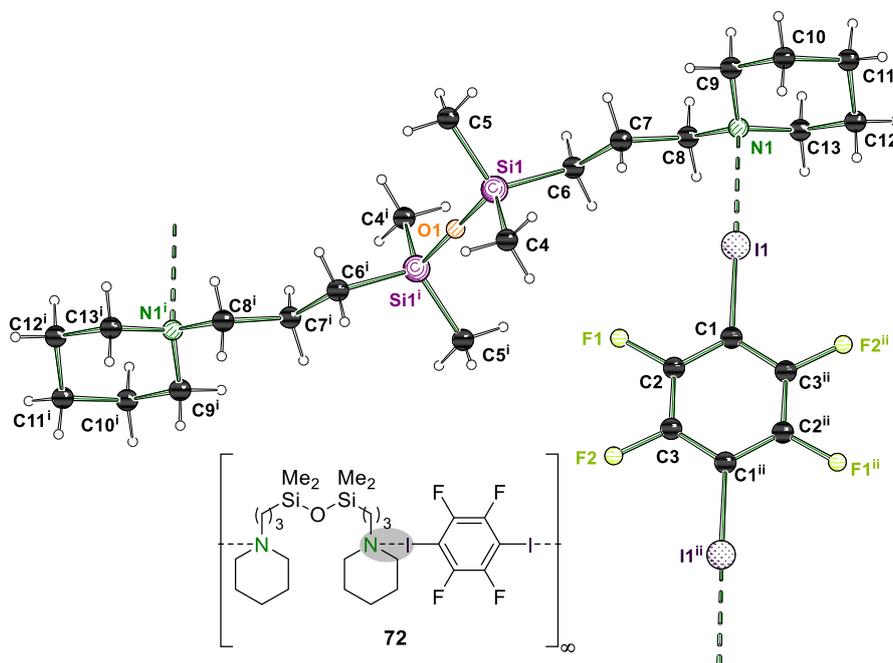
**Abbildung 4.4:** Die für diese Arbeit relevanten Summen der VAN-DER-WAALS-Radien und Kohlenstoff-Iod-Bindungslängen der in dieser Arbeit verwendeten Halogenverbindungen.<sup>[95,118]</sup>

Zu Beginn wurden das achirale Aminopropylsiloxan **71** und das chirale Monomethoxysilan *rac-unlike-22* basierend auf einem planarchiralen Ferrocenrückgrat als Testsysteme mithilfe der Halogenbrücken-Methode auskristallisiert (siehe Abbildung 4.5). Das chirale Monomethoxysilan wurde zuvor nach der Versuchsvorschrift von EVA BARTH synthetisiert.<sup>[57,58]</sup>



**Abbildung 4.5:** Verwendung zweier achiraler und chiraler Aminverbindungen als Testsysteme für die Halogenbrücken-Methode.

Das achirale Aminopropylsiloxan **71** konnte mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol als Halogenbrücken-Addukt **72** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P1* in Form von farblosen Nadeln auskristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. In der asymmetrischen Einheit befindet sich nur eine Hälfte des Moleküls und die zweite Molekülhälfte lässt sich durch das vorhandene Inversionszentrum erzeugen (siehe Abbildung 4.6).

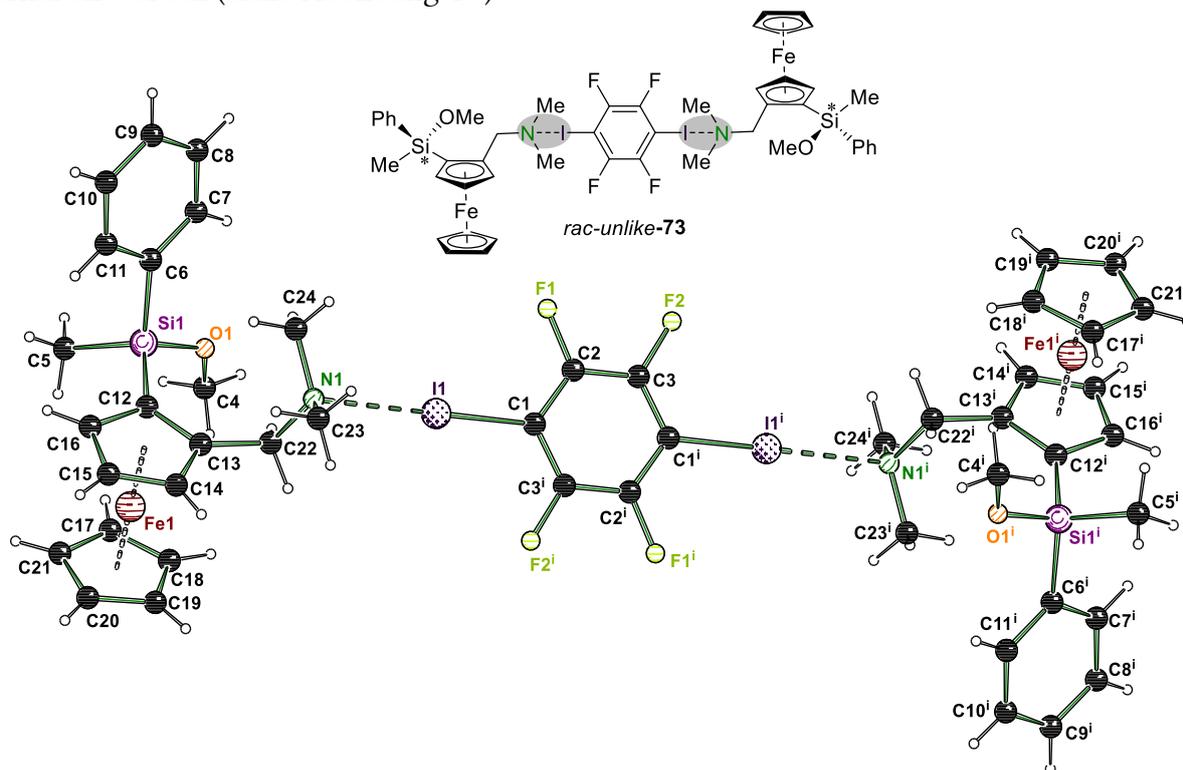


**Abbildung 4.6:** Molekülstruktur im Festkörper von **72**. Es befindet sich nur eine Molekülhälfte in der asymmetrischen Einheit, die verwendete Symmetrieoperation zur Erzeugung des ganzen Moleküls lautet:  $i = -x, 1-y, 2-z$ ;  $ii = 2-x, 1-y, 1-z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.881(2), I1–C1 2.105(2), C1–I1–N1 171.68(8), Si1–O1–Si1' 180.00(5)°. Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 22%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.1.

---

Die Halogenbrücke basierend auf dem 1,4-Diiodtetrafluorbenzol bildet aufgrund der zwei Iodatome und zwei Aminopropylsubstituenten ein Koordinationspolymer aus. Hierbei werden alternierend die Moleküle des Aminopropylsiloxans **71** über die Halogenverbindung DITFB **70** miteinander verknüpft. Es wird eine Halogenbrücke zwischen dem I1- und N1-Atom mit einem Abstand von 2.881(2) Å ausgebildet. Die Abweichung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien liegt für den N-Kontakt bei 22% und stellt daher eher einen schwächeren I–N-Kontakt dar.<sup>[95]</sup> Des Weiteren kann eine Auswirkung der Iod-Stickstoff-Wechselwirkung auf die kovalente C–I-Bindung beobachtet werden. Verglichen zum Edukt mit 2.0740(5) Å ist die C–I-Bindung [2.105(2) Å] um 3 pm verlängert. Der Bindungswinkel der Halogenbrücke liegt mit 172.68(8)° im für Halogenbrücken typischen Bereich nahe 180°. Die Geometrie der Substituenten um das Siliciumzentrum ist in einer typisch verzerrten Tetraederform zu beobachten und auch die Bindungslängen liegen in für Silicium typischen Bereichen. Der Disiloxanbindungswinkel liegt mit 180.00(5)° in einer ideal linearen Anordnung. Der große Bindungswinkel spricht für einen großen ionischen Anteil der Bindung und eine Delokalisierung der Elektronenpaare am Sauerstoff. Da das Sauerstoffatom auf dem Inversionszentrum und somit eine spezielle Lage besetzt, kommt die Winkelaufweitung aufgrund der Symmetrie zustande und basiert nicht auf elektronischen Gründen.

Als nächstes wurde das chirale Monomethoxysilan *rac-22* (*d.r.* = 92:8) basierend auf dem planarchiralen Ferrocenrückgrat in Gegenwart von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol als Halogenbrücken-Addukt **73** auskristallisiert. Es konnten Einkristalle in Form von gelben Plättchen erhalten werden, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Molekülstruktur im Festkörper konnte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P1* erhalten werden (siehe Abbildung 4.7).

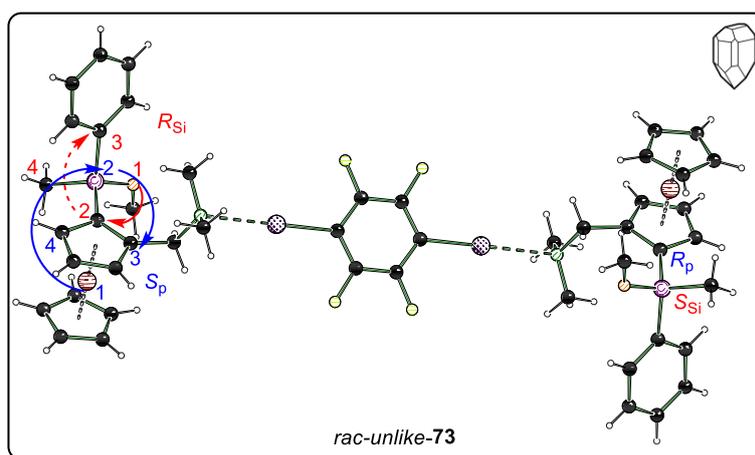


**Abbildung 4.7:** Molekülstruktur im Festkörper von *rac-unlike-73*. Es befindet sich nur eine Molekülhälfte in der asymmetrischen Einheit, die verwendete Symmetrieoperation zur Erzeugung des ganzen Moleküls lautet:  $i = -x, 2-y, 2-z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.7231(14), I1–C1 2.1214(17), C1–I1–N1 175.29(6). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 26%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.1.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül Monomethoxysilan *rac-22*, welches mit einem halben Molekül DITFB **70** eine Wechselwirkung ausbildet. Die zweite Molekülhälfte lässt sich durch das vorhandene Inversionszentrum erzeugen und bildet ein molekulares Addukt aus. Auf beiden Seiten wird eine Halogenbrücke zwischen den Iodatomen des 1,4-Diiodtetrafluorbenzols und den Stickstoffatomen des Monomethoxysilans *rac-22* ausgebildet. Mit einer Länge von 2.7231(14) Å wird eine deutlich stärkere Wechselwirkung beobachtet, was durch die größere Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für I1–N1 mit 26% sichtbar wird. Wie zuvor wird eine Verlängerung der C–I-Bindung beobachtet, welche mit 5 pm Verlängerung im Vergleich zum Edukt deutlich ausgeprägter ist. Der C–I–N-Bindungswinkel liegt mit 175.29(6)° nah am Idealwert von 180° für Halogen-

brücken. Des Weiteren sind die Geometrie um das Silicium und die Bindungslängen in typischen Bereichen.

Über die Festkörperstruktur konnte mittels CIP-Priorisierung dem oben abgebildeten Molekül *rac-73* die  $S_p, R_{Si}$ -Konfiguration und der invertierten Molekülhälfte die  $R_p, S_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.8). Somit konnte mit der Halogenbrücken-Methode das *unlike*-Paar auskristallisiert werden.



**Abbildung 4.8:** Bestimmung der absoluten Konfiguration am Silicium von *rac-unlike-73* über die Bildung eines Halogenbrücken-Addukts.

Durch die Kristallisation des *unlike*-Diastereomerenpaares ist nun die Zuordnung von Haupt- und Minderdiastereomer möglich, wodurch eine Zuordnung der absoluten Konfiguration möglich ist. Innerhalb der Dissertation von EVA BARTH konnte das *unlike*-Paar bereits dem Hauptisomer zugeordnet werden.<sup>[58]</sup>

*Mithilfe der Halogenbrücken-Methode war es möglich die beiden achiralen und chiralen Testsysteme auszukristallisieren und einkristallröntgenstrukturanalytisch zu untersuchen. Es konnte ein schwaches und starkes Halogenbrücken-Addukt mit Abweichung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien von 22% und 26% erhalten werden. Die Kristallisation des chiralen Methoxysilans zeigt, dass die Isolierung des Hauptmengendiastereomers über Co-Kristallisation möglich ist und somit eine Zuordnung der absoluten Konfiguration über die Halogenbrücken-Methode realisierbar ist.*

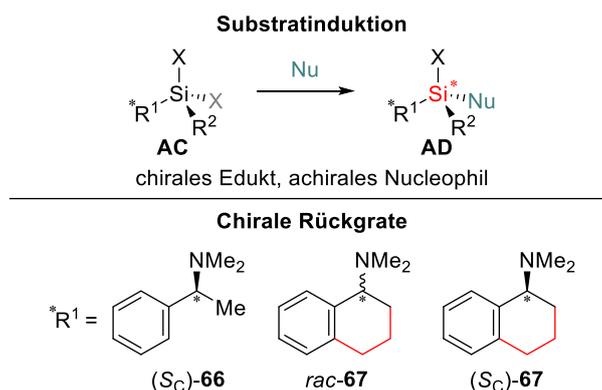
**Tabelle 4.1:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **72** und *rac-unlike-73*.

<b>Verbindung</b>	<b>72 (B1771)*</b>	<b><i>rac-unlike-73</i> (B1754)**</b>
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> F <sub>2</sub> FeINOSi
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	786.61	594.30
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.2237(5)	8.6884(6)
<i>b</i> [Å]	10.9171(8)	10.7350(7)
<i>c</i> [Å]	12.5380(10)	13.2386(9)
$\alpha$ [°]	71.880(2)	103.768(3)
$\beta$ [°]	81.895(3)	92.938(2)
$\gamma$ [°]	85.888(2)	98.031(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	801.21(11)	1182.93(14)
Formeleinheit pro Zelle	1	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.630	1.669
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.082	2.025
<i>F</i> (000)	392.0	594.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.439 × 0.106 × 0.044	0.637 × 0.366 × 0.182
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\theta$ [°]	5.962 bis 61.12	4.418 bis 69.994
	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Index-Breite	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	0 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	9560	10354
Unabhängige Reflexe	4885 [R <sub>int</sub> = 0.0478, R <sub>sigma</sub> = 0.0835]	10354 [R <sub>int</sub> = 0.0554, R <sub>sigma</sub> = 0.0302]
Daten/Restraints/Parameter	4885/0/171	10354/0/284
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.036	1.083
Endgültige R-Werte [I ≥ 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0363, wR <sub>2</sub> = 0.0580	R <sub>1</sub> = 0.0326, wR <sub>2</sub> = 0.0749
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0516, wR <sub>2</sub> = 0.0612	R <sub>1</sub> = 0.0391, wR <sub>2</sub> = 0.0775
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.94/-1.21	0.99/-0.85

\*Verfeinert mit HKLF4-Daten, Zwillingmatrix (1,0,0;0,2,-1,0,1;0,6,0,-1); \*\*Verfeinert mit HKLF4-Daten, Zwillingmatrix (1,-0.1,0;0,1,1,0,1;-0.1,-0.1,1).

### 4.1.2 Halogenbrücken-Addukte der chiralen Rückgrate

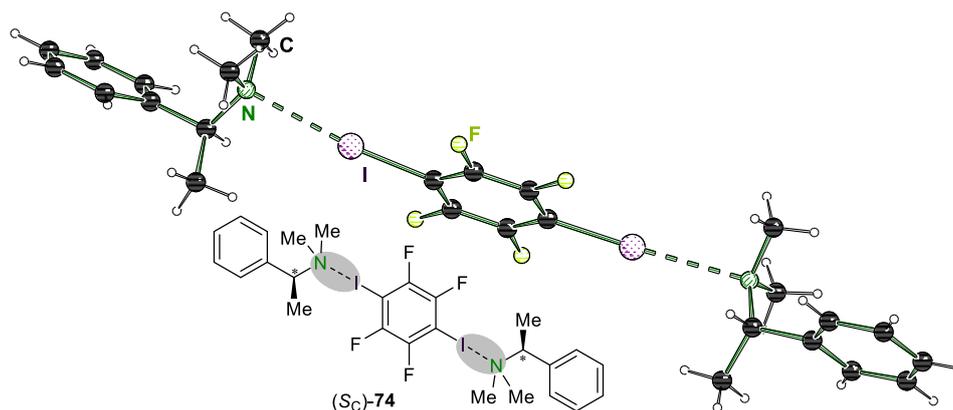
Innerhalb dieser Arbeit wurde die substratinduzierte diastereoselektive Synthese von Silanen untersucht. Über den substratinduzierten Weg wird eine chirale Information in einem vorherigen Schritt in das Molekül eingeführt. Bei der anschließenden Transformation der Abgangsgruppe kann durch diese Information eine Unterscheidung zwischen zwei stereoheterotopen Substituenten gemacht werden (siehe Schema 4.1, oben).



**Schema 4.1:** Innerhalb dieser Arbeit für die Untersuchung der substratinduzierten Synthese von Silanen verwendete chirale Rückgrate.

Als chirale Rückgrate wurden im Rahmen dieser Arbeit das (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**) und das *rac*- und (*S*)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtyl-*N,N*-dimethylamin (**67**, THNA) verwendet (siehe Schema 4.1, unten).

FELIX OTTE konnte das Amin (*S*)-**66** innerhalb seiner Dissertation als Halogenbrücken-Addukt **74** mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol auskristallisieren (siehe Abbildung 4.9).<sup>[95]</sup>



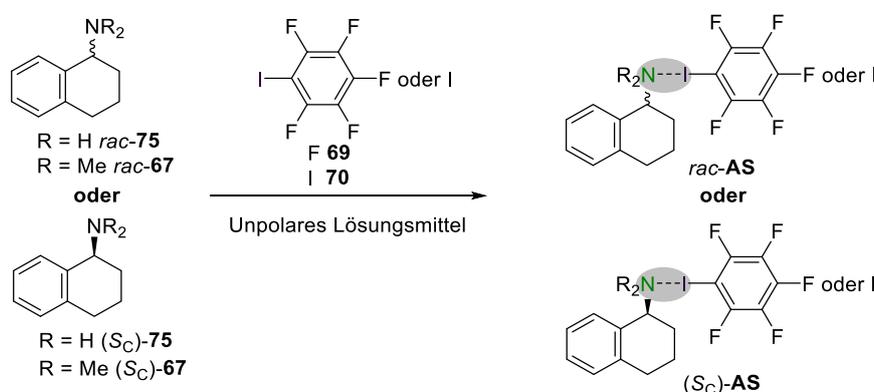
**Abbildung 4.9:** Molekülstruktur im Festkörper des Halogenbrücken-Addukts (*S*)-Dimethylphenylethanamin mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (*S*)-**74** aus der Dissertation von F. OTTE.<sup>[95]</sup>

Die Kristallisationstendenz des chiralen Rückgrats (*S*)-**66** zeigt, dass Molekülstrukturen im Festkörper basierend auf diesem Amin erhalten werden können.

Innerhalb dieser Arbeit wurden die entsprechenden Silanderivate basierend auf dem Amin (*S*)-**66** synthetisiert. Der Austausch des *ortho*-Wasserstoffatoms am Aromaten durch eine

SiR<sub>3</sub>-Gruppe sollte einen höheren positiven induktiven Effekt als das Wasserstoffatom ausüben und dadurch eine stärkere Halogenbrücke ausbilden. Dadurch sollte die Co-Kristallisation der Si-prostereogenen und Si-stereogenen Silane mithilfe der Halogenbrücken-Methode realisierbar sein. Die Co-Kristallisation der Silane basierend auf dem Amin (S<sub>C</sub>)-**66** sind in Kapitel 4.2, 4.3 und 4.4 aufgeführt.

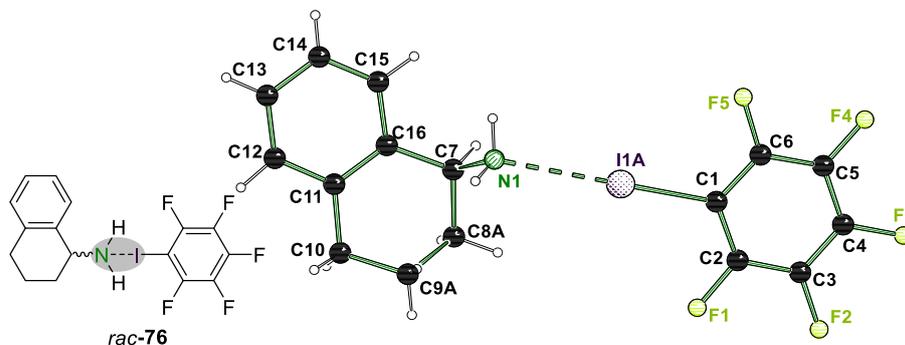
Im Weiteren wurde untersucht, ob die chiralen Rückgrate *rac*- und (S<sub>C</sub>)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl-*N,N*-dimethylamin (**67**) ebenfalls in Gegenwart einer Halogenverbindung als Halogenbrücken auskristallisiert werden können. Dazu wurden Kristallansätze mit den Halogenverbindungen Pentafluoriodbenzol und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol durchgeführt (siehe Schema 4.2).



**Schema 4.2:** Allgemeine Vorschrift zur Kristallisation der tertiären Amine *rac*-**67** und (S<sub>C</sub>)-**67** und primären Amine *rac*-**75** und (S<sub>C</sub>)-**75** als Halogenbrücken-Addukte **AS** mit PFIB **69** und DITFB **70**.

Es konnte für keine der vier Kristallansätze basierend auf dem tertiären Amin eine Kristallbildung verzeichnet werden, weshalb anschließend eine Kristallisation mit den zugehörigen primären Aminen durchgeführt wurde. Die Bildung von Halogenbrücken mit primären Aminen ist eher selten, da die Bildung der Halogenbrücke immer in Konkurrenz zur entsprechenden Wasserstoffbrücke steht, und Wasserstoffatome im Vergleich zu tertiären Aminen keinen induktiven Effekt aufweisen, der die Elektronendichte des Halogenbrücken-Akzeptors vergrößern könnte. In der *Cambridge Database* (CSD) konnten nur neun Molekülstrukturen im Festkörper gefunden werden, bei denen perfluorierte Iodbenzolderivate eine Halogenbrücke mit primären Aminen ausbilden.<sup>[119]</sup> Eine weitere Struktur mit einem primären Amin konnte im Rahmen der Dissertation von F.OTTE erhalten werden, welche gleichzeitig den kürzesten N–I-Abstand von 2.82 Å zeigt. Die Wechselwirkungsstärken der weiteren Halogenbrücken liegen in einem Bereich zwischen 2.95–3.05 Å.<sup>[120–123]</sup> Innerhalb dieser Arbeit konnten drei Festkörperstrukturen mit primären Aminen, welche eine Halogenbrücke ausbilden, erhalten werden.

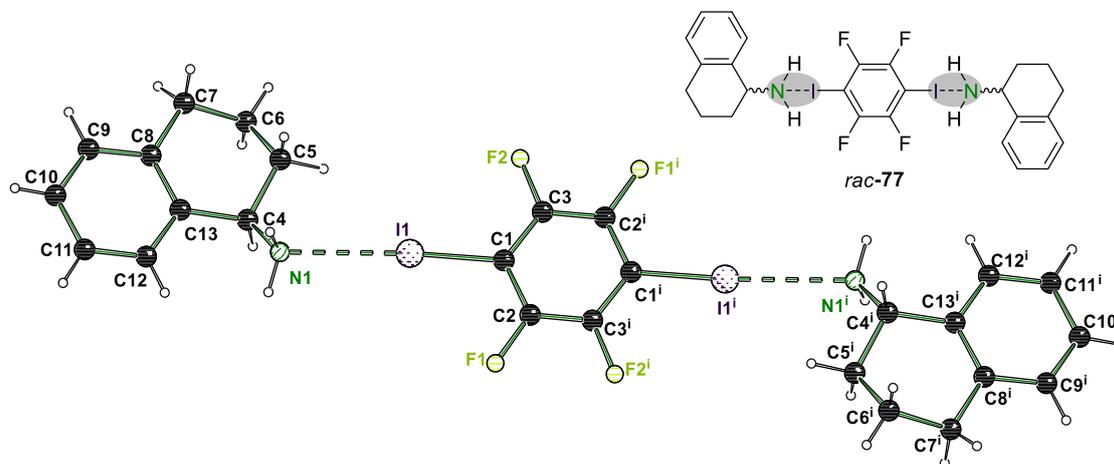
Das primäre Amin *rac*-75 konnte in Gegenwart von Pentafluoriodbenzol als Halogenbrücken-Addukt **76** in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  auskristallisiert werden. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 4.10 dargestellt und es befindet sich ein molekulares Halogenbrücken-Addukt in der asymmetrischen Einheit.



**Abbildung 4.10:** Molekülstruktur im Festkörper von *rac*-76. Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1A–N1 2.7905(11), I1A–C1 2.1138(11), C1–I1A–N1 179.43(4). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 25%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.2.

In der Molekülstruktur im Festkörper liegen zwei Fehlordnungen vor. Zum einen sind die  $\text{CH}_2$ -Gruppen am Cyclohexyl-Gerüst fehlgeordnet und sind in Part 1 und einer Besetzung von 90% dargestellt. Des Weiteren ist das Iodatomb auch leicht fehlgeordnet und ist mit einer Besetzung von 97% in Part 1 dargestellt. Es wird eine Halogenbrücke zwischen dem I1A- und N1-Atom mit einem Abstand von 2.7905(11) Å ausgebildet. Die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegt für den N-Kontakt bei 25% und bildet den stärksten bekannten I–N-Kontakt zwischen primären Aminen und perfluorierten Iodbenzolderivaten im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen aus.<sup>[95,120–123]</sup> Auch für diese Struktur kann eine Verlängerung der kovalenten C–I-Bindung um 4 pm beobachtet werden. Der Bindungswinkel der Halogenbrücke liegt mit 179.43(4)° fast am Idealwert von 180°.

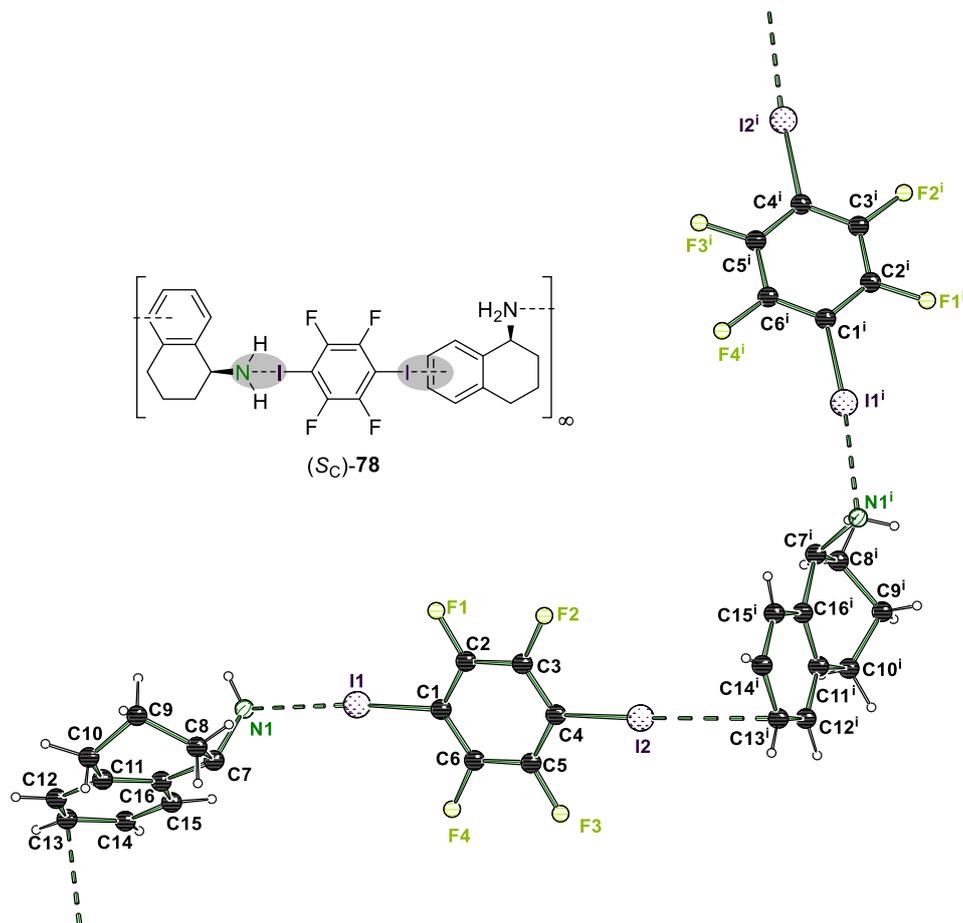
Das primäre Amin *rac-75* konnte ebenfalls in Gegenwart von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol als Halogenbrücken-Addukt **77** in *n*-Pentan bei 4 °C in Form von farblosen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  auskristallisiert werden (siehe Abbildung 4.11).



**Abbildung 4.11:** Molekülstruktur im Festkörper von *rac-77*. Die Symmetrieoperation zur Erzeugung des ganzen Moleküls lautet:  $i = 2-x, 2-y, 1-z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.8817(4), I1–C1 2.0995(3), C1–I1–N1 175.616(13). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 22%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.2.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül des primären Amins *rac-75*, welches mit einem halben Molekül DITFB **70** eine Wechselwirkung ausbildet. Die zweite Molekülhälfte lässt sich durch eine Drehspiegelebene erzeugen und bildet ein molekulares Addukt aus. Auf beiden Seiten wird eine Halogenbrücke zwischen den Iodatomen des 1,4-Diiodtetrafluorbenzol und den Stickstoffatomen des Amins *rac-75* ausgebildet. Im Vergleich zur Festkörperstruktur zuvor ist die Halogenbrücken-Wechselwirkung dieser Struktur mit einer Länge von 2.8817(4) Å deutlich schwächer, was durch die geringere Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für I1–N1 mit 22% sichtbar wird. Dennoch gehört sie im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen zu den stärksten Halogenbrücken mit primären Aminen und Iodbenzolderivaten. Wie zuvor wird auch hier eine Verlängerung der C–I-Bindung beobachtet, welche mit nur 2 pm ebenfalls weniger ausgeprägt ist, im Vergleich zur vorherigen Struktur. Der C–I–N-Bindungswinkel liegt mit 175.616(13)° nah am Idealwert von 180° für Halogenbrücken.

Zuletzt konnte die Struktur (*S<sub>C</sub>*)-**78**, bestehend aus enantiomerenreine Amin (*S<sub>C</sub>*)-**75** in Gegenwart von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol in *n*-Heptan bei 4 °C in Form von farblosen Blöcken kristallisiert werden, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (siehe Abbildung 4.12).



**Abbildung 4.12:** Molekülstruktur im Festkörper von (*S<sub>C</sub>*)-**78**. Die Symmetrieoperation zur Erzeugung des ganzen Moleküls lautet:  $i = 1-x, 0.5+y, 1-z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.8517(7), C1–I1 2.1039(7), I2– $\pi$  3.3515(6), C4–I2 2.0796(7), C1–I1–N1 174.96(3), C4–I2– $\pi$  174.40(3). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 23%, I2– $\pi$  12%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.3.

Die Molekülstruktur im Festkörper wurde im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P2_1$  erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich je ein Molekül der Halogenverbindung **70** und ein Molekül desamins (*S<sub>C</sub>*)-**75**. Durch die alternierende Anordnung von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol und Amin (*S<sub>C</sub>*)-**75** wird ein Koordinationspolymer ausgebildet. Es werden zwei Moleküle Amin (*S<sub>C</sub>*)-**75** über ein Molekül DITFB **70** miteinander verknüpft. Auf der einen Seite wird die Halogenbrücke über einen I–N-Kontakt mit einem Abstand von 2.8517(7) Å ausgebildet und auf der anderen Seite kommt es zur Wechselwirkung des aromatischen Systems desamins und einem Iodatom mit einem Abstand von 3.3515(6) Å. Der Abstand und die Winkel zu aromatischen Systemen werden immer über den

---

nächsten Abstand des Iodatoms und der Atome, welche die Aromatenebene (hier C11<sup>i</sup>–C16<sup>i</sup>) aufspannen, bestimmt. Die I–N-Wechselwirkungsstärke liegt mit 23% Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien zwischen den beiden bereits erhaltenen Strukturen und gehört damit zu einer der stärkeren Halogenbrücken mit primären Aminen und Iodbenzolderivaten. Die I– $\pi$ -Wechselwirkungsstärke liegt mit 12% Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien in typischen Bereichen für Iod-Aromaten-Wechselwirkungen.<sup>[95]</sup> Ebenfalls wurde eine ähnliche Verlängerung der C–I-Bindung wie zuvor für den I–N-Kontakt beobachtet. Innerhalb dieser Festkörperstruktur hat die I– $\pi$ -Wechselwirkung keine signifikante Verlängerung der C–I-Bindung zur Folge. Die Bindungswinkel der Wechselwirkungen sind in zu erwarteten Bereichen. Für diese Festkörperstruktur **78** konnten qualitativ hochwertige Datensätze aufgenommen werden, welche für Elektronendichtestudien über *Multipole Model* nutzbar sind.

Das tertiäre methylierte Amin *rac*-**67** und (*Sc*)-**67** konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht kristallisiert werden, aber das primäre Amin **75** zeigt eine hohe Tendenz zur Co-Kristallisation, weshalb untersucht wurde, ob Molekülstrukturen im Festkörper basierend auf diesem Amin **67** erhalten werden könnten, um weitere Strukturinformation, wie die absolute Konfiguration von Si-stereogenen Silanderivaten zu erhalten. Die Co-Kristallisation der Silane basierend auf dem Amin (*Sc*)-**67** sind in Kapitel 4.5 aufgeführt.

*FELIX OTTE* konnte das innerhalb dieser Arbeit als chirales Rückgrat genutzte (*Sc*)-Dimethylphenylethanamin (**66**) innerhalb seiner Dissertation bereits einkristallröntgenstrukturanalytisch untersuchen. Aufgrund der Kristallisationstendenz von (*Sc*)-**66** bieten Halogenbrücken basierend auf diesem Amin Potential auch als Silanderivate auszukristallisieren, und somit zur Strukturaufklärung genutzt zu werden. Für das zweite innerhalb dieser Arbeit verwendete chirale Rückgrat *rac*- und (*Sc*)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtyl-*N,N*-dimethylamin (**67**) konnte keine Kristallbildung beobachtet werden. Anschließend wurden Kristallisationsversuche mit den zugehörigen primären Aminen **75** durchgeführt. Die Bildung von Halogenbrücken mit primären Aminen und Iodbenzolderivaten ist eher selten, aber innerhalb dieser Arbeit war es möglich drei Festkörperstrukturen von Halogenbrücken mit primären Aminen zu erhalten. Es wurde der kürzeste bekannte I–N-Kontakt zwischen primären Aminen und perfluorierten Iodbenzolderivaten ausgebildet.

**Tabelle 4.2:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von *rac*-76 und *rac*-77.

<b>Verbindung</b>	<i>rac</i> -76 (B2581)	<i>rac</i> -77 (B2574)
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> F <sub>5</sub> IN	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> F <sub>2</sub> IN
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	441.17	348.14
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.5637(19)	8.6383(4)
<i>b</i> [Å]	11.3390(19)	6.4090(3)
<i>c</i> [Å]	13.366(3)	22.3765(11)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	102.560(3)	96.570(2)
$\gamma$ [°]	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1562.6(5)	1230.69(10)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.875	1.879
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.099	2.603
<i>F</i> (000)	856.0	676.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.217 × 0.154 × 0.103	0.173 × 0.147 × 0.096
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\theta$ [°]	3.95 bis 80.618	3.664 bis 138.8
	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22
Index-Breite	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-58 ≤ <i>l</i> ≤ 58
Gemessene Reflexe	195845	1096933
Unabhängige Reflexe	9877 [R <sub>int</sub> = 0.0394, R <sub>sigma</sub> = 0.0135]	23532 [R <sub>int</sub> = 0.0410, R <sub>sigma</sub> = 0.0072]
Daten/Restraints/Parameter	9877/0/283	23532/0/206
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.084	1.098
Endgültige R-Werte [I ≥ 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0246, wR <sub>2</sub> = 0.0569	R <sub>1</sub> = 0.0186, wR <sub>2</sub> = 0.0455
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0299, wR <sub>2</sub> = 0.0596	R <sub>1</sub> = 0.0223, wR <sub>2</sub> = 0.0471
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.27/-0.70	1.44/-0.63

**Tabelle 4.3:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (Sc)-78.

<b>Verbindung</b>	<b>(Sc)-78 (B2603)</b>
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> N
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	548.07
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	5.3247(2)
<i>b</i> [Å]	24.7626(8)
<i>c</i> [Å]	6.3838(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	96.421(2)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	836.45(5)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.176
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.796
<i>F</i> (000)	514.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.261 × 0.158 × 0.136
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich 2 $\theta$ [°]	6.422 bis 139.056
Index-Breite	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -65 ≤ <i>k</i> ≤ 65 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	1169904
Unabhängige Reflexe	31962 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0394, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0075]
Daten/Restraints/Parameter	31962/1/256
Goodness-of-fit von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.066
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0166, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0384
Endgültige <i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0189, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0397
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.10/-1.25
Flack-Parameter	-0.014(2)

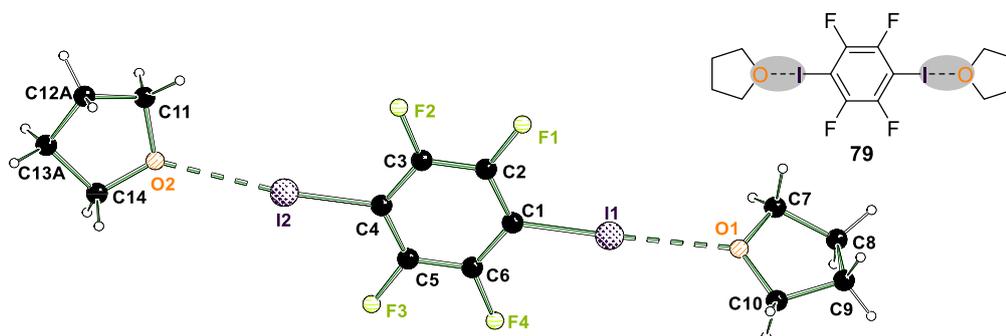
### 4.1.3 Halogenbrücken-Addukte mit Ethern

Sauerstoff ist neben Stickstoff ebenfalls ein sehr wichtiger Halogenbrücken-Akzeptor, aber ist im Vergleich zu Stickstoff jedoch deutlich weniger untersucht. Die erste kristallographisch untersuchte Halogenbrücke basiert auf dem 1,4-Dioxan als Halogenbrücken-Akzeptor. ODD HASSEL erhielt 1969 den Nobelpreis für die Untersuchung der sauerstoffhaltigen Halogenbrücke gebildet aus 1,4-Dioxan und Brom.<sup>[100,101,124]</sup> Auch in biologischen Systemen spielen Halogenbrücken-Wechselwirkungen basierend auf Sauerstoff C–X···O (X = F, Cl, Br, I) meist eine wichtigere Rolle bei Protein-Ligand-Kontakten als die C–X···N-Interaktionen.<sup>[125]</sup>

Die Bildung von Halogenbrücken mit Ethern im Rahmen dieser Arbeit war ein Zufallsfund, der bei der Umkristallisation einer Halogenbrücke eines Silans mit Halogenkomponente, welche nur mikrokristallinen Feststoff lieferte, entdeckt wurde. Durch Zugabe des polaren Lösungsmittels Tetrahydrofuran (THF) sollte die Bildung von Einkristallen erzielt werden. Dabei wurden die beiden im Folgenden beschriebenen THF-basierten Halogenbrücken-Addukte erhalten.

Lösungsmittel-basierte Halogenbrücken sind von Interesse, da Halogenbrücken bei chemischen Reaktionen eine Rolle spielen können. Häufig werden Ether als Lösungsmittel eingesetzt und können bei Reaktionen mit Halogenverbindungen Wechselwirkungen eingehen, welche vermutlich Auswirkungen auf Reaktivitäten und Reaktionsprozesse haben können.

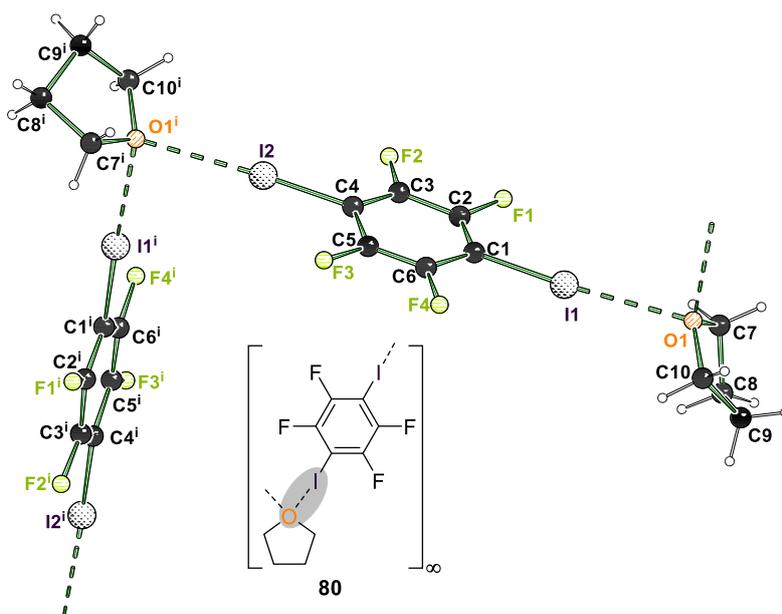
Die erste THF-basierte Halogenbrücke **79** kristallisierte mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol in einem Verhältnis von 2:1 in Form von farblosen Blöcken aus und bildete ein molekulares lineares Addukt (siehe Abbildung 4.13).



**Abbildung 4.13:** Molekülstruktur im Festkörper von **79**. Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–O1 2.785(2), C1–I1 2.086(2), I2–O2 2.841(2), C4–I2 2.088(3), C1–I1–O1 177.09(9), C4–I2–O2 173.47(9). Abweichung der Summe der Van-der-Waals-Radien: I1–O1 21%, I2–O2 20%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.4.

Die Molekülstruktur im Festkörper konnte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *PT* erhalten werden. Auf beiden Seiten wird eine Halogenbrücke zwischen den Iodatomen des

1,4-Diodtetrafluorbenzol und den Sauerstoffatomen des Tetrahydrofurans ausgebildet. In der Molekülstruktur im Festkörper liegt eine Fehlordnung der CH<sub>2</sub>-Gruppen am THF-Ring vor und ist mit Part 1 und einer Besetzung von 74% dargestellt. Auf der einen Seite wird eine Halogenbrücke zwischen dem I1- und O1-Atom mit einem Abstand von 2.785(2) Å ausgebildet und auf der anderen Seite hat der I–O-Kontakt eine Länge von 2.841(2) Å. Die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegt für die O-Kontakte bei 21% und 20% und ist damit schwächer als die vorherigen I–N-Kontakte. Im Vergleich zu den Stickstoff-Wechselwirkungen wird eine deutlich geringere Verlängerung der kovalenten C–I-Bindung (im Bereich von ca. 1 pm) beobachtet. Dies könnte daran liegen, dass der elektrostatische Anteil bei der Bildung von Halogenbrücken mit Sauerstoff-Akzeptoren höher ist. Die Bindungswinkel der Halogenbrücke liegen in für Halogenbrücken typischen Bereichen. Die zweite THF-basierte Halogenbrücke **80** kristallisierte mit 1,4-Diodtetrafluorbenzol in einem Verhältnis von 1:1 in Form von farblosen Nadeln und bildet ein Koordinationspolymer aus (siehe Abbildung 4.14).



**Abbildung 4.14:** Molekülstruktur im Festkörper von **80**, die verwendete Symmetrieoperationen lauten:  $i = -1-x, -1-y, -0.5+z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–O1 2.919(10), C1–I1 2.094(9), I2–O1<sup>i</sup> 2.891(10), C4–I2 2.074(12), C1–I1–O1 175.7(3), C4–I2–O1<sup>i</sup> 176.9(4), I1<sup>i</sup>–O1<sup>i</sup>–I2 89.43(7). Abweichung der Summe der Van-der-Waals-Radien: I1–O1 18%, I2–O1<sup>i</sup> 18%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.4.

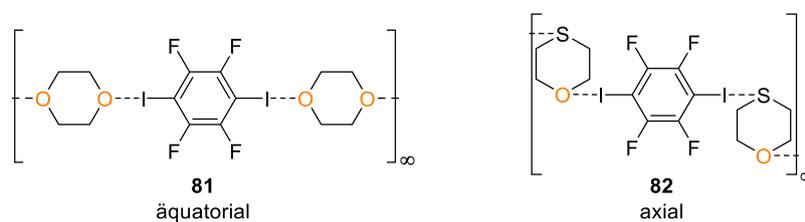
Die Festkörperstruktur wurde im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> erhalten. Innerhalb dieser Molekülstruktur im Festkörper konnte eine besondere Wechselwirkung, eine sogenannte dreizentrische Halogenbrücke basierend aus bifurkierten (gega-belten) Sauerstoff-Akzeptoratomen beobachtet werden. Die Arbeitsgruppe um JONES untersuchte Moleküle mit diesem Strukturmotiv und führte dazu eine datenbankgestützte Studie

durch. Für Festkörperstrukturen basierend auf Sauerstoff-Akzeptoren, die Wechselwirkungen mit endständigen Iodgruppen eingehen, fanden sie heraus, dass bei dreizentrischen Halogenbrücken der Winkel  $\varphi$  eng zwischen  $80^\circ$  und  $100^\circ$  verteilt ist (siehe Abbildung 4.15). Des Weiteren beobachteten die Autoren, dass die Wechselwirkungen  $d_1$  und  $d_2$  tendenziell symmetrisch sind.<sup>[126]</sup>



**Abbildung 4.15:** Typische Winkelbereiche für den Winkel  $\varphi$  und Wechselwirkungslängen für dreizentrische Halogenbrücken basierend auf gegabelten O-Akzeptoratomen.<sup>[126]</sup>

Die aus der Literatur bekannten Molekülstrukturen basierend auf organischen Iodverbindungen mit bidentaten Sauerstoff-Akzeptoratomen sind bevorzugt mit basischen Gruppen, wie Carbonylgruppen<sup>[127]</sup>, Sulfoxide<sup>[128]</sup> und Phosphanoxide<sup>[129]</sup> zu finden. Die oben gezeigte Struktur stellt somit die erste Etherverbindung dar, in welcher ein bidentater Sauerstoff-Akzeptor eine Halogenbrücke mit organischen Iodverbindungen ausbildet. Bekannte Struktur motive für Ether sind häufig äquatoriale Anordnungen, wie bei dem Halogenbrücken-Addukt 1,4-Dioxan mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol **81** (siehe Abbildung 4.16, links), oder die axiale Anordnung von 1,4-Thioxan mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol **82** (siehe Abbildung 4.16, rechts).<sup>[130]</sup>



**Abbildung 4.16:** Äquatoriale Anordnung bei der Co-Kristallisation von 1,4-Dioxan mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**81**, links) und axiale Anordnung bei der Co-Kristallisation von 1,4-Dioxan mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**82**, rechts).<sup>[130]</sup>

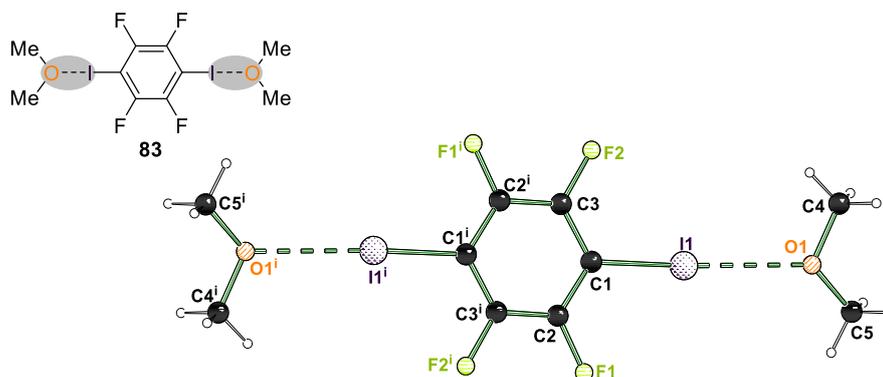
Für das 1:1-Aggregat von Tetrahydrofuran und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol **80** wird ein Koordinationspolymer alternierend aus THF und DITFB gebildet. Die Halogenbrücke zwischen dem I1- und O1-Atom hat eine Länge von  $2.919(10)$  Å und ist sehr ähnlich zu dem Kontakt zwischen I2–O1<sup>i</sup> mit  $2.891(10)$  Å. Beide Abweichungen der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegen bei 18% und sind damit schwächer als die vorherige molekulare THF-basierte Halogenbrücke. Damit sind beide Wechselwirkungslängen in einem ähnlichen Bereich und entsprechen somit den Erwartungen der Literatur. Auch liegt der I1<sup>i</sup>–O1<sup>i</sup>–I2-Winkel mit  $89.43(7)^\circ$  genau in dem Bereich der in der Literatur zu finden ist.<sup>[126]</sup> Ebenfalls wird erneut eine geringe bis keine Verlängerung der kovalenten C–I-Bindung beobachtet.

**Tabelle 4.4:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **79** und **80**.

<b>Verbindung</b>	<b>79 (B2425)</b>	<b>80 (B2426)*</b>
Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> O
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	546.07	473.96
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	9.4843(4)	11.9800(12)
<i>b</i> [Å]	9.6529(4)	6.1173(7)
<i>c</i> [Å]	10.5569(4)	17.4564(19)
$\alpha$ [°]	99.237(2)	90
$\beta$ [°]	97.4730(10)	90
$\gamma$ [°]	114.6070(10)	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	846.19(6)	1279.3(2)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.143	2.461
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.758	4.946
<i>F</i> (000)	516.0	872.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.527 × 0.392 × 0.234	0.535 × 0.154 × 0.132
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.006 bis 61.158	4.666 bis 80.608
	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21
Index-Breite	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Gemessene Reflexe	52446	159517
Unabhängige Reflexe	5192 [R <sub>int</sub> = 0.0414, R <sub>sigma</sub> = 0.0217]	7988 [R <sub>int</sub> = 0.0479, R <sub>sigma</sub> = 0.0167]
Daten/Restraints/Parameter	5192/0/218	7988/1/155
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.099	1.081
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0272, wR <sub>2</sub> = 0.0590	R <sub>1</sub> = 0.0317, wR <sub>2</sub> = 0.0786
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0348, wR <sub>2</sub> = 0.0624	R <sub>1</sub> = 0.0393, wR <sub>2</sub> = 0.0830
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.14/-0.71	1.71/-0.94
Flack-Parameter	-	-0.48(8)

\*Inversionszwilling [-1,0,0;0,-1,0;0,0,-1; BASF 0.48(8)]

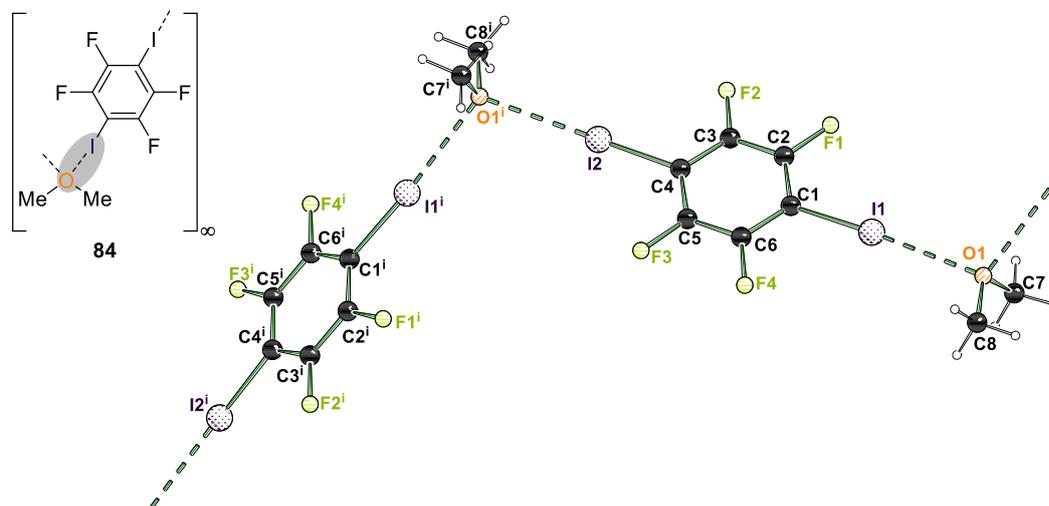
Da mit Tetrahydrofuran erfolgreich Molekülstrukturen im Festkörper mit sauerstoffbasierten Halogenbrücken erhalten werden konnten, wurde im Weiteren Dimethylether (DME) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol in den Verhältnisse 2:1 und 1:1 einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht. Das 2:1-Addukt **83** konnte in Form von farblosen Blöcken auskristallisiert werden und bildet ein molekulares lineares Addukt, analog zum THF-Addukt, aus (siehe Abbildung 4.17).



**Abbildung 4.17:** Molekülstruktur im Festkörper von **83**, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = 1-x, 1-y, -z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–O1 2.846(3), C1–I1 2.082(3), C1–I1–O1 175.85(12). Abweichung der Summe der Van-der-Waals-Radien: I1–O1 20%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.5.

Die Molekülstruktur im Festkörper **83** konnte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  erhalten werden. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül DME und ein halbes Molekül 1,4-Diiodtetrafluorbenzol. Die zweite Molekülhälfte lässt sich durch das vorhandene Inversionszentrum erzeugen. Der Vorteil von DME gegenüber THF ist, dass dieser Ether viel kleiner und starrer ist, weshalb weniger Fehlorderungen gebildet werden. Es wird eine Halogenbrücke zwischen dem I1- und O1-Atom mit einem Abstand von 2.846(2) Å ausgebildet. Die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegt für den O-Kontakt bei 20% und ist im Bereich des zuvor erhaltenen 2:1-THF-Addukts. Erneut wird eine deutlich geringere Verlängerung der kovalenten C–I-Bindung (im Bereich von ca. 1 pm) beobachtet. Die Bindungswinkel der Halogenbrücke liegen mit 175.85(12)° in dem für Halogenbrücken typischen Bereich.

Die zweite auf Dimethylether-basierte Halogenbrücke **84** kristallisierte mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol in einem Verhältnis von 1:1 in Form von farblosen Nadeln und bildet ein Koordinationspolymer aus (siehe Abbildung 4.18).



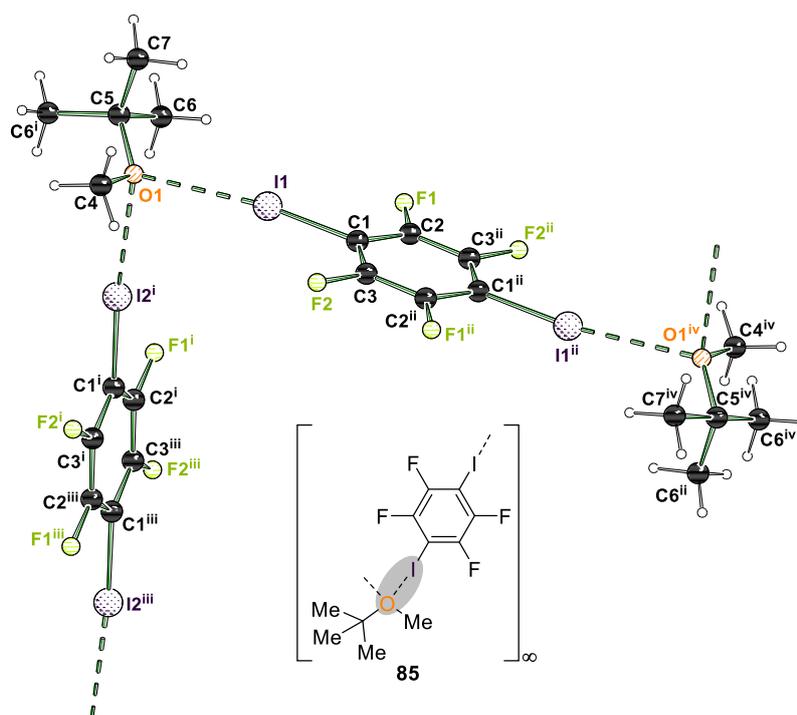
**Abbildung 4.18:** Molekülstruktur im Festkörper von **84**, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = 1-x, 0.5+y, 1.5-z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–O1 2.8832(5), C1–I1 2.0827(5), I2–O1<sup>i</sup> 2.9304(5), C4–I2 2.0814(6), C1–I1–O1 175.620(19), C4–I2–O1<sup>i</sup> 170.80(2), I1<sup>i</sup>–O1<sup>i</sup>–I2 108.104(16). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–O1 19%, I2–O1<sup>i</sup> 17%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.5.

Analog zu THF wird eine dreizentrische Halogenbrücke basierend aus bifurkierten (gegabelten) Sauerstoff-Akzeptoratomen beobachtet. Die Molekülstruktur im Festkörper konnte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  erhalten werden. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül Dimethylether und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol. Das Koordinationspolymer wird aus alternierenden Dimethylether und DITFB **70** Molekülen aufgebaut. Die Halogenbrücke zwischen dem I1- und O1-Atom hat eine Länge von 2.8832(5) Å und unterscheidet sich um ca. 5 pm von dem I2–O1<sup>i</sup>-Kontakt mit 2.9304(5) Å und ist im Vergleich zur THF-Struktur weniger symmetrisch. Die verminderte Symmetrie spiegelt sich auch durch den Vergleich der Abweichungen der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beiden Wechselwirkungen mit 19% zu 17% wider. Ebenfalls ist auf einer Seite der Winkel C4–I2–O1<sup>i</sup> mit 170.80(2)° aufgeweitet. Auch liegt der I1<sup>i</sup>–O1<sup>i</sup>–I2-Winkel mit 108.104(16)° außerhalb des Bereiches, indem die meisten literaturbekannten Strukturen zu finden sind.<sup>[126]</sup> Wie zuvor wird lediglich eine geringe Verlängerung der kovalenten C–I-Bindung beobachtet. Für dieses Halogenbrücke-Addukt **84** konnten qualitativ hochwertige Datensätze aufgenommen werden, welche für Elektronendichtestudien über *Multipole Model* nutzbar sind.

**Tabelle 4.5:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **83** und **84**.

<b>Verbindung</b>	<b>83 (B3001)</b>	<b>84 (B3048)</b>
Empirische Formel	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> O
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	494.00	447.93
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	6.9565(3)	6.3387(2)
<i>b</i> [Å]	7.0420(3)	21.0986(7)
<i>c</i> [Å]	9.2939(4)	9.0929(3)
$\alpha$ [°]	103.9440(17)	90
$\beta$ [°]	98.4014(19)	104.0200(10)
$\gamma$ [°]	116.9543(16)	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	376.32(3)	1179.84(7)
Formeleinheit pro Zelle	1	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.180	2.522
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.213	5.355
<i>F</i> (000)	230.0	816.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.234 × 0.167 × 0.135	0.244 × 0.127 × 0.103
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\theta$ [°]	6.84 bis 72.868	3.86 bis 120.554
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-51 ≤ <i>k</i> ≤ 51
	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	20795	1112713
Unabhängige Reflexe	3669 [R <sub>int</sub> = 0.0446, R <sub>sigma</sub> = 0.0313]	18003 [R <sub>int</sub> = 0.0438, R <sub>sigma</sub> = 0.0064]
Daten/Restraints/Parameter	3669/0/106	18003/0/160
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.069	1.141
Endgültige R-Werte [I ≥ 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0397, wR <sub>2</sub> = 0.0959	R <sub>1</sub> = 0.0183, wR <sub>2</sub> = 0.0364
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0471, wR <sub>2</sub> = 0.1010	R <sub>1</sub> = 0.0231, wR <sub>2</sub> = 0.0384
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.89/-2.62	0.65/-1.70

Zuletzt sollte die Kombination von Methyltertbutylether (MTBE) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Mit einem Verhältnis von 2:1 konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden. Alle Kristallisationsversuche lieferten das MTBE-Addukt **85** in einem Verhältnis von 1:1, welches in Abbildung 4.19 gezeigt ist. Die Festkörperstruktur wurde im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma* erhalten.

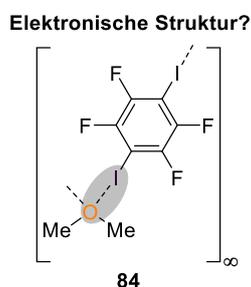


**Abbildung 4.19:** Molekülstruktur im Festkörper von **85**, die verwendeten Symmetrieoperationen lauten:  $i = x, 0.5 - y, z$ ;  $ii = 1 - x, 1 - y, -z$ ;  $iii = 1 - x, -0.5 + y, -z$ ;  $iv = 1 - x, 0.5 + y, -z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–O1 2.9699(9), C1–I1 2.0847(11), C1–I1–O1 172.44(4), I1–O1–I1<sup>i</sup> 91.61(3). Abweichung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien: I1–O1 16%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.7.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekül 1,4-Diiodtetrafluorbenzol und ein Teil des Methyltertbutylethers. Das Koordinationspolymer wird über Symmetrie erzeugt und durch alternierende Moleküle MTBE und DITFB gebildet. Erneut wird eine dreizentrische Halogenbrücke basierend aus gegabelten Sauerstoff-Akzeptoratomen beobachtet. Die Halogenbrücke zwischen dem I1- und O1-Atom hat eine Länge von 2.9699(9) Å. Die Abweichung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien liegt bei 16% und ist schwächer als die beiden vorherigen dreizentrischen Halogenbrücken. Aufgrund der Symmetrie der Festkörperstruktur sind beide Wechselwirkungslängen identisch. Auch liegt der I1–O1–I1<sup>i</sup>-Winkel mit 91.61(3)° genau in dem Bereich der in der Literatur zu finden ist.<sup>[126]</sup> Ebenfalls wird erneut eine minimale Verlängerung der kovalenten C–I-Bindung (im Bereich von ca. 1 pm) beobachtet.

#### 4.1.3.1 Erste Ergebnisse der experimentellen Elektronendichtestudien in Kooperation mit der Arbeitsgruppe ENGLERT

Zuvor wurde schon erwähnt, dass aufgrund der hohen Elektronendichte von Iod mithilfe der Röntgenstrukturanalyse Datensätze mit sehr guter Qualität und Auflösung ( $\leq 0.46 \text{ \AA}$ ) erhalten werden können. Vorausgesetzt die Kristalle weisen die entsprechende Güte auf. Basierend auf diesen Messdaten können mithilfe von Elektronendichtestudien Informationen über die elektronische Struktur der Wechselwirkung der Halogenbrücken gewonnen werden. Für das dreizentrische Halogenbrücken-Addukt **84** bestehend aus Dimethylether und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol konnte ein entsprechender Datensatz erhalten werden, welcher für die Elektronendichte-Verfeinerungen mit dem *Multipole Model* (MM) geeignet ist (siehe Abbildung 4.20).



**Abbildung 4.20:** Untersuchung des dreizentrischen Halogenbrücken-Addukts bestehend aus Dimethylether und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol mithilfe des *Multipole Models* (MM).

Die Untersuchung der elektronischen Struktur der oben gezeigten Halogenbrücke ist aufgrund der bidentaten Eigenschaft des Sauerstoffakzeptors besonders interessant. Zuvor wurde aufgrund der deutlich geringeren Verlängerung der kovalenten C–I-Bindung, im Vergleich zu den stickstoffhaltigen Halogenbrücken, im Bereich von ca. 0–2 pm vermutet, dass der elektrostatische Anteil bei der Bildung von Halogenbrücken mit Sauerstoff-Akzeptoren höher ist. Die Art der Wechselwirkung soll nun mithilfe der Elektronendichtestudie weiter untersucht werden.

FELIX OTTE aus der eigenen Arbeitsgruppe hat sich während seiner Dissertation intensiv mit Elektronendichtestudien von Halogenbrücke-Addukten mithilfe des *Multipole Models* (MM) befasst (siehe Kapitel 2.6).<sup>[95]</sup> Innerhalb der vorliegenden Arbeit soll nur ein kleiner Überblick und erste Auswertungen zu den Elektronendichtestudien des dreizentrischen Halogenbrücken-Addukts (DME·DITF)<sub>∞</sub> **84** gegeben werden. Die Verfeinerung von **84** erfolgte durch RUIMIN WANG aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. ULLRICH ENGLERT.

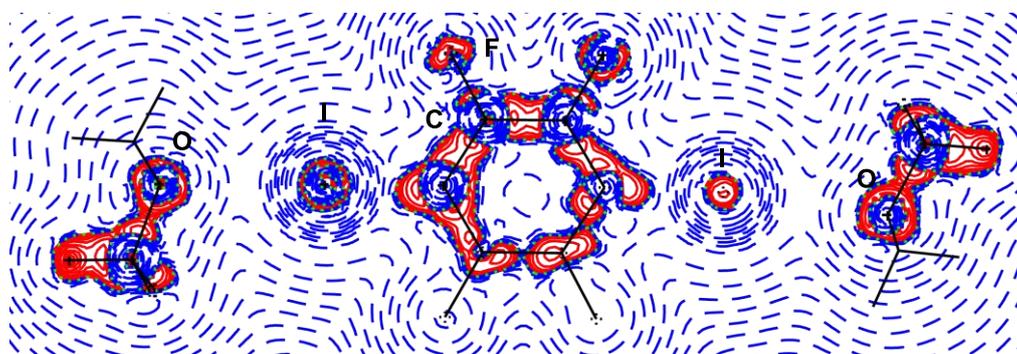
Für die alltägliche Strukturanalyse wird das *Independent Atom Model* (IAM) genutzt, bei welchem jedes Atom unabhängig von dem anderen betrachtet wird. Hier wird aus den

---

Messungen eine Verteilung der Elektronendichte  $\rho$  erhalten, welcher anschließend Atompositionen zugeordnet werden können. Selbst bei Strukturmessungen mit sehr hochwertigen Datensätzen können über das IAM Restelektronendichten jedoch nur näherungsweise beschrieben werden und eine genau Analyse der Bindungen oder Wechselwirkung ist daher nicht möglich.<sup>[95,131]</sup>

Beim sogenannten *Multipole Model* (MM) kann die elektronische Struktur einer Verbindung deutlich besser beschrieben werden. Bei diesem Model werden multipolare Funktionen hinzugezogen und ermöglichen somit eine genaue Beschreibung der elektronischen Struktur einer Wechselwirkung.<sup>[95,132]</sup>

Erste Auswertungen zeigen den LAPLACE-Operator  $\nabla^2$  der Elektronendichte  $\rho$ , welche Aufschlüsse über den Charakter einer Wechselwirkung gibt und eine Visualisierung der Ladungsakkumulation oder -verarmung zeigt (siehe Abbildung 4.21).<sup>[95]</sup>



**Abbildung 4.21:** Darstellung des LAPLACE-Operators  $\nabla^2$  der Elektronendichte für das Halogenbrücken-Addukt **84**. Der rote Bereich bildet negative Werte ab, während der positive Werte durch blaue Bereiche dargestellt wird.

Hierbei sind Bereiche mit hoher Elektronendichte  $\rho$  in Rot dargestellt und blaue Bereiche spiegeln eine verminderte Elektronendichte wider. Mithilfe des LAPLACE-Operators  $\nabla^2$  können Bereiche zwischen zwei Atomkernen besser beschrieben werden.<sup>[95]</sup>

Bei Betrachtung der blauen Konturlinien wird beobachtet, dass diese getrennt voneinander vorliegen, was darauf hindeutet das keine „Koordinationsbindung“ vorliegt, sondern die vorliegende Wechselwirkung eher elektrostatischer Natur ist. Ebenfalls kann beobachtet werden, dass eine Ladungsakkumulation ausgehend vom Kohlenstoffatom in Richtung des Iodatoms verschoben wird.

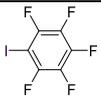
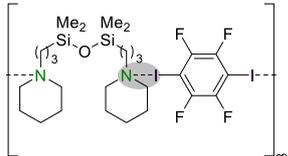
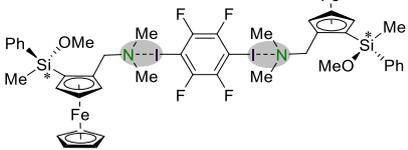
Um eine endgültige Aussage über die elektronische Struktur der Halogenbrücke zu treffen, müssen weitere Auswertungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe ENGLERT erfolgen.

Durch einen Zufallsfund konnten zwei Halogenbrücken zwischen 1,4-Diiodtetrafluorbenzol und THF erhalten werden. Es konnte ein molekulares lineares Addukt **79** in einem 2:1-Aggregat erhalten werden und ein Koordinationspolymer **80**, welches sich aus alternierenden Molekülen THF und DITFB aufbaut. Das Besondere ist, dass die 1:1-Aggregate aus dreizentrischen Halogenbrücken basierend auf bifurkierten (gegabelten) Sauerstoff-Akzeptoratomen aufgebaut werden. Es konnten ebenfalls analoge Struktur motive für das 2:1- und 1:1-Aggregat **83** und **84** für Dimethylether nachgewiesen werden. Für Methyltertbutylether wurde lediglich das 1:1-Aggregat **85** erhalten. In allen drei 1:1-Aggregaten wurden dreizentrische Halogenbrücken-Addukte verzeichnet. Für alle sauerstoffbasierten Halogenbrücken wurde eine deutlich geringere Verlängerung der kovalenten C–I-Bindung (im Bereich von ca. 0–2 pm) beobachtet. Dies könnte daran liegen, dass der elektrostatische Anteil bei der Bildung von Halogenbrücken mit Sauerstoff-Akzeptoren höher ist. Erste Elektronendichtestudien untermauern diese Vermutung.

#### 4.1.4 Zwischenfazit

Im Folgenden sind die wichtigsten Bindungslängen und die Abweichungen der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für die in diesem Kapitel vorgestellten Halogenbrücken-Addukte aufgelistet (siehe Tabelle 4.6).

**Tabelle 4.6:** Übersicht aller C–I- und I–X-Abstände (X = C,N,O) und die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der XB-Addukte mit den in diesem Kapitel erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper. Die Bindungslängen von **69** und **70** wurden aus der Dissertation von F. OTTE übernommen.<sup>[95]</sup>

Nummer	Struktur	C–I- Abstand [Å]	I–X- Abstand [Å]	Abweichung [%]
<b>69</b> <sup>[95]</sup>		2.0708(6) 2.0748(6)	–	–
<b>70</b> <sup>[95]</sup>		2.0740(5)	–	–
<b>72</b>		2.105(2)	I–N 2.881(2)	I–N 22%
<i>rac-unlike</i> <b>73</b>		2.1214(17)	I–N 2.7231(14)	I–N 26%

Nummer	Struktur	C-I- Abstand [Å]	I-X- Abstand [Å]	Abweichung [%]
<i>rac</i> -76		2.1138(11)	I-N 2.7905(11)	I-N 25%
<i>rac</i> -77		2.0995 (3)	I-N 2.8817(4)	I-N 22%
( <i>S</i> C)-78		2.1039(7) 2.0796(7)	I-N 2.8517(7) I-π 3.3515(6)	I-N 23% I-π 12%
79		2.086(2) 2.088(3)	I-O 2.785(2) I-O 2.841(2)	I-O 21% I-O 20%
80		2.094(9) 2.074(12)	I-O 2.919(10) I-O 2.891(10)	I-O 18% I-O 18%
83		2.082(3)	I-O 2.846(3)	I-O 20%
84		2.0827(5) 2.0814(6)	I-O 2.8832(5) I-O 2.9304(2)	I-O 19% I-O 17%
85		2.0847(11)	I-O 2.9699(2)	I-O 16%

---

Die wichtigsten Erkenntnisse dieses Kapitels sind im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst:

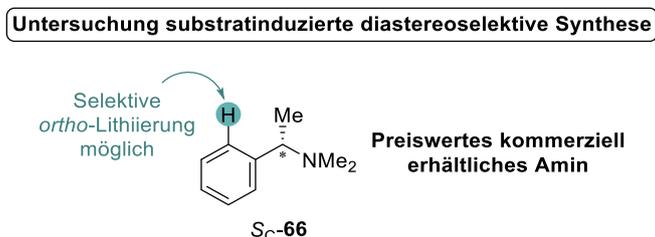
- *Es erfolgte die Beschreibung der Halogenbrücken-Methode, dessen Potential durch die Kristallisation eines achiralen und chiralen Testsystems gezeigt wurde.*
- *Es konnten drei seltene Halogenbrücken zwischen perfluorierten Iodbenzolderivaten und primären Aminen ausgebildet werden. Eine der drei Strukturen bildet die bisher kürzeste bekannte I–N-Wechselwirkung zwischen perfluorierten Iodbenzolderivaten und primären Aminen aus.*
- *Die Halogenbrücken mit Ether-Akzeptoren konnten in einem 1:1-Aggregat Koordinationspolymere über seltene dreizentrische Wechselwirkungen basierend auf bifurkierten (gegabelten) Sauerstoff-Akzeptoratomen ausbilden.*
- *Für alle sauerstoffbasierten Halogenbrücken wurde eine deutlich geringere Verlängerung der kovalenten C–I-Bindung im Bereich von ca. 0–2 pm beobachtet. Dies könnte daran liegen, dass der elektrostatische Anteil bei der Bildung von Halogenbrücken mit Sauerstoff-Akzeptoren höher ist.*
- *Es konnten zwei qualitativ hochwertige Datensätze für Verbindung **78** und **84** aufgenommen werden, welche für Elektronendichtestudien über Multipole Model nutzbar sind.*
- *Erste Auswertungen der Elektronendichtestudien für das Halogenbrücken-Addukt DME·DITFB<sub>∞</sub> **84** deuten ebenfalls auf einen hohen elektrostatischen Anteil der I–O-Wechselwirkung hin.*

**Tabelle 4.7:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **85**.

<b>Verbindung</b>	<b>85 (B2474)</b>
Empirische Formel	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> O
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	490.01
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	13.0219(6)
<i>b</i> [Å]	17.2708(9)
<i>c</i> [Å]	6.2616(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1408.23(12)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.311
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.497
<i>F</i> (000)	912.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.202 × 0.161 × 0.109
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\theta$ [°]	4.718 bis 80.586
Index-Breite	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	106090
Unabhängige Reflexe	4548 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0463, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0140]
Daten/Restraints/Parameter	4548/0/89
Goodness-of-fit von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.136
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0200, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0409
Endgültige <i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0262, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0433
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.24/-0.85

## 4.2 Diastereoselektive Synthese von Monomethoxysilanen

Das erste System zur Untersuchung der diastereoselektiven Synthese von Monomethoxysilanen basiert auf dem aminhaltigen chiralen Rückgrat (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**) (siehe Abbildung 4.22).



**Abbildung 4.22:** Untersuchung der substratinduzierten diastereoselektiven Synthese basierend auf dem aminhaltigen chiralen Rückgrat (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (*S<sub>C</sub>*)-**66**.

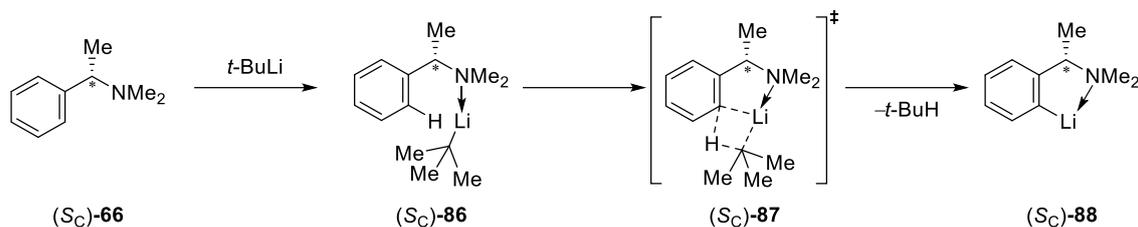
Wie bereits im Kenntnisstand erwähnt, konnte FELIX LANGENOHL innerhalb seiner Masterarbeit und Dissertation chirale Silanole basierend auf dem chiralen Rückgrat (*S<sub>C</sub>*)-**66** hinsichtlich seiner Epimerisierungs- und Kondensationsprozesse genauer untersuchen. Innerhalb der Arbeit von FELIX LANGENOHL konnten bereits erste Anzeichen für die substratinduzierte Synthese von Monomethoxysilanen beobachtet werden, welche im Rahmen dieser Arbeit detailliert untersucht wurden.<sup>[91,133]</sup>

### 4.2.1 Darstellung und Kristallisation der prostereogenen Dimethoxysilane

Zwei gängige Methoden, um über stereoselektive Synthesen ein stereogenes Zentrum aufzubauen, sind die sogenannte Substrat- oder Reagenzinduktion (siehe Kapitel 2.3.2). Vorangegangene Arbeiten von LANGENOHL zeigten, dass die reagenzinduzierte Methode zu keiner stereochemischen Induktion am Silicium führte und die resultierenden Diastereomere in nahezu gleichen Verhältnissen (*d.r.* = 55:45) gebildet wurden. Da bereits erste Vorarbeiten zeigten, dass die Substratinduktion deutlich zielführender ist, wurde diese im Weiteren hinsichtlich ihrer Chemo- und Stereoselektivität untersucht und durch Variation von Reaktionsbedingungen optimiert.<sup>[91,92]</sup>

Innerhalb einer ESCHWEILER-CLARKE-Reaktion wurde das kommerziell erhältliche chirale primäre Amin (*e.r.* ≥ 99:1) in Gegenwart von Formaldehyd und Ameisensäure methyliert. Anschließend konnte das Amin (*S<sub>C</sub>*)-**66** mit *t*-Butyllithium (*t*-BuLi) in *ortho*-Position des Aromaten selektiv deprotoniert werden. Der Grund hierfür ist der *complex-induced proximity effect* (CIP-Effekt), durch welchen das Lithiumkation mithilfe des Stickstoffatoms des Amins substituenten vorkoordiniert und hierdurch das carbanionische Zentrum in räumliche Nähe zu dem zu abstrahierenden Wasserstoffatom in *ortho*-Position gebracht wird und in

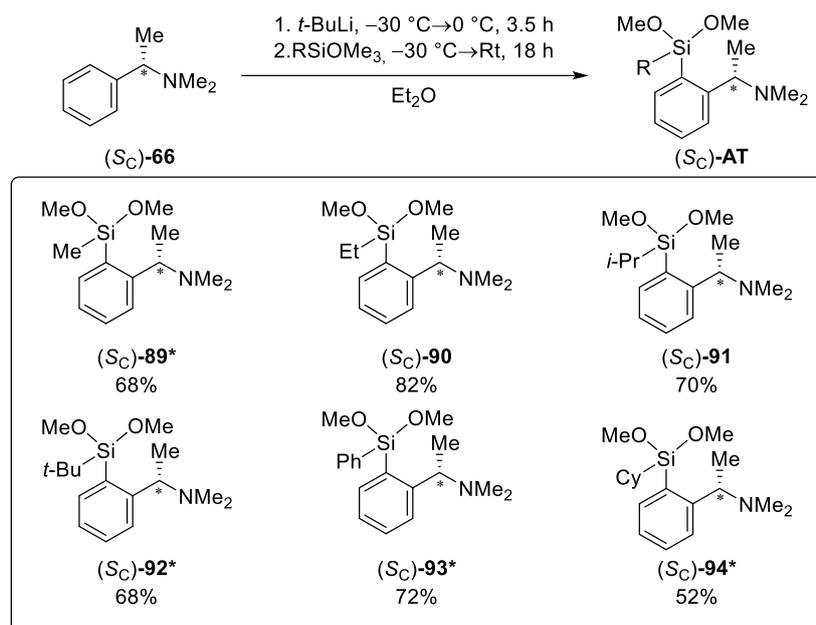
einer regioselektiven Deprotonierung in *ortho*-Position resultiert (*directed ortho metalation*, *DoM*, siehe Schema 4.3).<sup>[134]</sup>



**Schema 4.3:** Darstellung der selektive *ortho*-Lithiierung aufgrund der Bildung eines Präolithierungskomplexes durch den CIP-Effekt.

Im Rahmen der Arbeit von FELIX LANGENOHL konnte die Molekülstruktur im Festkörper des enantiomerenreinen lithiierten Amins in *ortho*-Position erhalten werden.<sup>[91]</sup>

Zum Aufbau der verschiedenen Si-prostereogenen Dimethoxyvorstufen wurde das lithiierte Amin (*S<sub>C</sub>*)-88 mit unterschiedlichen Trimethoxysilanen umgesetzt, um eine Variation an Substituenten mit verschiedenem sterischen Anspruch am Siliciumzentrum zu erhalten. (siehe Schema 4.4). Die Synthese der Dimethoxysilane erfolgte mit guten Ausbeuten bis zu 82%.



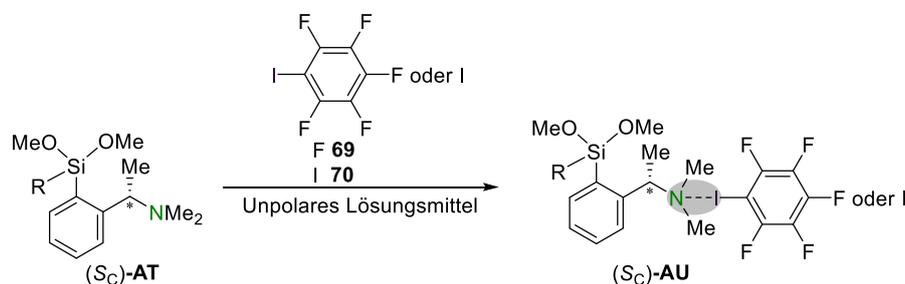
**Schema 4.4:** Darstellung der prostereogenen Methoxysilane (*S<sub>C</sub>*)-AT unter Angabe der isolierten Ausbeuten. Alle markierten Verbindungen(\*) wurden bereits im Rahmen der Dissertation von FELIX LANGENOHL, als Präkursor zur Herstellung von Silanolen synthetisiert und charakterisiert.<sup>[91]</sup>

Die markierten Verbindungen (\*) konnten bereits innerhalb der Arbeit von LANGENOHL isoliert und charakterisiert werden.<sup>[91]</sup> Die oben dargestellten Verbindungen wurden innerhalb dieser Arbeit hergestellt, aufgereinigt und durch GC/EI-MS, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Phenyldimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-93 wurde

bereits im Rahmen der Arbeiten zu pentakoordinierten Siliciumverbindungen von CORRIU über eine andere Synthesestrategie dargestellt.<sup>[135]</sup>

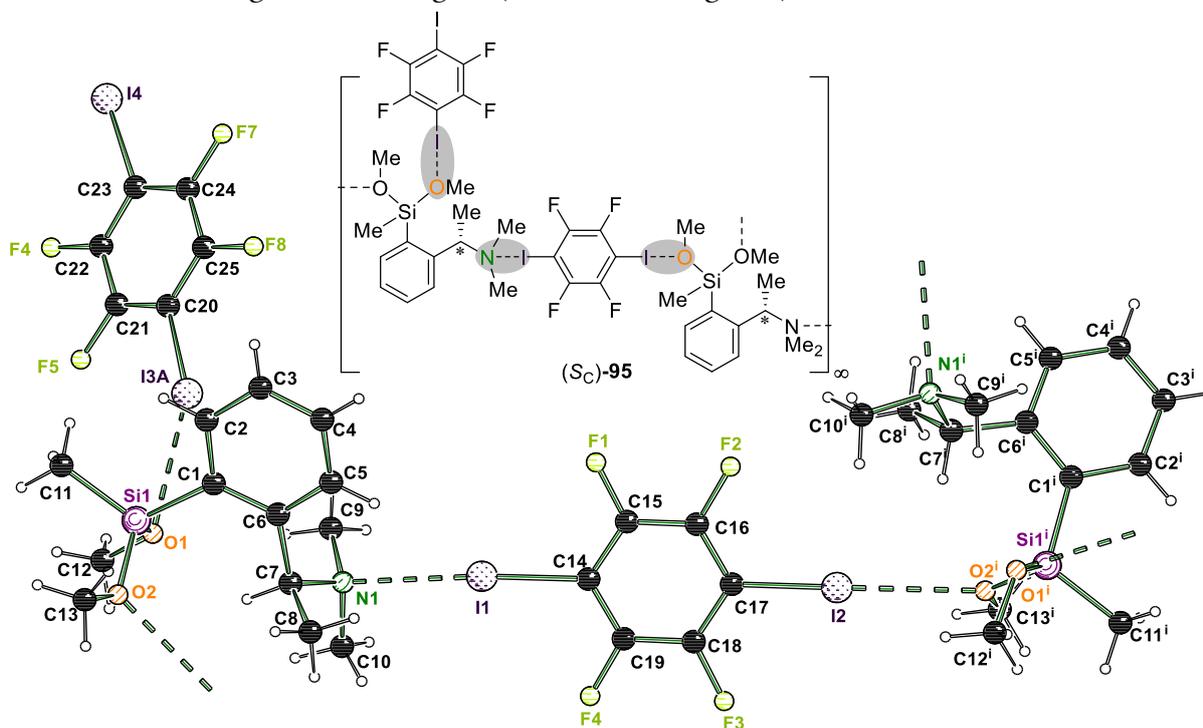
Zur Aufklärung der Festkörperstruktur und zur weiteren Charakterisierung sollten die oben dargestellten Verbindungen mithilfe der Halogenbrücken-Methode kristallisiert werden. Die Problematik hierbei ist, dass die meisten von den hergestellten Dimethoxysilanen in Form eines viskosen Öls vorliegen und eine schlechte Kristallisationstendenz zeigen. Im Rahmen von F. LANGENOHL'S Arbeit konnte nur die Molekülstruktur im Festkörper von Phenyl-dimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**73** erhalten werden. Wie bereits im Kapitel 4.1 ausführlich dargestellt wurde, sollten im Folgenden die Dimethoxysilane über die Halogenbrücken-Methode cokrystallisiert werden. Diese Methode ermöglicht zum einen die Kristallisation von LEWIS-basischen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, welche sensibel gegenüber anderen Kristallisationsmethoden sind. Zum anderen können durch diese Methode hochwertige Datensätze erhalten werden.

Zur Kristallisation wurden die Dimethoxysilane (*S<sub>C</sub>*)-**AT** in unpolaren Lösungsmitteln gelöst und jeweils mit Pentafluoriodbenzol (**69**, PFIB) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, DITFB) versetzt und anschließend bei verschiedenen Temperaturen (Rt, 4 °C, -30 °C, -80 °C) gelagert. (siehe Schema 4.5).



**Schema 4.5:** Allgemeine Vorschrift zur Kristallisation der Dimethoxysilane (*S<sub>C</sub>*)-**AT** als Halogenbrücken-Addukte **AU** mit PFIB **69** und DITFB **70**.

Das erste Halogenbrücken-Addukt (*S<sub>C</sub>*)-**95** konnte mit Dimethoxymethylsilan (*S<sub>C</sub>*)-**89** und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Festkörper (*S<sub>C</sub>*)-**95** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Dimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**89** und zwei Moleküle der Halogenverbindung **70** (siehe Abbildung 4.23).

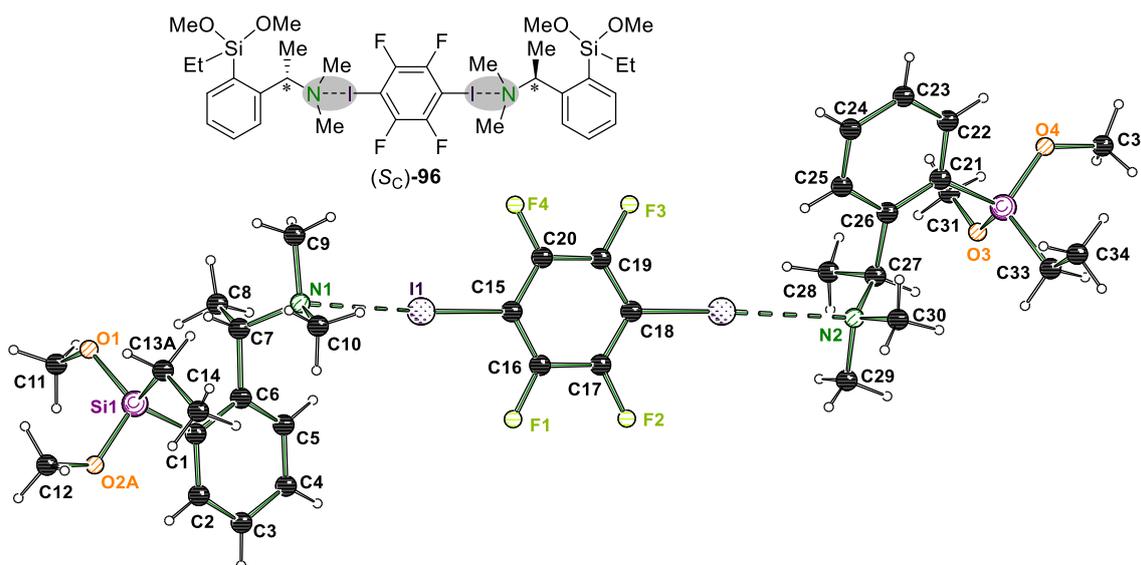


**Abbildung 4.23:** Molekülstruktur im Festkörper von (*S<sub>C</sub>*)-**95**, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = 1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$ . Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Dargestellt ist Part 1 mit 78% Besetzung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.779(2), I1–C14 2.104(2), I2–O2<sup>i</sup> 2.9235(18), I2–C17 2.079(2), O1–I3A 3.130(2), C14–I1–N1 172.72(9), C17–I2–O2<sup>i</sup> 172.34(8). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 25%; I2–O2<sup>i</sup> 17%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.9.

Die Halogenbrücke basierend auf dem 1,4-Diiodtetrafluorbenzol bildet aufgrund der zwei Iodatome ein Koordinationspolymer aus. Hierbei werden zwei Verbindungen des Dimethoxysilans (*S<sub>C</sub>*)-**89** über das DITFB **70** miteinander verknüpft. Auf der einen Seite wird eine Halogenbrücke zwischen dem I1- und N1-Atom mit einem Abstand von 2.779(2) Å ausgebildet, während das zweite Iodatom I2 eine eher ungewöhnliche Iod–Sauerstoff–Wechselwirkung mit einem Abstand von 2.9235(18) Å bildet. Die Molekülstruktur zeigt die bislang erste Si–OMe-Gruppe, die an einer Halogenbrücke beteiligt ist. Die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegt für den N-Kontakt bei 25% und für den O-Kontakt bei 17%. Die Bindungslänge und die damit einhergehenden Abweichungen der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien zeigen, dass die I–N-Wechselwirkung eine stärkere Halogenbrücke

ausbildet. Entsprechend dazu wird beobachtet, dass die stärkere Iod-Stickstoff-Wechselwirkung in einer Verlängerung der C-I-Bindung resultiert. Eine signifikante Verlängerung wird bei der Iod-Sauerstoff-Wechselwirkung nicht beobachtet. Die Bindungswinkel der Halogenbrücken liegen in typischen Bereichen. Des Weiteren ist die Geometrie der Substituenten um das Silicium in einer gängigen tetraedrischen Konformation und auch die Si-O- und Si-C-Bindungslängen liegen in typischen Bereichen. Es wurde ebenfalls ein weiteres Molekül 1,4-Diiodtetrafluorbenzol auskristallisiert, welches zwischen O1 und I3A/B eine sehr schwache Wechselwirkung ausbildet. Das Atom I3 ist mit einer Besetzung von 78% zu 22% fehlgeordnet, was ebenfalls für eine schwache Interaktion spricht. In Gegenwart von PFIB **69** konnte mit Verbindung (Sc)-**89** keine Kristallbildung verzeichnet werden.

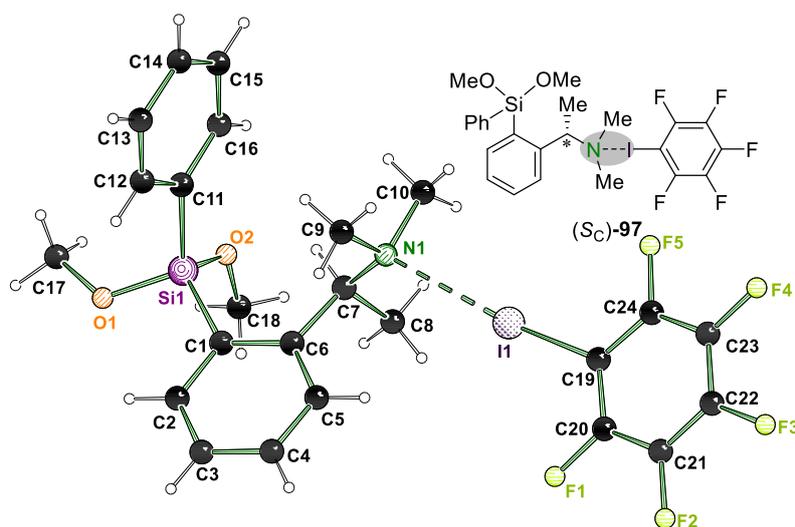
Für Dimethoxyethylsilan ( $S_C$ )-**90** konnten ebenfalls nur in Gegenwart von DITFB **70** Einkristalle bei  $-80\text{ °C}$  in Form von farblosen Blöcken in *n*-Heptan erhalten werden. Die Festkörperstruktur **96** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P2_1$ . In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle Dimethoxysilan ( $S_C$ )-**90**, welche über ein Molekül DITFB **70** miteinander verknüpft sind und ein molekulares Addukt bilden (siehe Abbildung 4.24).



**Abbildung 4.24:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C$ )-**96** Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Dargestellt ist Part 1 mit 77% Besetzung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.967(11), I1–C15 2.108(12), I2–N2 3.032(9), I2–C18 2.097(11), C15–I1–N1 172.8(4), C18–I2–N2 176.4(4). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 20%, I2–N2 18%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.9.

Auf beiden Seiten wird eine Halogenbrücke zwischen den Iodatomen des 1,4-Diiodtetrafluorbenzol und den Stickstoffatomen der Dimethoxysilane ( $S_C$ )-**90** ausgebildet. In beiden Fällen sind die Wechselwirkungen im Vergleich zur vorherigen Verbindung deutlich länger mit einer Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für I1–N1 mit 20% und I2–N2 mit 18%. Wie zuvor wird eine Verlängerung der C–I-Bindung beobachtet und die C–I–N-Bindungswinkel liegen in für Halogenbrücken typischen Bereichen. Aufgrund der geringen Unterscheidung von Methoxy- und Ethylsubstituenten kommt es hier an einem Siliciumzentrum zur Fehlordnung zwischen den beiden Substituenten. Hier dargestellt ist Part 1 mit einer Besetzung von 77%. Die Geometrie der Substituenten um das Siliciumzentrum ist in einer typischen verzerrten Tetraederform zu beobachten und auch die Bindungslängen liegen in für Silicium typischen Bereichen.

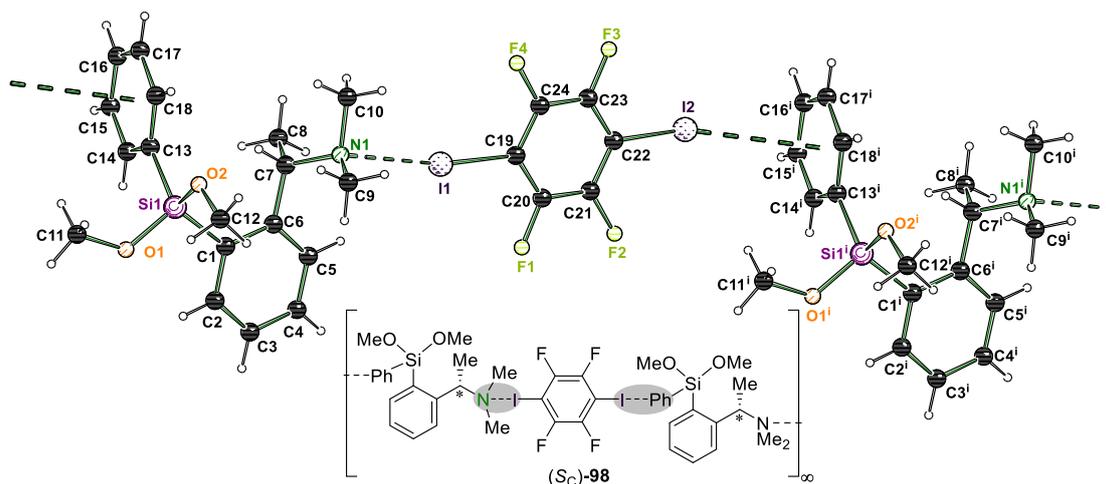
Im Weiteren wurde Dimethoxyphenylsilan ( $S_C$ )-**93** sowohl mit PFIB **69**, als auch mit DITFB **70** auskristallisiert. Das Dimethoxyphenylsilan ( $S_C$ )-**93** konnte in Gegenwart von Pentafluoriodbenzol in *n*-Pentan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken im triklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P1$  auskristallisiert werden. Die Festkörperstruktur **97** ist in Abbildung 4.25 gezeigt und es wurde nur eins der vier molekularen Halogenbrücken-Addukte der asymmetrischen Einheit dargestellt.



**Abbildung 4.25:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C$ )-**97**. Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.8463(12), C19–I1 2.0979(14), C19–I1–N1 173.83(4), Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: 23%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.10.

Der kürzeste Iod-Stickstoff-Abstand liegt bei 2.8463(12) Å und hat eine Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 23%. Es kann erneut eine Verlängerung der C–I-Bindung beobachtet werden und der Bindungswinkel C19–I1–N1 liegt mit 173.83(4)° in einem für Halogenbrücken typischen Bereich nahe 180°. Auch die Bindungslängen und -winkel am Silicium entsprechen den Erwartungen.

Das Dimethoxyphenylsilan ( $S_C$ )-**93** konnte ebenfalls als Halogenbrücken-Addukt **98** mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol im triklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P1$  in Form von farblosen Blöcken bei Raumtemperatur auskristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle des Dimethoxysilans **93** und zwei Moleküle der Halogenverbindung **70** die jeweils ein Koordinationspolymer ausbilden. (siehe Abbildung 4.26).

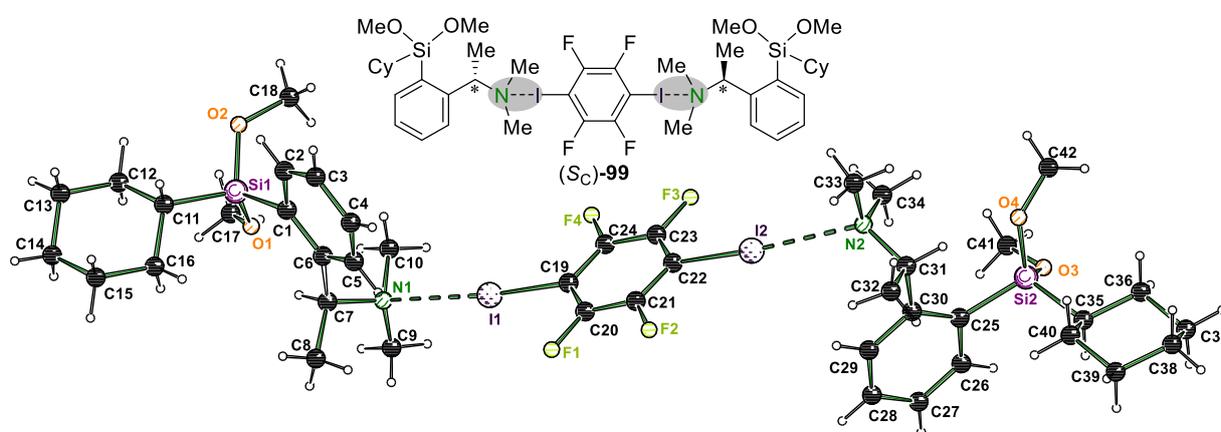


**Abbildung 4.26:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C$ )-**98**, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = -1+x, 1+y, 1+z$ . Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.8726(7), C19–I1 2.0988(8), I2– $\pi$  3.3415(6), C22–I1 2.0754(8), C19–I1–N1 168.70(3), C22–I1– $\pi$  172.42(3). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 22%; I2– $\pi$  12%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.10.

Die Halogenbrücke basierend auf dem 1,4-Diiodtetrafluorbenzol bildet aufgrund der zwei Iodatome ein Koordinationspolymer aus. Innerhalb der Festkörperstruktur werden alternierend die Moleküle des Silans **93** über die Halogenverbindung DITFB **70** miteinander verknüpft. Auf der einen Seite wird die Halogenbrücke über einen I–N-Kontakt mit einem Abstand von 2.8517(7) Å ausgebildet und auf der anderen Seite kommt es zur Wechselwirkung des aromatischen Systems am Amin und einem Iodatome mit einem Abstand von 3.3515(6) Å. Der Abstand und die Winkel zu aromatischen Systemen werden immer über den nächsten Abstand des Iodatoms und der Atome, welche die Aromatenebene (hier C13<sup>i</sup>–C18<sup>i</sup>) aufspannen, bestimmt. Die I– $\pi$ -Wechselwirkungsstärke liegt mit 12% Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien in typischen Bereichen für Iod-Aromaten-Wechselwirkungen.<sup>[95]</sup> Ebenfalls wurde eine ähnliche Verlängerung der C–I-Bindung wie zuvor für den I–N-Kontakt beobachtet. Innerhalb dieser Festkörperstruktur hat die I– $\pi$ -Wechselwirkung keine signifikante Verlängerung der C–I-Bindung zur Folge. Die Bindungswinkel der Halogenbrücke sind mit 168.70(3)° und 172.68(8)° etwas aufgeweitet, liegen aber noch in den literaturbekannten Bereichen. Die Geometrie um das Siliciumzentrum ist in einer typisch

verzerrten Tetraederform vorzufinden. Auch die Bindungslängen liegen in für Silicium typischen Bereichen. Für dieses Halogenbrücke-Addukt **98** konnten qualitativ hochwertige Datensätze aufgenommen werden, welche für Elektronendichtestudien über *Multipole Model* nutzbar sind.

Zuletzt wurde noch die Festkörperstruktur des molekularen Halogenbrücken-Addukts **99** erhalten. Die Struktur ist aufgebaut aus zwei Molekülen Dimethoxycyclohexylsilan (*S<sub>C</sub>*)-**94** und einem Molekül 1,4-Diiodtetrafluorbenzol. Die Festkörperstruktur **99** kristallisiert in Form von farblosen Blöcken bei  $-30\text{ °C}$  im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P2_1$  (siehe Abbildung 4.27).



**Abbildung 4.27:** Molekülstruktur im Festkörper von (*S<sub>C</sub>*)-**99**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.899(4), I1–C19 2.095(5), I2–N2 2.915(5), I2–C22 2.096(5), C19–I1–N1 172.40(15), C22–I2–N2 172.81(15). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 22%, I2–N2 21%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.11.

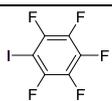
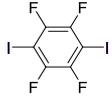
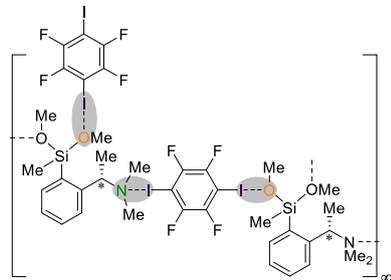
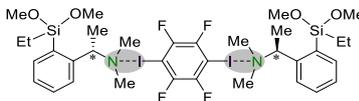
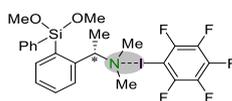
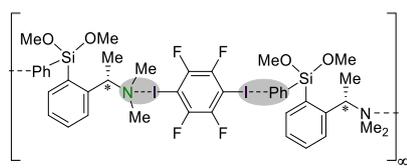
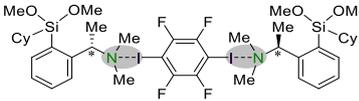
Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle Dimethoxysilan **94** und ein Molekül der Halogenverbindung **70**. Analog zur Struktur **96** wurden wieder zwei Moleküle Dimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**94** über ein Molekül DITFB **70** miteinander verknüpft. Die Halogenbrücken wurden in beiden Fällen über einen I–N-Kontakt mit Abständen von 2.899(4) Å und 2.915(5) Å ausgebildet. Die Wechselwirkungsstärken liegen in ähnlichen Bereichen im Vergleich zu den zuvor erhaltenen Strukturen. Ebenfalls wurde eine ähnliche Verlängerung der C–I-Bindung von ca. 2 pm beobachtet und die Bindungswinkel waren mit 172.40(15)° und 172.81(15)° in zu erwartenden Bereichen. Die Geometrien um die Siliciumzentren sind in einer typischen Tetraederform vorzufinden und auch die Bindungslängen liegen in für Silicium typischen Bereichen.

---

*Die Halogenbrücken-Methode stellt eine sehr gute Kristallisationsmethode dar, um Festkörperstrukturen der synthetisierten Dimethoxysilane zu erhalten. Diese Methode ermöglicht die Kristallisation der aminhaltigen Methoxysilane, welche sensibel gegenüber anderen Kristallisationsmethoden sind. Insgesamt konnten fünf Molekülstrukturen im Kristall isoliert werden. Innerhalb dieser Festkörperstrukturen wurden verschiedene Wechselwirkungsarten beobachtet. Am häufigsten wurden Wechselwirkungen zwischen Iod und Stickstoff detektiert. Ebenfalls wurden Sauerstoff-Iod-Kontakte und die Interaktion eines  $\pi$ -Systems mit einem Iodatomb beobachtet. Es konnte die erste Si-OMe-Wechselwirkung mit einem Iodatomb nachgewiesen werden.*

Im Folgenden sind die wichtigsten Bindungslängen und die Abweichungen der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für die in diesem Kapitel vorgestellten Festkörperstrukturen aufgelistet (siehe Tabelle 4.8).

**Tabelle 4.8:** Übersicht aller C-I- und I-X-Abstände (X = C,N,O) und die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der XB-Addukte mit Dimethoxysilanen. Die Bindungslängen von **69** und **70** wurden aus der Dissertation von F. OTTE übernommen.<sup>[95]</sup>

Nummer	Struktur	C-I- Abstand [Å]	I-X- Abstand [Å]	Abweichung [%]
<b>69</b> <sup>[95]</sup>		2.0708(6) 2.0748(6)	–	–
<b>70</b> <sup>[95]</sup>		2.0740(5)	–	–
(Sc)- <b>95</b>		2.104(2) 2.079(2)	I-N 2.779(2) I-O 2.9235(18)	I-N 25% I-O 17%
(Sc)- <b>96</b>		2.108(12) 2.097(11)	I-N 2.967(11) I-N 3.032(9)	I-N 20% I-N 18%
(Sc)- <b>97</b>		2.0979(14) 2.1033(14) 2.1088(12)	I-N 2.8463(12) I-N 2.8657(11) I-N 2.8962(10)	I-N 23% I-N 23% I-N 22%
(Sc)- <b>98</b>		2.1024(12) 2.0988(8) 2.0754(8) 2.0998(8) 2.0775(8)	I-N 2.9002(11) I-N 2.8726(7) I-π 3.3415(6) I-N 2.8939(7) I-π 3.3802(4)	I-N 22% I-N 22% I-π 12% I-N 22% I-π 11%
(Sc)- <b>99</b>		2.095(5) 2.096(5)	I-N 2.899(4) I-N 2.915(4)	I-N 22% I-N 21%

**Tabelle 4.9:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (Sc)-95 und (Sc)-96.

Verbindung	(Sc)-95 (B2040)	(Sc)-96 (B2812)
Empirische Formel	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> F <sub>8</sub> I <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> Si	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	1057.13	936.74
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	7.2655(7)	8.3131(15)
<i>b</i> [Å]	20.968(3)	9.779(3)
<i>c</i> [Å]	21.393(4)	24.850(8)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	98.482(6)
$\gamma$ [°]	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3259.1(8)	1998.1(9)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.154	1.557
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.931	1.689
<i>F</i> (000)	1976.0	940.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.228 × 0.100 × 0.055	0.226 × 0.159 × 0.092
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	3.808 bis 75.708	4.482 bis 55.95
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
	-36 ≤ <i>k</i> ≤ 36	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-36 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Gemessene Reflexe	179855	31060
Unabhängige Reflexe	17564 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0506, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0228]	9527 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0462, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0525]
Daten/Restraints/Parameter	17564/0/386	9527/1/446
Goodness-of-fit von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.075	1.138
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0236, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0460	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0544, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1113
Endgültige <i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0275, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0473	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0648, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1163
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.05/-0.95	1.39/-1.68
Flack-Parameter	-0.024(5)	-0.002(14)

**Tabelle 4.10:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S<sub>C</sub>)-97 und (S<sub>C</sub>)-98.

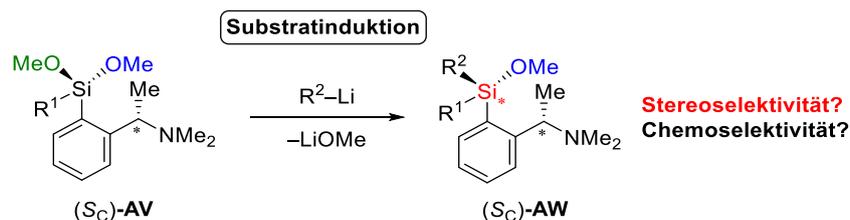
<b>Verbindung</b>	<b>(S<sub>C</sub>)-97 (B2056)</b>	<b>(S<sub>C</sub>)-98 (B2504)</b>
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> F <sub>5</sub> INO <sub>2</sub> Si	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Si
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	609.44	717.34
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	8.8884(2)	8.8941(2)
<i>b</i> [Å]	14.1752(3)	12.1991(4)
<i>c</i> [Å]	21.0213(4)	12.8082(4)
$\alpha$ [°]	104.4075(11)	109.9360(10)
$\beta$ [°]	101.3064(10)	95.8410(10)
$\gamma$ [°]	94.4983(12)	91.4360(10)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2492.83(9)	1296.97(7)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.624	1.837
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.392	2.522
<i>F</i> (000)	1216.0	696.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.225 × 0.196 × 0.124	0.211 × 0.14 × 0.122
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.062 bis 90.696	3.558 bis 120.432
Index-Breite	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21
	-28 ≤ <i>k</i> ≤ 28	-29 ≤ <i>k</i> ≤ 29
	-42 ≤ <i>l</i> ≤ 41	-31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Gemessene Reflexe	985112	1988395
Unabhängige Reflexe	82992 [R <sub>int</sub> = 0.0488, R <sub>sigma</sub> = 0.0216]	78019 [R <sub>int</sub> = 0.0413, R <sub>sigma</sub> = 0.0102]
Daten/Restraints/Parameter	82992/3/1245	78019/3/813
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.016	1.034
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0245, wR <sub>2</sub> = 0.0558	R <sub>1</sub> = 0.0198, wR <sub>2</sub> = 0.0514
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0280, wR <sub>2</sub> = 0.0577	R <sub>1</sub> = 0.0214, wR <sub>2</sub> = 0.0525
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.13/-0.84	1.33/-1.05
Flack-Parameter	-0.023(2)	-0.010(3)

**Tabelle 4.11:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (Sc)-99.

Verbindung	(Sc)-99 (B2288)
Empirische Formel	C <sub>42</sub> H <sub>62</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	1044.91
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	7.3552(12)
<i>b</i> [Å]	25.654(8)
<i>c</i> [Å]	12.565(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	106.033(5)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2278.7(10)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.523
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.490
<i>F</i> (000)	1060.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.203 × 0.171 × 0.161
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	3.728 bis 61.998
Index-Breite	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -37 ≤ <i>k</i> ≤ 37 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	107652
Unabhängige Reflexe	14507 [R <sub>int</sub> = 0.0466, R <sub>sigma</sub> = 0.0280]
Daten/Restraints/Parameter	14507/1/515
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.046
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0318, wR <sub>2</sub> = 0.0785
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0347, wR <sub>2</sub> = 0.0804
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.30/-1.04
Flack-Parameter	-0.023(7)

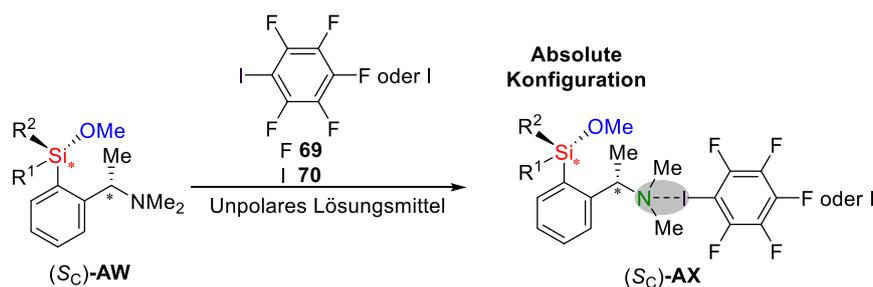
#### 4.2.2 Stereoselektive Synthese von Monomethoxysilanen und Kristallisation zur Aufklärung der absoluten Konfigurationen

Nachdem die Synthese und Charakterisierung der Dimethoxysilane erfolgreich möglich war, wurden im weiteren Verlauf Si-stereogene Monomethoxysilane über die nucleophile Substitution einer Methoxygruppe dargestellt. Dies erfolgte über die Desymmetrisierung der Dimethoxysilane mit einer Variation von Lithiumalkylen und verschiedenen Substituenten am Silicium (siehe Schema 4.6).



**Schema 4.6:** Untersuchung der Stereo- und Chemoselektivität der substratinduzierten Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen .

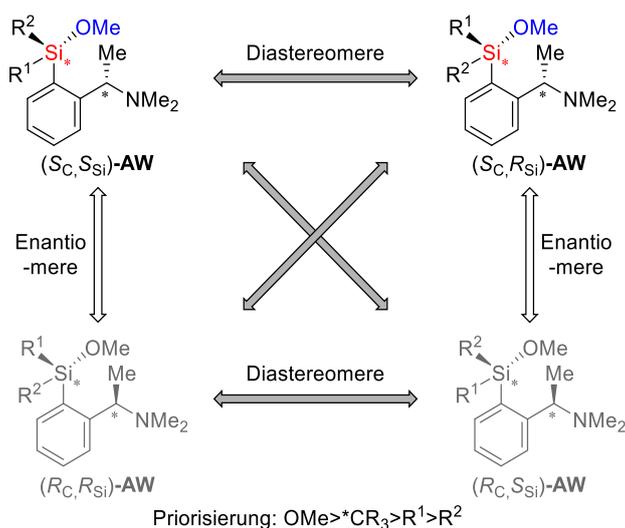
Hierbei wurde betrachtet, ob die Desymmetrisierung der Methoxygruppe chemoselektiv abläuft und mit welchem Diastereomerenverhältnis das Si-stereogene Silan ( $S_C$ )-AW gebildet wird. Die Untersuchungen erfolgten mit einer Kombination aus GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie. Anschließend sollte die Aufklärung der absoluten Konfiguration durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgen. Hierbei konnte bereits in Kapitel 4.1 und 4.2.1 die Halogenbrücken-Methode beschrieben und zur Co-Kristallisation der Dimethoxysilane verwendet werden. Im Weiteren soll diese Methode zur Kristallisation der Si-stereogenen Silane und somit zur Konfigurationsaufklärung genutzt werden (siehe Schema 4.7).



**Schema 4.7:** Aufklärung der absoluten Konfiguration der Si-stereogenen Silane durch die Halogenbrücken-Methode.

Diese Methode wird dazu verwendet die Si-stereogenen Monomethoxysilane zu kristallisieren, um die absolute Konfiguration aufzuklären und in einem weiteren Schritt die entsprechenden Stereoisomere zuzuordnen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Mechanismushypothese aufgestellt und in einem weiteren Schritt konnte der stereochemische Verlauf der Substitution der verbliebenen Methoxygruppe untersucht werden.

Da bei der Synthese der Monomethoxysilane ( $S_C$ )-**AW** nur das enantiomerenreine chirale Rückgrat ( $S_C$ )-**66** verwendet wurde, ist lediglich die Bildung zweier der theoretisch denkbaren vier Diastereomere möglich (siehe Schema 4.8). Dass die Konfiguration am Kohlenstoff des Aminrückgrats beim Schritt der Desymmetrisierung durch die nucleophile Substitution einer Methoxygruppe mit Lithiumalkylen erhalten bleibt, wird in Abschnitt 4.2.2.4 genauer untersucht.

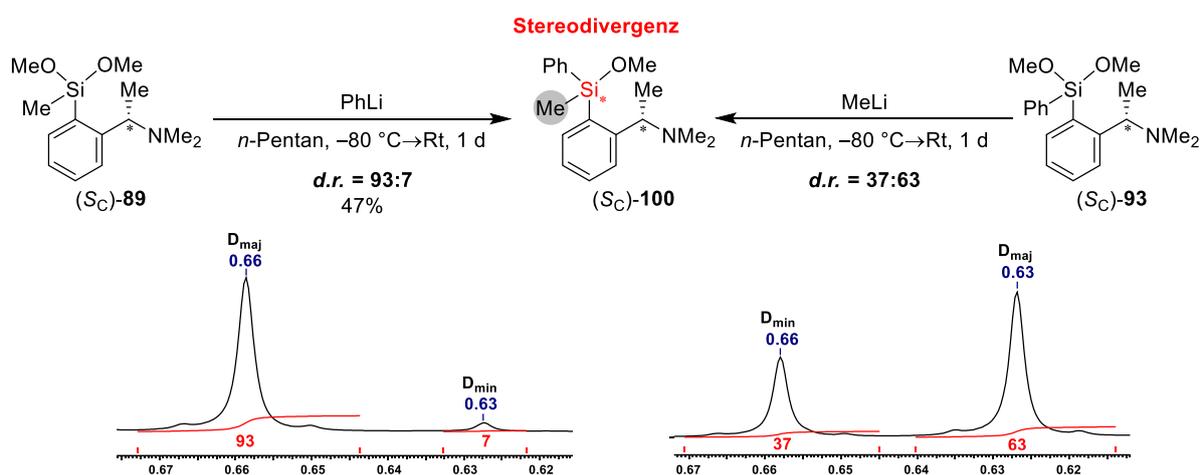


**Schema 4.8:** Darstellung der vier theoretisch denkbaren Diastereomere. Ausgegraut wurden die unter den Reaktionsbedingungen nicht möglichen Diastereomere bei der stereoselektiven Synthese der Monomethoxysilane mit dem enantiomerenreinen chirale Rückgrat ( $S_C$ )-**66**.

Zur Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse werden ausgewählte basisliniengetrennte Signale im  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{29}\text{Si}$ -NMR der einzelnen Stereoisomere verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Diastereomeren können diese bei der Aufreinigung durch Destillation oder Säulenchromatographie aufgetrennt werden. Die Erfahrungswerte dieser Arbeit zeigten, dass die Aufreinigung sich minimal bis gar nicht auf die Diastereomerenverhältnisse der isolierten Verbindung gegenüber des Rohprodukts nach der Synthese ausgewirkt hat. Im Folgenden wird immer angegeben aus welchem Spektrum die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse folgte.

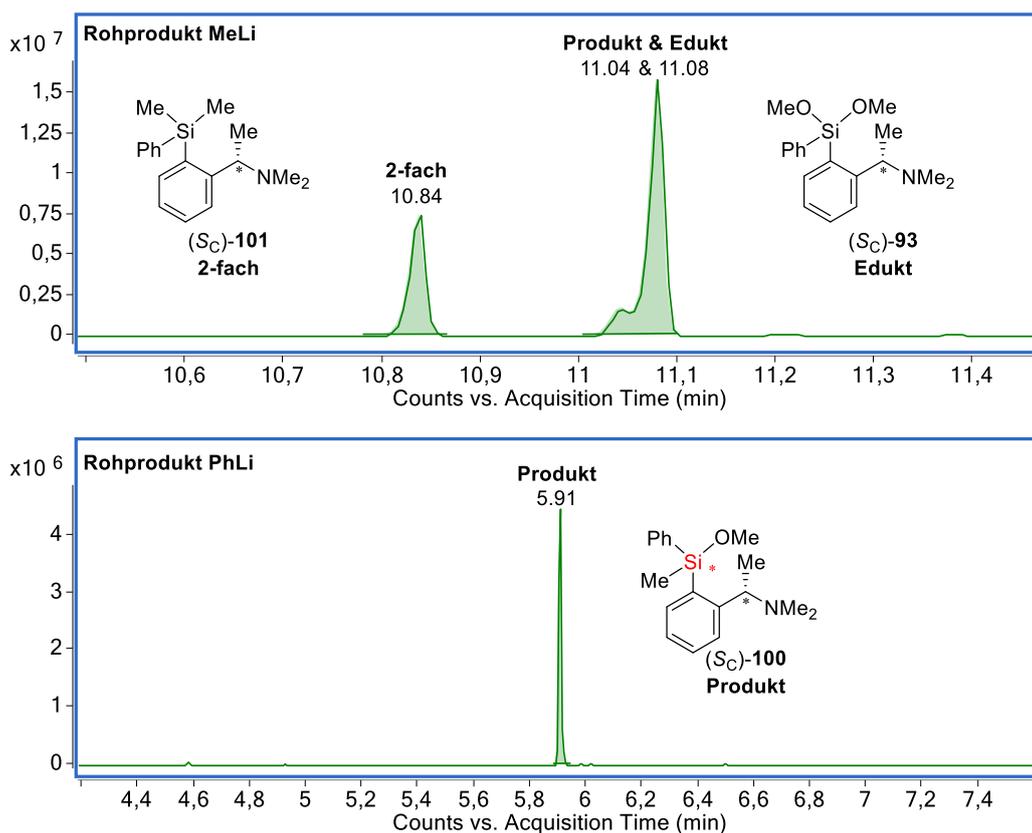
#### 4.2.2.1 Methylphenylmethoxysilan

Begonnen wurde die substratinduzierte Synthese ausgehend von dem Methyl- ( $S_C$ )-**89** und Phenylmethoxysilan ( $S_C$ )-**93**, welche jeweils mit dem komplementären Lithiumalkylreagenz [Methylolithium (MeLi) und Phenyllithium (PhLi)] über eine nucleophile Substitution am Silicium umgesetzt wurden (siehe Schema 4.9). Die Reaktionen wurden in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.



**Schema 4.9:** Desymmetrisierung der Dimethoxysilane in *n*-Pentan mit den jeweils komplementären Nucleophilen unter Stereodivergenz. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den Signalen der Methylgruppen am Silicium im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Ausbeute für die rechte Reaktion konnte nicht bestimmt werden.

Für die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse wurden die basisliniengetrennten Signale der Si-Me Gruppe aus dem  $^1\text{H-NMR}$  der Rohprodukte verwendet. Aus der Analyse der NMR-Spektren kann entnommen werden, dass die Reaktionen jeweils zugunsten des entgegengesetzten Diastereomers verläuft. Ausgehend von Methylsilan ( $S_C$ )-**89** mit Phenyllithium wird ein sehr hohes Diastereomerenverhältnis von 93:7 erhalten. Beginnend vom Dimethoxyphenylsilan ( $S_C$ )-**93** wird bei der Umsetzung mit Methylolithium ein deutlich schlechteres Verhältnis von 37:63 erhalten, aber diesmal zugunsten des anderen Diastereomers. Somit verläuft die reziproke stereoselektive Synthese des oben dargestellten Monomethoxysilans unter Stereodivergenz. Im weiteren Verlauf wurde neben der Stereoselektivität ebenfalls die Chemo- und Regioselectivität der Reaktionen betrachtet. Dazu wurden die GC/EI-MS-Chromatogramme der beiden Rohprodukte genauer untersucht (siehe Abbildung 4.28).



**Abbildung 4.28:** Ausschnitte der GC/EI-MS-Chromatogramme der Rohprodukte der oben dargestellten Reaktionen. Die Retentionszeiten der beiden Spektren unterscheiden sich, da die beiden Spektren mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen aufgenommen wurden. Durch die Zuordnung der Molekülionen im Massenspektrum konnten die Signale eindeutig zugeordnet werden.

Bei der Reaktion mit Methyllithium kann neben der Bildung des Produkts (S<sub>C</sub>)-100, sowohl Edukt (S<sub>C</sub>)-93 als auch zweifach substituiertes Nebenprodukt (S<sub>C</sub>)-101 detektiert werden. Da sich Produkt (S<sub>C</sub>)-100 und Edukt (S<sub>C</sub>)-93 in ihren Massen kaum unterscheiden, besitzen sie sehr ähnliche Siedepunkte und Retentionszeiten. Aufgrund ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften war eine Abtrennung und Aufreinigung des Produktes (S<sub>C</sub>)-100 sowohl durch Säulenchromatographie als auch durch Kugelrohrdestillation nicht zielführend.

Bei der Desymmetrisierung des Dimethoxysilans (S<sub>C</sub>)-89 mit Phenyllithium konnte eine sehr hohe Chemo- und Stereoselektivität beobachtet werden, da bereits im GC/EI-MS-Chromatogramm des Rohproduktes nur das gewünschte Produkt (S<sub>C</sub>)-100 detektiert wurde. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation konnte das Produkt (S<sub>C</sub>)-100 mit einer Ausbeute von 47% erhalten und vollständig charakterisiert werden. Das Diastereomerenverhältnis (*d.r.* = 97:3) hat sich durch die Aufreinigung nicht verändert.

Im Weiteren wurden verschiedene Variationen an Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel und Temperatur) vorgenommen, um die Chemo- und Stereoselektivität der diastereoselektiven Synthese detaillierter zu untersuchen. Dabei wurden die Diastereomerenverhältnisse und die

Bildung des zweifach substituierten Nebenprodukts zum Vergleich der Selektivitäten genauer untersucht. Es wurde das Verhältnis von Edukt, Produkt und Nebenprodukt durch die Integralwerte der GC/EI-MS-Spektren des Rohproduktes bestimmt (siehe Tabelle 4.12). Der Vergleich der Integralwerte der GC/EI-MS-Chromatogramme kann nur qualitativ erfolgen, da diese nicht nur von der Menge der Verbindungen, sondern auch von deren Ionisierbarkeit abhängt. Dennoch kann beim Vergleich ähnlicher Reaktionen durch Zu- bzw. Abnahme von Produkten, Edukten und Nebenprodukten beobachtet werden, ob der Trend der Selektivitäten verändert wird.

**Tabelle 4.12:** Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen mit MeLi und PhLi anhand der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse und der Verhältnisse von Edukt (Ed), Produkt (Pr) und zweifach substituiertem Nebenprodukt (2-fach).

Eintrag	Reagenz	Temperatur [°C]	Lösungs- mittel	Diastereomeren- verhältnis <i>d.r.</i>	Ed:Pr: 2-fach
1	MeLi	-80	<i>n</i> -Pentan	37:63 <sup>[a]</sup>	70:30 <sup>[b]</sup>
2	MeLi	-80	Et <sub>2</sub> O	36:64 <sup>[c]</sup>	63:37 <sup>[b]</sup>
3	PhLi	-80	<i>n</i> -Pentan	93:7 <sup>[a]</sup>	0:>99:0
4	PhLi	0	<i>n</i> -Pentan	94:6 <sup>[a]</sup>	10:47:43
5	PhLi	-80	Et <sub>2</sub> O	95:5 <sup>[c]</sup>	0:91:9
6	PhLi	0	Et <sub>2</sub> O	96:4 <sup>[c]</sup>	5:53:42
7	PhLi	-80	THF	72:28 <sup>[c]</sup>	0:80:20
8	PhLi	-80	Toluol	95:5 <sup>[a]</sup>	6:74:20

<sup>[a]</sup> Rohprodukt; <sup>[b]</sup> Edukt und Produkt liegen unter einem Signal und werden als ein Wert angegeben;

<sup>[c]</sup> Verhältnis nach Aufreinigung

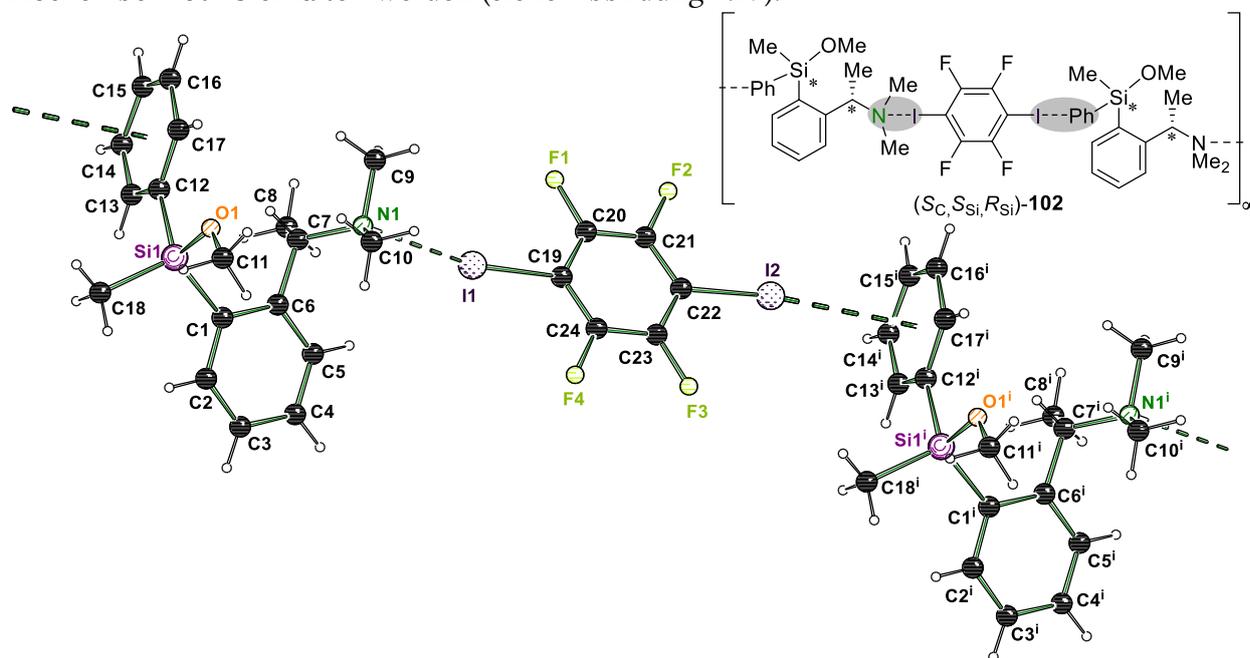
Die stereoselektive Desymmetrisierung mit Methyllithium zeigt bei Veränderung der Polarität des Lösungsmittels keinen signifikanten Einfluss auf das Diastereomerenverhältnis, aber es kann beobachtet werden, dass im Fall von *n*-Pentan bei tiefen Temperaturen weniger zweifach substituiertes Produkt entsteht.

Weitere Variationen der Lösungsmittel und der Reaktionstemperaturen wurden für die Reaktion mit Phenyllithium untersucht. Hier konnte für die Lösungsmittel *n*-Pentan, Diethylether und Toluol auch bei verschiedenen Temperaturen kein signifikanter Unterschied der Diastereomerenverhältnisse beobachtet werden. Jedoch zeigt sich, dass in allen Fällen die Erhöhung der Temperatur mit der Erhöhung des zweifach substituierten Nebenprodukts einhergeht. Für Tetrahydrofuran, welches ein stärker koordinierendes Lösungsmittel darstellt, wurde mit Abstand das schlechteste Diastereomerenverhältnis mit 72:28 erhalten. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass der Reaktionsmechanismus besonders

von der Vorkoordination des Lithiumreagenzes abhängig ist. Diese Aggregatbildung kann vor allem mit einem stark koordinierenden Lösungsmittel beeinflusst werden und den ablaufenden Mechanismus dadurch verändern. Weitere mechanistische Überlegungen werden in Kapitel 4.2.4 genauer beschrieben und untersucht.

Es zeigt sich, dass in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  kein zweifach substituiertes Produkt gebildet und beobachtet wird, weshalb alle weiteren Desymmetrisierungen bevorzugt in *n*-Pentan bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden.

Im weiteren Verlauf wurde zur Aufklärung der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum das Monomethoxysilan ( $S_C$ )-**100** als Halogenbrücken-Addukt ( $S_C,S_{Si},R_{Si}$ )-**102** auskristallisiert. In Gegenwart von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol konnten Einkristalle in Form von farblosen Blöcken bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden (siehe Abbildung 4.29).



**Abbildung 4.29:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C,S_{Si},R_{Si}$ )-**102**, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = 0.5+x, 1.5+y, z$ . Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.830(7), C19–I1 2.114(9), I2– $\pi$  3.348(5), C22–I2 2.078(10), C19–I1–N1 168.3(3), C22–I2– $\pi$  174.4(3). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 24%, I2– $\pi$  12%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.13.

Die Molekülstruktur im Festkörper wurde im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $C_2$  erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich je zwei Moleküle der Halogenverbindung **70** und zwei Moleküle des Methoxysilans ( $S_C$ )-**100** die jeweils ein Halogenbrücken-Addukt bilden. Eins der beiden auskristallisierten Halogenbrücken-Addukte wird mit der *S*-konfigurierten und das andere mit der *R*-konfigurierten Siliciumverbindung gebildet, somit kristallisieren beide Diastereoemere in einem Verhältnis von 1:1 aus, weshalb eine Aufklärung der absoluten Konfiguration am Silicium mithilfe dieser Festkörperstruktur

nicht möglich ist. Unabhängig vom Diastereomerenverhältnis ( $d.r.$  = 60:40 auch  $d.r.$  = 37:63) wird die analoge Molekülstruktur im Festkörper ( $S_C, S_{Si}, R_{Si}$ )-**102** erhalten. Ebenfalls zeigt sich eine deutliche Vergrößerung der Ellipsoiden der Methyl- und Methoxygruppe am Silicium, was für eine Fehlordnung dieser Gruppen spricht und sich ebenfalls in der Güte der Kristalldaten widerspiegelt. Die Auflösung der Fehlordnung direkt am Silicium war nicht möglich, weshalb hier die Bindungslängen und -winkel nicht weiter diskutiert werden.

Es wurden zwei Moleküle Monomethoxysilan ( $S_C$ )-**100** über ein Molekül DITFB **70** miteinander verknüpft. Auf der einen Seite wird die Halogenbrücke über einen I–N-Kontakt ausgebildet und auf der anderen Seite kommt es zur Wechselwirkung des Phenylrings am Silicium und einem Iodat. Die Wechselwirkungsstärken liegen in ähnlichen Bereichen im Vergleich zu den zuvor erhaltenen Strukturen (siehe Kapitel 4.1). Ebenfalls wurde eine ähnliche Verlängerung der C–I-Bindung für die I–N-Kontakte beobachtet. Wie zuvor auch schon gezeigt werden konnte, hat die I– $\pi$ -Wechselwirkung eine kaum merkliche Verlängerung der C–I-Bindung zur Folge. Die Bindungswinkel der I–N-Wechselwirkungen ist mit  $168.(3)^\circ$  etwas kleiner als die erwarteten  $180^\circ$ , aber der C–I– $\pi$ -Winkel ist in einem für Halogenbrücken typischen Bereich.

*Die Synthese von Phenyldimethoxysilan mit Methyllithium zeigte keine gute Chemo- und Stereoselektivität für die nucleophile Substitution am Silicium.*

*Bei der komplementären Reaktion von Methyldimethoxysilan mit Phenyllithium konnten unter guter Stereoselektivität Diastereomerenverhältnisse bis zu einem Verhältnis von 96:4 erhalten werden. In *n*-Pentan konnte die Bildung des zweifach substituierten Nebenproduktes vollständig unterdrückt werden, weshalb es für die weiteren Desymmetrisierungen als bevorzugtes Lösungsmittel verwendet wurde. Ebenfalls kann beobachtet werden, dass die Temperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Stereoselektivität hat, jedoch deutlich die Chemo- und Stereoselektivität der Reaktion beeinflusst. Es wird vermutet, dass die Vorkoordination des Lithiumreagenzes für den Ablauf der Reaktion eine große Rolle spielt, da das Diastereomerenverhältnis durch das stark koordinierende Lösungsmittel Tetrahydrofuran stark beeinflusst wird.*

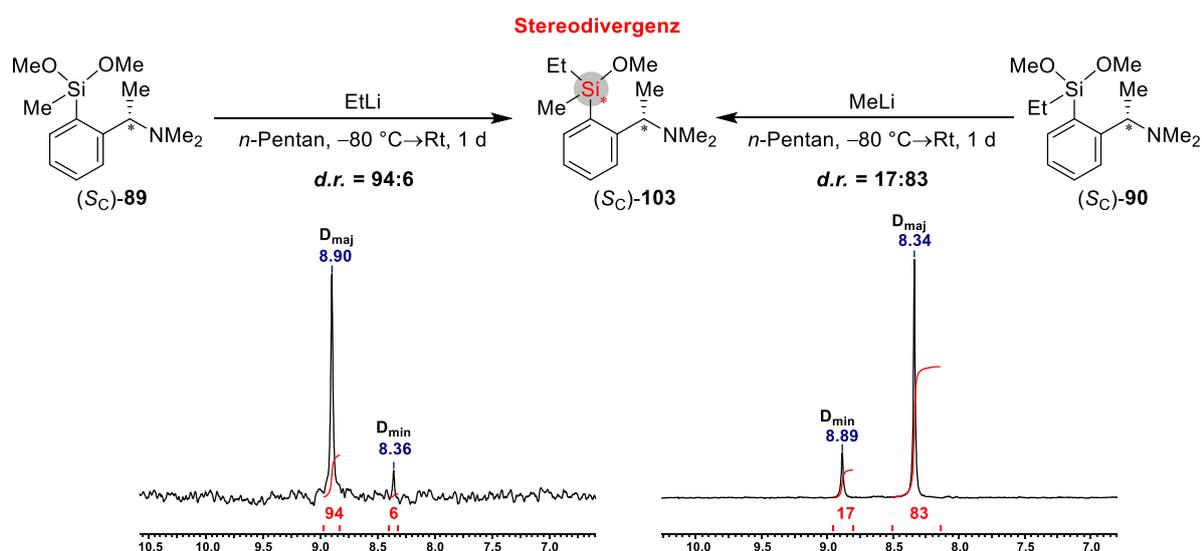
**Tabelle 4.13:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>,R<sub>Si</sub>)-102.

Verbindung	(S <sub>C</sub> ,S <sub>Si</sub> ,R <sub>Si</sub> )-102 (B2088)*
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> NOSi
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	701.34
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2
<i>a</i> [Å]	18.4571(6)
<i>b</i> [Å]	9.9903(4)
<i>c</i> [Å]	28.6506(12)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	92.771(2)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5276.8(4)
Formeleinheit pro Zelle	8
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.766
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.474
<i>F</i> (000)	2720.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.291 × 0.148 × 0.103
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.27 bis 61.086 -26 ≤ <i>h</i> ≤ 26
Index-Breite	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Gemessene Reflexe	78342
Unabhängige Reflexe	16077 [R <sub>int</sub> = 0.0429, R <sub>sigma</sub> = 0.0376]
Daten/Restraints/Parameter	16077/1/606
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.099
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0455, wR <sub>2</sub> = 0.0944
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0519, wR <sub>2</sub> = 0.0975
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.44/-1.33
Flack-Parameter	-0.12(3)

\*Inversionszwilling [-1,0,0;0,-1,0;0,0,-1; BASF 0.12(3)]

#### 4.2.2.2 Ethylmethoxysilan

Im Weiteren wurde die substratinduzierte stereoselektive Desymmetrisierung für die Kombination aus Methyl- und Ethylsubstituenten getestet. Dazu wurde ausgehend von dem jeweiligen Dimethoxysilan, dieses mit Ethyllithium (EtLi) oder Methyllithium über eine nucleophile Substitution umgesetzt (siehe Schema 4.10). Die Reaktion wurde in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.



**Schema 4.10:** Desymmetrisierung der Dimethoxysilane in *n*-Pentan mit den jeweils komplementären Nucleophilen unter Stereodivergenz. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren. Die Ausbeuten der Reaktionen konnten nicht bestimmt werden.

Diesmal wurde für die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse das  $^{29}\text{Si}$ -NMR verwendet, da im  $^1\text{H}$ -Spektrum keine basisliniengetrennten Signale der einzelnen Diastereomere detektiert werden konnten. Generell können Siliciumverbindungen, die über  $^{29}\text{Si}$ -INEPT-NMR (*Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer*) gemessen wurden, nicht integriert werden, da die Messung auf dem Polarisationstransfer von  $^1\text{H}$  auf  $^{29}\text{Si}$  beruht. Diastereomere bilden hier eine Ausnahme, da diese eine identische Anzahl an Protonen in räumlicher Nähe zum Silicium besitzen. Es muss jedoch beachtet werden, dass der Fehler bei der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse im  $^{29}\text{Si}$ -NMR größer ist, als bei der Bestimmung über das  $^1\text{H}$ -NMR.

Ausgehend von Methylsilan (Sc)-89 wird mit Ethyllithium ein sehr hohes Diastereomerenverhältnis von 94:6 erhalten. Beginnend vom Ethyldimethoxysilan (Sc)-90 wird bei der Umsetzung mit Methyllithium ein schlechteres Verhältnis von 17:83 zugunsten des anderen Diastereomers erhalten. Somit kann ebenfalls erneut eine Bildung der Monomethoxysilanen unter Stereodivergenz beobachtet werden. Es zeigt sich, wie bei der Desymmetrisierung

zuvor, dass die Stereoselektivität bei der Verwendung von Methyllithium als Nucleophil im Vergleich zu den anderen Nucleophilen schlechter ist.

Im Folgenden wurde ebenfalls die Chemoselektivität der Reaktionen betrachtet. Dazu wurden die Verhältnisse von Edukt, Produkt und 2-fach substituiertem Nebenprodukt durch die Integralwerte der GC/EI-MS-Spektren der Rohprodukte bestimmt (siehe Tabelle 4.14).

**Tabelle 4.14:** Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen mit MeLi und EtLi anhand der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse und der Verhältnisse von Edukt (Ed), Produkt (Pr) und zweifach substituiertem Nebenprodukt (2-fach).

Eintrag	Reagenz	Temperatur [°C]	Lösungs- mittel	Diastereomeren- verhältnis <i>d.r.</i>	Ed:Pr: 2-fach
1	MeLi	-80	<i>n</i> -Pentan	17:83 <sup>[c]</sup>	86:14 <sup>[b]</sup>
2	EtLi	-80	<i>n</i> -Pentan	94:6 <sup>[a]</sup>	30:58:12
3	EtLi	-80	Et <sub>2</sub> O	92:8 <sup>[c]</sup>	6:91:3

<sup>[a]</sup> Rohprodukt; <sup>[b]</sup> Edukt und Produkt liegen unter einem Signal und werden als ein Wert angegeben;

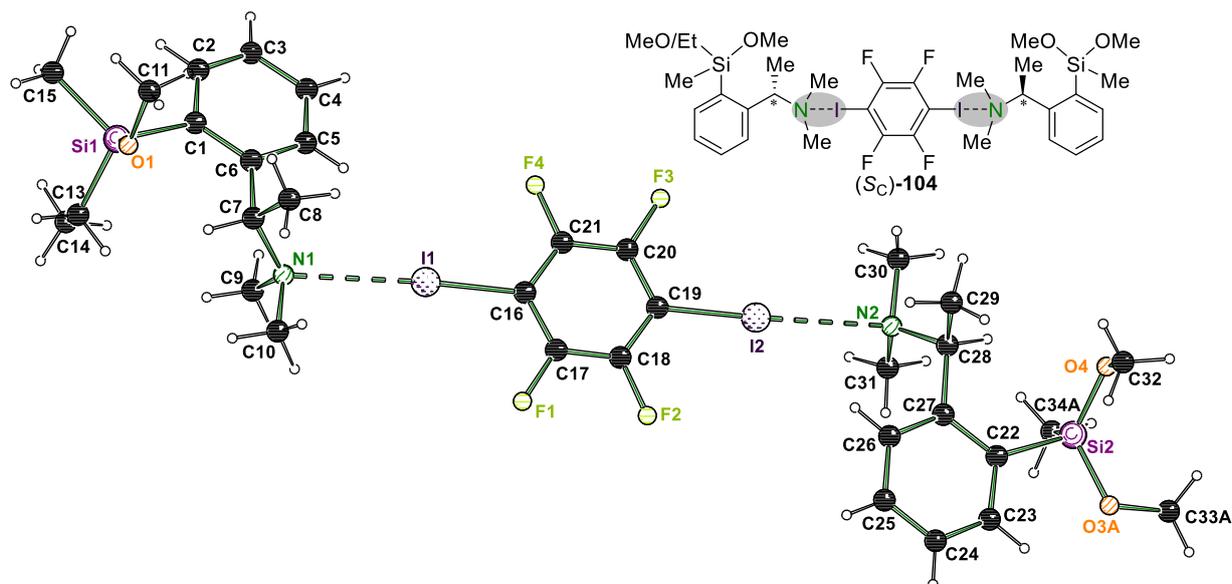
<sup>[c]</sup> Verhältnis nach Aufreinigung

Bei der Umsetzung des Ethylsilans (*S<sub>C</sub>*)-**90** mit Methyllithium kann neben der Bildung des Produktes, sowohl Edukt als auch zweifach substituiertes Nebenprodukt detektiert werden. Da sich Produkt und Edukt in ihren Massen kaum unterscheiden, besitzen sie sehr ähnliche Siedepunkte und Retentionszeiten. Aufgrund ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften war eine Abtrennung und Aufreinigung des Si-stereogenen Produktes (*S<sub>C</sub>*)-**103** nicht möglich.

Bei der komplementären Desymmetrisierung des Dimethoxysilans (*S<sub>C</sub>*)-**89** mit Ethyllithium in *n*-Pentan wurde noch zu großen Anteilen Edukt detektiert, was dafürspricht, dass die Konzentration des Lithiumalkyls für eine vollständige Umsetzung zu gering war. Dennoch konnte in *n*-Pentan die beste Stereoselektivität erzielt werden. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation konnte das Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**103** aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften der weiteren Komponenten nicht gänzlich aufgereinigt werden. Nach Kugelrohrdestillation wurde ein Diastereomerenverhältnis von 90:10 erhalten.

In Diethylether konnte für Ethyllithium eine hohe Chemoselektivität beobachtet werden, da bereits im GC/EI-MS-Chromatogramm des Rohproduktes zu großen Teilen nur das gewünschte Produkt detektiert wurde. Auch bei dieser Reaktion konnte das Produkt nach Aufreinigung nicht in Reinform isoliert werden. In Diethylether wurde mit 92:8, im Vergleich zu der Reaktion in *n*-Pentan, ein minimal schlechteres Diastereomerenverhältnis erhalten.

Erneut wurde zur Aufklärung der absoluten Konfiguration das Monomethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**103** als Halogenbrücken-Addukt (*S<sub>C</sub>*)-**104** kokristallisiert. Hier konnten in Gegenwart von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol Einkristalle in Form von farblosen Blöcken bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in *n*-Pentan isoliert werden. Die Festkörperstruktur wurde im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P2_1$  erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle Methoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**103**, welche über ein Molekül DITFB **70** miteinander verknüpft sind und ein molekulares Addukt bilden (siehe Abbildung 4.30).



**Abbildung 4.30:** Molekülstruktur im Festkörper von (*S<sub>C</sub>*)-**104**. Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Dargestellt ist Part 1 mit 42% Besetzung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.981(5), I1–C16 2.099(7), I2–N2 2.942(6), I2–C19 2.098(7), C16–I1–N1 176.5(2), C19–I2–N2 173.7(2). Abweichung der Summe der Van-der-Waals-Radien: I1–N1 19%, I2–N2 20%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.15.

Da es nicht möglich war das Produkt in Reinform zu isolieren wurde bei Kristallisationsversuchen innerhalb des Addukts das Edukt und Produkt zum Teil gemeinsam auskristallisiert. Es kommt innerhalb der Molekülstruktur zur Fehlordnung. Dargestellt ist Part 1 mit einer Besetzung von 42%, in welchem ein Molekül Monomethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**103** und ein Molekül Methyldimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**89** vorliegen. In Part 2 sind zwei Moleküle Dimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**89** über die Halogenverbindung miteinander verknüpft. Es zeigt sich eine deutliche Vergrößerung der Ellipsoiden, was sich ebenfalls in der Güte der Kristalldaten widerspiegelt. Aufgrund der Fehlordnung ist eine Aufklärung der absoluten Konfiguration am Silicium mithilfe dieser Festkörperstruktur nicht möglich.

In beiden Fällen liegen die Wechselwirkungen im Vergleich zu den vorherigen Verbindungen in typischen Bereichen. Wie zuvor wird eine Verlängerung der C–I-Bindung beobachtet und die C–I–N-Bindungswinkel liegen in für Halogenbrücken typischen Bereichen.

---

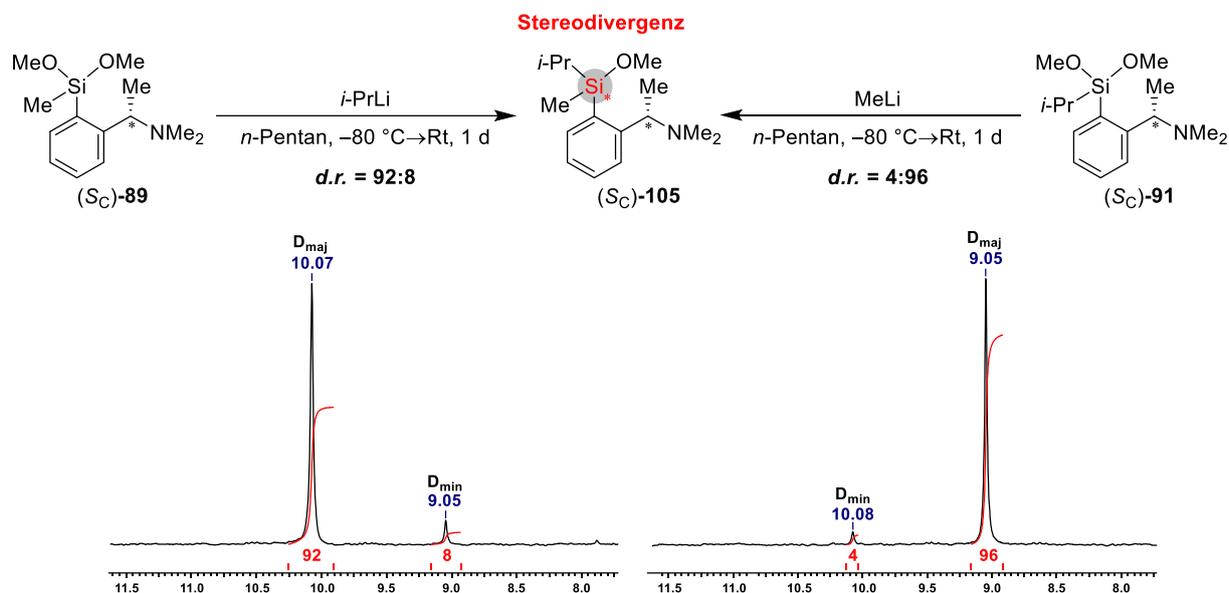
*Mit der Kombination aus Ethyl- und Methylsubstituenten am Silicium konnten sehr gute Stereoselektivitäten mit Verhältnissen bis zu 94:6 erhalten werden, aber aufgrund der schlechten Chemoselektivität und der sehr ähnlichen Eigenschaften zwischen den Edukten, Produkten und zweifach substituierten Nebenprodukten konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Aufreinigung der Monomethoxysilane und anschließende Aufklärung der absoluten Konfiguration realisiert werden.*

**Tabelle 4.15:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (Sc)-104.

Verbindung	(Sc)-104 (B2779)
Empirische Formel	58%: C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> 42%: C <sub>33</sub> H <sub>48</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	58%: 908.70 42%: 906.73
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	8.503(3)
<i>b</i> [Å]	9.614(2)
<i>c</i> [Å]	24.015(7)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	97.816(10)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1945.1(11)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.550
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.732
<i>F</i> (000)	908.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.17 × 0.097 × 0.078
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.57 bis 61.262
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Gemessene Reflexe	95116
Unabhängige Reflexe	11942 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0574, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0374]
Daten/Restraints/Parameter	11942/7/471
Goodness-of-fit von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.083
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0448, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0762
Endgültige <i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0700, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0877
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.06/-1.13
Flack-Parameter	-0.014(8)

### 4.2.2.3 Methylisopropylmethoxysilan

Im Folgenden wird die Desymmetrisierung mit *i*-Propyllithium (*i*-PrLi) und Methyllithium hinsichtlich ihrer Chemo- und Stereoselektivität untersucht. Dazu wird wieder ausgehend von dem entsprechenden Dimethoxysilan das Si-stereogene Monomethoxysilan (S<sub>C</sub>)-105 gebildet (siehe Schema 4.11).



**Schema 4.11:** Desymmetrisierung der Dimethoxysilane in *n*-Pentan mit den jeweils komplementären Nucleophilen unter Stereodivergenz. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den <sup>29</sup>Si-NMR Spektren. Die Ausbeuten der Reaktionen konnten nicht bestimmt werden.

Aufgrund fehlender basliniengetrennter Signale im <sup>1</sup>H-NMR, welche für eine Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses geeignet wären, wurden diese aus dem <sup>29</sup>Si-NMR bestimmt. Dazu wurde ausgehend von Methylmethoxysilan (S<sub>C</sub>)-89 mit *i*-Propyllithium ein Diastereomerenverhältnis von 92:8 erhalten. Für die komplementäre Reaktion ausgehend von *i*-Propyldimethoxysilan (S<sub>C</sub>)-91 mit Methyllithium konnte ein Diastereomerenverhältnis von 4:96 für das andere Diastereomer erhalten werden. Somit wurde erneut Stereodivergenz beobachtet.

In Tabelle 4.16 wurden die Diastereomerenverhältnisse und die Verhältnisse von Edukt, Produkt und Nebenprodukt bestimmt, indem die Integralwerte der GC/EI-MS-Spektren der Rohprodukte miteinander verglichen wurden.

**Tabelle 4.16:** Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen mit MeLi und *i*-PrLi anhand der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse und der Verhältnisse von Edukt (Ed), Produkt (Pr) und zweifach substituiertem Nebenprodukt (2-fach).

Eintrag	Reagenz	Temperatur [°C]	Lösungs- mittel	Diastereomeren- verhältnis <i>d.r.</i>	Ed:Pr: 2-fach
1	MeLi	-80	<i>n</i> -Pentan	4:96 <sup>[a]</sup>	7:92:1
2	<i>i</i> -PrLi	-80	<i>n</i> -Pentan	92:8 <sup>[a]</sup>	4:93:3

<sup>[a]</sup> Verhältnis nach Aufreinigung

Für die Reaktion mit Methyllithium wurde ein sehr gutes Diastereomerenverhältnis von 96:4 erhalten. Ebenfalls war die Chemoselektivität mit 92% Umsatz sehr hoch. Es konnte nur minimale Bildung von zweifach substituiertem Nebenprodukt beobachtet werden. Nach Aufreinigung wurde das Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**105** mit 75% Ausbeute, mit minimalen Spuren an Edukt, isoliert. Auch hier kam es zur selben Problematik wie zuvor: Aufgrund ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften war eine vollständige Abtrennung des Edukts und Aufreinigung des Produktes nicht möglich.

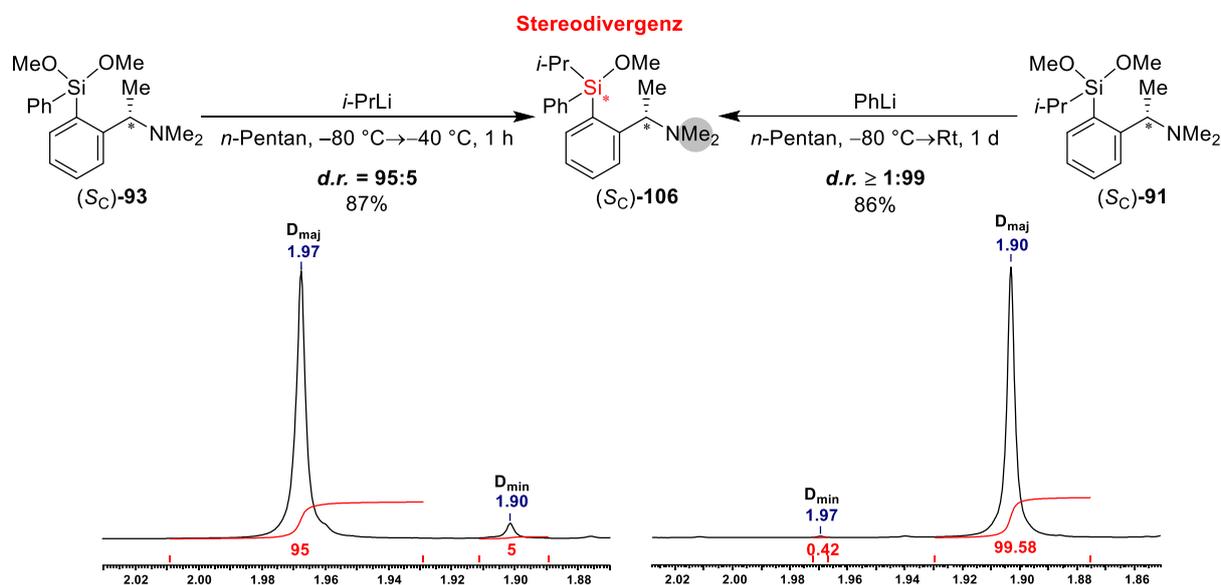
Für die umgekehrte Desymmetrisierung wurde ebenfalls ein gutes Diastereomerenverhältnis (*d.r.* = 92:8) erhalten. Es wurde ebenfalls zu kleinen Teilen zweifach substituiertes Nebenprodukt gebildet. Auch hier konnte aufgrund sehr ähnlicher Eigenschaften eine komplette Abtrennung der NebenkompONENTEN nicht erzielt werden. Es wurde eine Ausbeute von 87% mit Spuren von Edukt und zweifach substituiertem Nebenprodukt isoliert.

Es konnten zur Aufklärung der absoluten Konfiguration keine Einkristalle isoliert werden.

*Mit der Kombination aus *i*-Propyl- und Methylsubstituenten am Silicium konnten sehr gute Stereoselektivitäten mit Verhältnissen bis zu 96:4 erhalten werden. Es konnte ebenfalls eine Erhöhung der Chemoselektivität zu den zuvor untersuchten Synthesen beobachtet werden, dennoch konnten die Produktgemische aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften nicht vollkommen aufgereinigt werden. Eine anschließende Aufklärung der absoluten Konfiguration am Silicium durch Kristallisation war in diesem Fall nicht möglich.*

#### 4.2.2.4 Phenylisopropylmethoxysilan

Ausgehend von den Dimethoxysilanen (*S<sub>C</sub>*)-**91** und (*S<sub>C</sub>*)-**93** wurde eine wechselseitige diastereoselektive Synthese mit *i*-Propyllithium und Phenyllithium unter dem Gesichtspunkt der Stereo- und Chemo­selektivität durchgeführt (siehe Schema 4.12).



**Schema 4.12:** Desymmetrisierung der Dimethoxysilane in *n*-Pentan mit den jeweils komplementären Nucleophilen unter Stereodivergenz. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den Signalen der Methylgruppen am Stickstoff in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

Zur Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse wurden die basisliniengetretenen Signale der NMe<sub>2</sub>-Gruppen aus dem <sup>1</sup>H-NMR verwendet. Für die Reaktion des Phenyl­dimethoxy­silans, umgesetzt mit *i*-PrLi in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , ergab sich ein gutes Diastereomeren­verhältnis von 95:5. Das Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**106** konnte vollständig charakterisiert und mit einer Ausbeute von 87% isoliert werden. Für die wechselseitige Reaktion mit Phenyllithium konnte erneut das andere Diastereomer erhalten werden. Für diese Reaktion wurde eines der besten Diastereomeren­verhältnisse innerhalb dieser Arbeit mit  $\geq$  1:99 erhalten. Durch anschließende Reinigung über Kugelrohrdestillation konnte das Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**106** mit 86% Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Im Weiteren wurden verschiedene Variationen an Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel und Temperatur) vorgenommen, um die Chemo- und Stereoselektivität der stereoselektiven Synthese zu untersuchen. Dabei wurden die Diastereomeren­verhältnisse und die Bildung des zweifach substituierten Nebenprodukts zum Vergleich der Selektivitäten genauer betrachtet. Es wurde das Verhältnis von Edukt, Produkt und Nebenprodukt durch die Integralwerte der GC/EI-MS-Spektren des Rohproduktes bestimmt (siehe Tabelle 4.17).

**Tabelle 4.17:** Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen mit *i*-PrLi und PhLi anhand der Bestimmung Diastereomerenverhältnisse und der Verhältnisse von Edukt (Ed), Produkt (Pr) und zweifach substituiertem Nebenprodukt (2-fach).

Eintrag	Reagenz	Temperatur [°C]	Lösungs- mittel	Diastereomeren- verhältnis <i>d.r.</i>	Ed:Pr: 2-fach
1	<i>i</i> -PrLi	-80	<i>n</i> -Pentan	95:5 <sup>[b]</sup>	0:>99:0
2	PhLi	-80	<i>n</i> -Pentan	≥ 1:99 <sup>[a,b]</sup>	0:>99:0
3	PhLi	-40	<i>n</i> -Pentan	≥ 1:99 <sup>[a]</sup>	0:>99:0
4	PhLi	0	<i>n</i> -Pentan	≥ 1:99 <sup>[a]</sup>	0:>99:0
5	PhLi	20	<i>n</i> -Pentan	≥ 1:99 <sup>[a]</sup>	0:>99:0
6	PhLi	-80	Et <sub>2</sub> O	2:98 <sup>[a]</sup>	9:91:0
7	PhLi	-80	THF	22:78 <sup>[a]</sup>	0:>99:0
8	PhLi	-80	Toluol	≥ 1:99 <sup>[a]</sup>	45:28:27

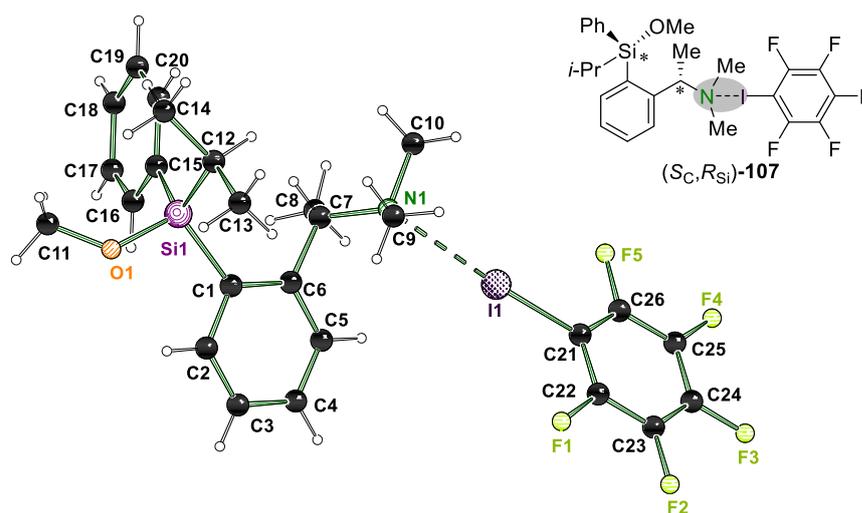
<sup>[a]</sup> Rohprodukt; <sup>[b]</sup> Verhältnis nach Aufreinigung

Die stereoselektive Desymmetrisierung von Phenyldimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**93** mit *i*-Propyllithium liefert eine sehr hohe Chemo- und Stereoselektivität, da das GC/EI-MS-Spektrum des Rohproduktes zeigt, dass selektiv nur das gewünschte Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**106** gebildet wurde.

Für die komplementäre Reaktion mit Phenyllithium wurde in *n*-Pentan bei -80 °C eine der höchsten Diastereomerenverhältnisse innerhalb dieser Arbeit erhalten. Deswegen wurde im Folgenden die Chemo- und Stereoselektivität dieser Reaktion untersucht und genauer betrachtet, welchen Einfluss verschiedene Lösungsmittel und Temperaturen auf die Stereo- und Chemo- selektivität haben. Es wurde beobachtet, dass auch bei der Variation der Temperatur (-80 °C, -40 °C, 0 °C und 20 °C) sowohl die Chemo- als auch Stereoselektivität konstant herausragend hoch sind. Es wird bei allen Temperaturen eine Diastereomerenreinheit von größer 99% erhalten. Auch in den Gaschromatogrammen kann lediglich das gewünschte Monomethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**106** detektiert werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass während der Reaktion ein sehr definierter Mechanismus durchlaufen wird. In Kapitel 4.2.4 wird ein hypothetischer Reaktionsmechanismus vorgestellt und diskutiert.

Nachdem gezeigt wurde, dass selbst bei Raumtemperatur selektiv das Monomethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**106** mit sehr hohen Diastereomerenüberschüssen gebildet wird, sollte im Weiteren der Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln auf die stereoselektive nucleophile Substitution genauer untersucht werden. Dazu wurde die Substitution von Isopropyldimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**91** mit Phenyllithium bei -80 °C in Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol durchgeführt.

Wie zuvor auch schon beobachtet wurde, hat THF als stark koordinierendes Lösungsmittel den größten Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion ( $d.r. = 22:78$ ). Dies deutet stark darauf hin, dass der Mechanismus von der Vorkoordination des Lithiumalkyls abhängig ist. Dennoch wird in THF selektiv das gewünschte Monomethoxysilan gebildet. In Diethylether wird eine marginal schlechtere Stereoselektivität mit  $d.r. = 2:98$  beobachtet, aber es wird kein vollständiger Umsatz des Eduktes verzeichnet. In Toluol kann ebenfalls ein exzellentes Diastereomerenverhältnis erzielt werden, aber die Chemoselektivität nimmt deutlich ab. Es wurden fast zu gleichen Mengen zweifach und einfach substituiertes Produkt gebildet. Im weiteren Verlauf wurde zur Aufklärung der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum das Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** ausgehend von der Synthese mit Phenyllithium über ein Halogenbrücken-Addukt ( $S_C, R_{Si}$ )-**107** auskristallisiert. In Gegenwart von Pentafluoridbenzol **69** wurden in *n*-Pentan Einkristalle in Form von farblosen Blöcken bei  $-80\text{ °C}$  erhalten, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten (siehe Abbildung 4.31).

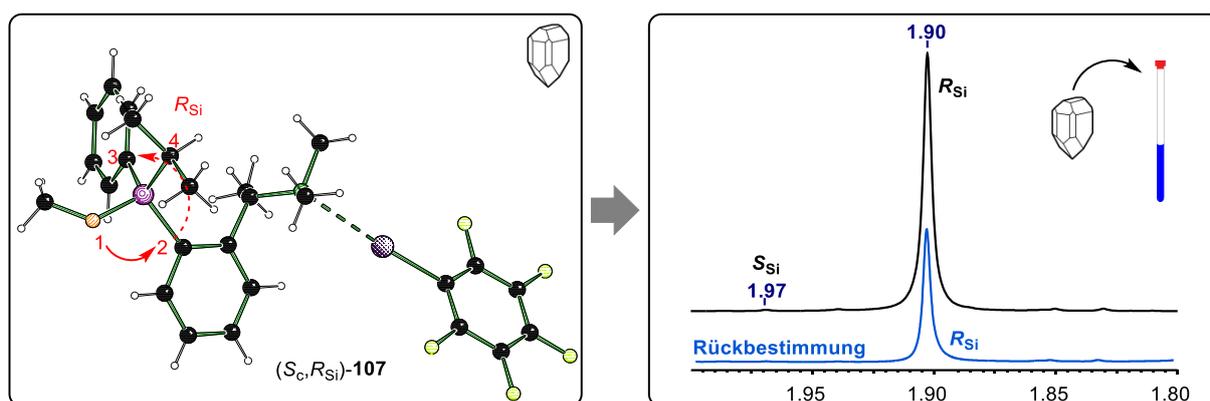


**Abbildung 4.31:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C, R_{Si}$ )-**107**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.883(3), I1–C21 2.113(3), C21–I1–N1 175.18(12). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: 22%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.18.

Die Molekülstruktur im Festkörper wurde im orthorhombischen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  erhalten. Es wurde ein molekulares Halogenbrücken-Addukt ( $S_C, R_{Si}$ )-**107** gebildet, bei welchem das Si-stereogene Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** über das Stickstoffatom eine Wechselwirkung mit dem Iodatomen ausbildet. Die Wechselwirkungsstärke liegt in ähnlichen Bereichen im Vergleich zu den zuvor erhaltenen Strukturen. Ebenfalls wird eine typische Verlängerung der C–I-Bindung beobachtet und die Bindungswinkel sind ebenfalls in zu erwartenden Bereichen. Die Geometrie um das Siliciumzentrum ist in einer typischen verzerrten tetraedrischen Geometrie und auch die Si–C/O-Bindungslängen sind in gängigen Bereichen.

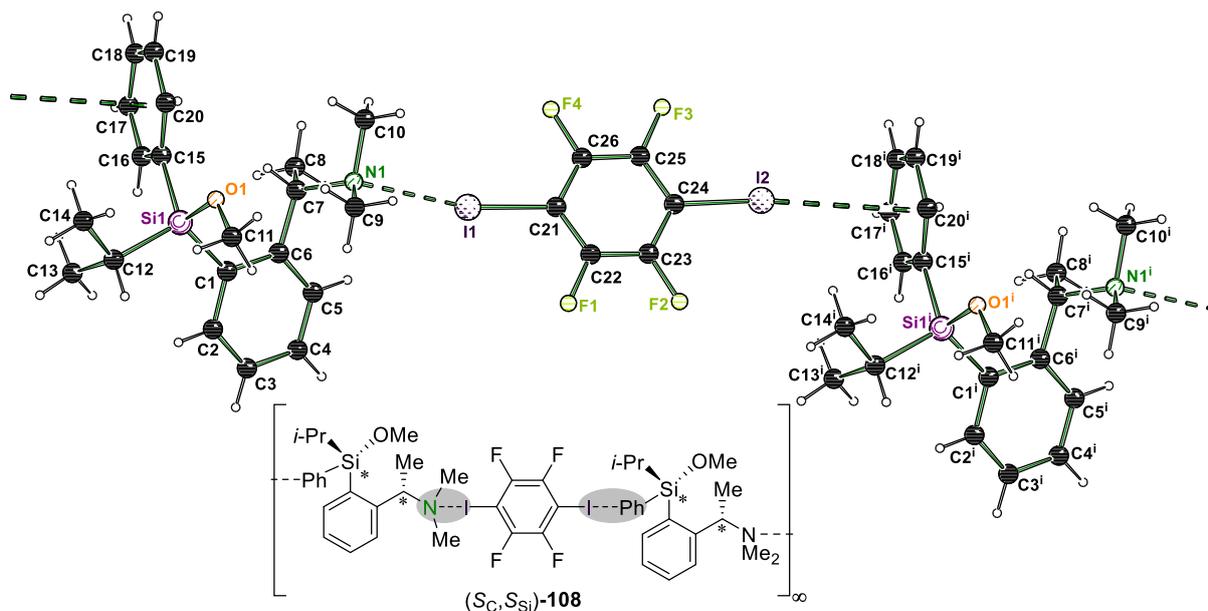
Über die Festkörperstruktur konnte mittels CIP-Priorisierung dem oben abgebildeten Molekül **107** die  $S_C, R_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden.

Zuletzt muss über eine Rückbestimmung der Kristalle sichergestellt werden, dass es sich bei den vermessenen Kristallen um das Hauptdiastereomer handelt. Die statistische Wahrscheinlichkeit, dass das Minderdiastereomer vermessen wird, ist bei den hohen Diastereomerenverhältnissen zwar relativ gering, aber es kann dennoch sein, dass aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Diastereomeren lediglich das Minderdiastereomer kristallisiert oder Kristalle von höherer Güte bildet, welche dadurch bevorzugt vermessen werden. Der große Vorteil der Halogenbrücken-Methode ist, dass die Halogenbrücken-Wechselwirkungen relativ schwach sind und die Kristalle leicht wieder in Lösung gebracht werden können. Da die Wechselwirkung meist sehr schwach ist, hat diese keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung des Monomethoxysilans ( $S_C, R_{Si}$ )-**107** im  $^1\text{H-NMR}$  und es kann nach Auflösen der Kristalle eine Rückbestimmung in Lösung erfolgen (siehe Abbildung 4.32).



**Abbildung 4.32:** Rückbestimmung der vermessenen Kristalle ( $S_C, R_{Si}$ )-**107** durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Rohproduktes nach der Synthese (schwarz) und der gelösten Kristalle (blau).

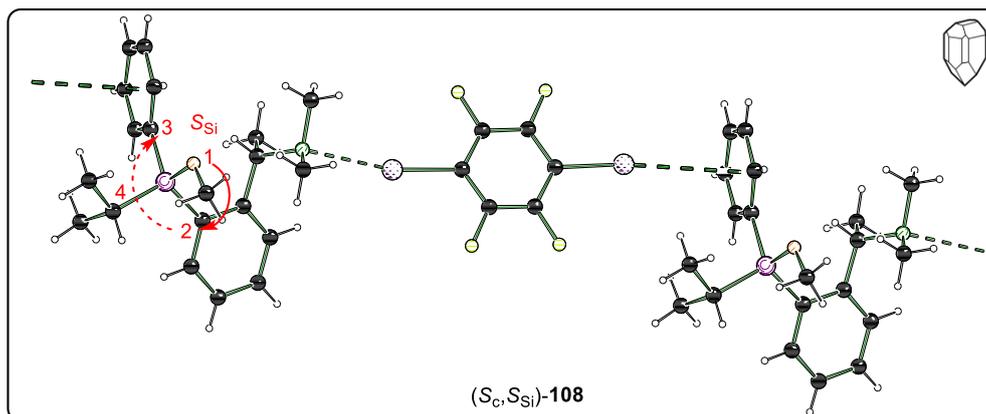
Anschließend konnte auch das Monomethoxysilan ( $S_C$ )-**106** ausgehend von der Synthese mit *i*-Propyllithium mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  als Halogenbrücken-Addukt ( $S_C, S_{Si}$ )-**108** kristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Struktur wurde im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $C_2$  in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle Monomethoxysilan ( $S_C$ )-**106** und zwei Moleküle der Halogenverbindung **70**. Die Halogenbrücke basierend auf dem 1,4-Diiodtetrafluorbenzol bildet aufgrund der zwei Iodatome ein Koordinationspolymer aus. Hierbei werden zwei Moleküle des Monomethoxysilans ( $S_C$ )-**106** über das DITFB **70** miteinander verknüpft (siehe Abbildung 4.33).



**Abbildung 4.33:** Molekülstruktur im Festkörper von (S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>)-**108**, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = 0.5+x, 1.5+y, z$ . Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.866(3), C21–I1 2.102(4), I2– $\pi$  3.384(2), C24–I2 2.074(4), C21–I1–N1 166.30(14), C24–I2– $\pi$  174.16(16). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 23%, I2– $\pi$  9%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.18.

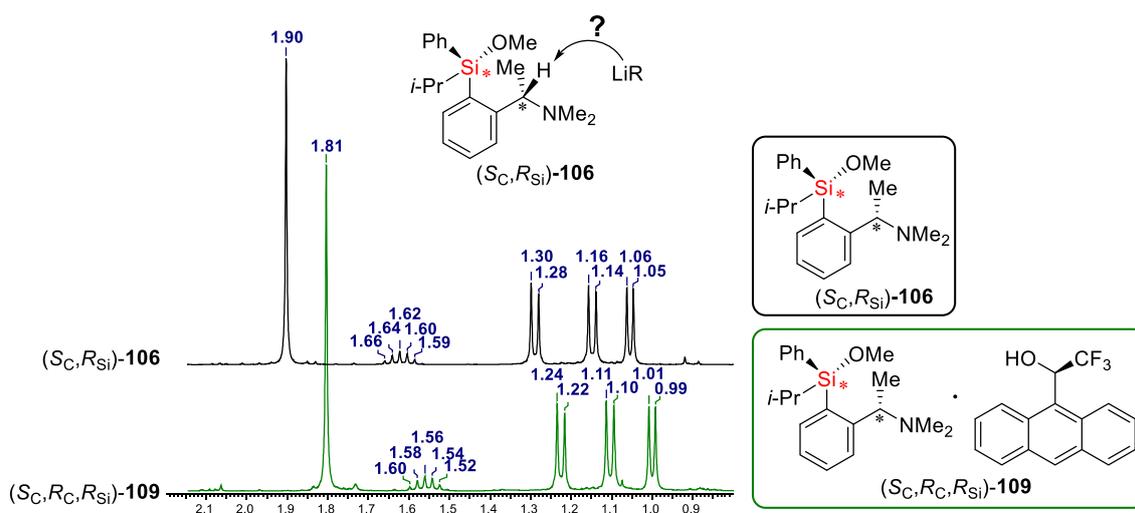
Auf der einen Seite wird eine Halogenbrücke zwischen dem I1- und N1-Atom mit einem Abstand von 2.866(3) Å ausgebildet, während das zweite Iodatome I2 eine Wechselwirkung mit dem Phenylring am Silicium mit einem Abstand von 3.384(2) Å eingeht. Die Wechselwirkungsstärken liegen in ähnlichen Bereichen im Vergleich zu den zuvor erhaltenen Strukturen. Ebenfalls wurde eine ähnliche Verlängerung der C–I-Bindung für die I–N-Kontakte beobachtet. Wie zuvor schon gezeigt werden konnte, hat die I– $\pi$ -Wechselwirkung eine kaum merkliche Verlängerung der C–I-Bindung zur Folge. Die Bindungswinkel der Wechselwirkungen sind in zu erwartenden Bereichen. Auch die Bindungslängen und -winkel am Silan entsprechen den Erwartungen.

Über die CIP-Priorisierung konnte der Molekülstruktur im Festkörper **108** die S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>-Konfiguration zugeordnet werden, was dem anderen Diastereomer entspricht und für die komplementäre stereodivergente Reaktion zu erwarten war (siehe Abbildung 4.34).



**Abbildung 4.34:** Bestimmung der absoluten Konfiguration am Silicium über die Bildung eines Halogenbrücken-Addukts  $(S_C, S_{Si})$ -108.

Zuletzt wurde überprüft, ob die Konfiguration am Kohlenstoff des Aminrückgrats beim Schritt der Desymmetrisierung durch die nucleophile Substitution einer Methoxygruppe mit Lithiumalkylen erhalten bleibt. Dazu wurde die Enantiomerenreinheit des Monomethoxysilans  $(S_C, R_{Si})$ -106 mithilfe des chiralen Shiftreagenz  $(R_C)$ -Anthrylalkohol überprüft (siehe Abbildung 4.35).



**Abbildung 4.35:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Monomethoxysilan  $(S_C, R_{Si})$ -106 (schwarz, oben) und Monomethoxysilans  $(S_C, R_{Si})$ -106 mit Zugabe von  $(R_C)$ -Anthrylalkohol (grün, unten).

Es ist bekannt das Methoxysilane basierend auf dem Amin *rac*-66 und  $(S_C)$ -66 Addukte ausbilden.<sup>[91]</sup> Bei Umsetzung des diastereomerenreinen und enantiomerenreinen Monomethoxysilans  $(S_C, R_{Si})$ -106 sollte in Gegenwart des chiralen Anthrylalkohols nur ein Addukt  $(S_C, R_C, R_{Si})$ -109 gebildet werden und somit nur ein Signalsatz erscheinen. Dies konnte durch den experimentellen Befund untermauert werden. Somit zeigt sich, dass das Wasserstoffatom in Benzylposition gegenüber den Reaktionsbedingungen der nucleophilen Substitution in Gegenwart von Lithiumalkylen inert ist.

---

Mit der Kombination aus *i*-Propyl- und Phenylsubstituenten am Monomethoxysilan ( $S_C$ )-**106** konnte ein System gefunden werden, welches sowohl eine hohe Chemoselektivität bei der nucleophilen Substitution aufweist, als auch zugunsten des einen Diastereomer hohe Stereoselektivitäten ( $d.r. = 95:5$ ) und das andere Diastereomer ausschließlich bildet ( $d.r. \geq 1:99$ ). Somit sind beide Diastereomere mit extrem guten Diastereomerenverhältnissen selektiv zugänglich. Ebenfalls liegen die isolierten Ausbeuten mit 86–87% in sehr hohen Bereichen. Wie bereits zuvor schon beobachtet wurde, können in Gegenwart von *n*-Pentan die besten Selektivitäten erzielt werden.

Daraufhin konnte durch die Halogenbrücken-Methode die Molekülstruktur im Festkörper erhalten werden und daraus die absolute Konfiguration für das Diastereomer ( $S_C, R_{Si}$ ), welches bevorzugt über die Substitution mit Phenyllithium synthetisiert wird, bestimmt werden. Aufgrund der schwachen Halogenbrücken-Wechselwirkung konnte eine simple Rückbestimmung der Kristalle im  $^1H$ -NMR erfolgen und die absolute Konfiguration somit eindeutig zugeordnet werden. Anschließend konnte ebenfalls für die wechselseitige Synthese das Hauptdiastereomer kristallisiert werden, welches auch die umgekehrte Konfiguration ( $S_C, S_{Si}$ ) trägt.

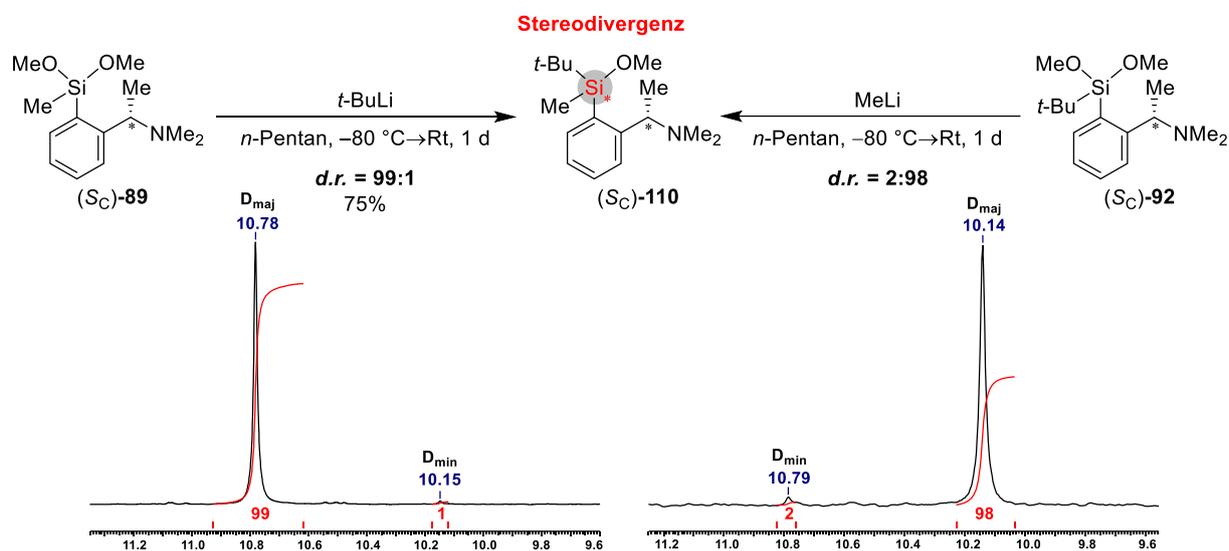
Anschließend wurde noch durch die Zugabe eines chiralen NMR-Shiftreagenz überprüft, ob die nucleophile Substitution während der Reaktion Einfluss auf die Konfiguration am Kohlenstoff des Aminrückgrats hat. Das Vorliegen eines einzelnen Signalsatzes zeigt, dass die Verbindung weiterhin enantiomerenrein vorliegt und somit das Lithiumalkyl keinen Einfluss auf die Konfiguration am stereogenen Kohlenstoffatom hat.

**Tabelle 4.18:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von  $(S_C, R_{Si})$ -**107** und  $(S_C, S_{Si})$ -**108**.

<b>Verbindung</b>	$(S_C, R_{Si})$ - <b>107</b> (B2087)	$(S_C, S_{Si})$ - <b>108</b> (B2508)
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> F <sub>5</sub> INOSi	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> NOSi
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	621.49	729.39
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>C</i> 2
<i>a</i> [Å]	7.1347(13)	18.6120(6)
<i>b</i> [Å]	13.587(2)	10.2987(3)
<i>c</i> [Å]	27.212(3)	29.2432(12)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	93.3280(10)
$\gamma$ [°]	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2638.0(7)	5595.9(3)
Formeleinheit pro Zelle	4	8
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.565	1.732
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.314	2.337
<i>F</i> (000)	1248.0	2848.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.388 × 0.184 × 0.096	0.262 × 0.176 × 0.156
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	5.904 bis 61.022	4.186 bis 63.036
	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27
Index-Breite	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-42 ≤ <i>l</i> ≤ 43
Gemessene Reflexe	34868	134727
Unabhängige Reflexe	8030 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0399, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0365]	18663 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0592, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0357]
Daten/Restraints/Parameter	8030/0/322	18663/1/643
Goodness-of-fit von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040	1.035
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0302, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0622	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0300, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0486
Endgültige <i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0357, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0653	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0372, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0516
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.680/-0.35	0.86/-0.87
Flack-Parameter	-0.011(7)	-0.018(6)

#### 4.2.2.5 Tertbutylmethoxysilan

Ausgehend von den Dimethoxysilanen (S<sub>C</sub>)-89 und (S<sub>C</sub>)-92 wurde eine wechselseitige diastereoselektive Synthese mit *t*-Butyllithium und Methyllithium unter dem Gesichtspunkt der Stereo- und Chemo­selektivität durchgeführt (siehe Schema 4.13).



**Schema 4.13:** Desymmetrisierung der Dimethoxysilane in *n*-Pentan mit den jeweils komplementären Nucleophilen unter Stereodivergenz. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren. Die Ausbeute für die rechte Reaktion konnte nicht bestimmt werden.

Aufgrund fehlender basisliniengetrennter Signale im <sup>1</sup>H-NMR, welche für eine Bestimmung des Diastereomerenverhältnisse geeignet wären, wurden diese wieder aus dem <sup>29</sup>Si-NMR bestimmt. Ausgehend von Methyl­dimethoxysilan (S<sub>C</sub>)-89 wurde mit *t*-Butyllithium ein sehr hohes Diastereomerenverhältnis von 99:1 erhalten. Für die komplementäre Reaktion ausgehend von *t*-Butyldimethoxysilan (S<sub>C</sub>)-92 mit Methyllithium konnte ebenfalls ein sehr gutes Diastereomerenverhältnis von 2:98 für das andere Diastereomer erhalten werden. Somit verläuft die diastereoselektive Synthese ebenfalls unter Stereodivergenz.

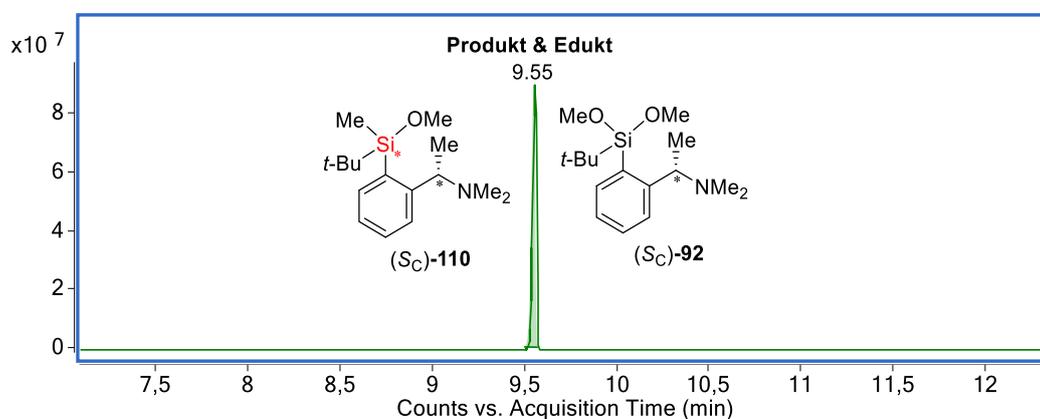
In Tabelle 4.19 wurden die Diastereomerenverhältnisse und die Verhältnisse von Edukt, Produkt und Nebenprodukt, bestimmt durch die Integralwerte der GC/EI-MS-Spektren der Rohprodukte, miteinander verglichen.

**Tabelle 4.19:** Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen mit MeLi und *t*-BuLi anhand der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse und der Verhältnisse von Edukt (Ed), Produkt (Pr) und zweifach substituiertem Nebenprodukt (2-fach).

Eintrag	Reagenz	Temperatur [°C]	Lösungs- mittel	Diastereomeren- verhältnis <i>d.r.</i>	Ed:Pr: 2-fach
1	MeLi	-80	<i>n</i> -Pentan	2:98 <sup>[a]</sup>	26:74:0 <sup>[b]</sup>
2	<i>t</i> -BuLi	-80	<i>n</i> -Pentan	99:1 <sup>[a]</sup>	0:>99:0

<sup>[a]</sup> Rohprodukt, <sup>[b]</sup> Bestimmt aus dem <sup>1</sup>H-NMR

Aus den GC/EI-MS-Spektren der stereoselektiven Desymmetrisierung von Dimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**92** mit Methyllithium konnte kein Verhältnis zwischen Produkt und Edukt bestimmt werden, da beide Verbindungen die gleiche Retentionszeit besitzen (siehe Abbildung 4.36). Innerhalb der zugehörigen Zerfallsspektren des Signals konnte beobachtet werden, dass sowohl Produkt als auch Edukt unter demselben Signal liegen. Aus dem Rohprodukt-NMR konnte dann über den Vergleich der Integrale, dass Verhältnis zwischen Edukt und Produkt mit 26% zu 74% bestimmt werden. Wie zuvor schon festgestellt wurde, unterscheiden sich Produkt und Edukt bei der Substitution mit Methyllithium kaum in ihren Massen und besitzen daher sehr ähnliche Siedepunkte und Retentionszeiten. Aufgrund ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften war eine Abtrennung und Aufreinigung des Produktes nicht möglich.

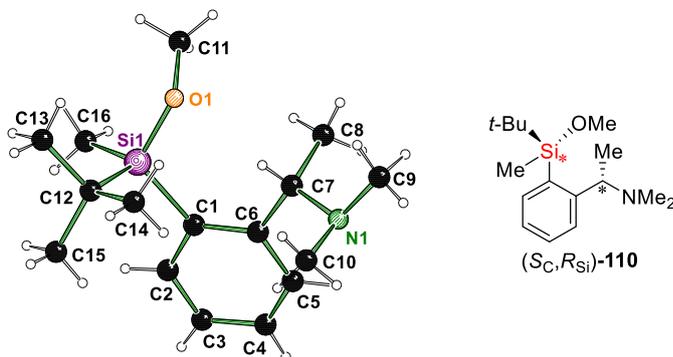


**Abbildung 4.36:** Ausschnitt aus dem GC/EI-MS-Chromatogramm des Rohprodukts der Desymmetrisierung mit Methyllithium.

Für die komplementäre Reaktion mit *t*-Butyllithium konnte eine sehr hohe Chemoselektivität beobachtet werden. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 75% isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Im weiteren Verlauf sollte zur Aufklärung der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum das Monomethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**110** über eine Halogenbrücke auskristallisiert werden. Es konnten jedoch nur Einkristalle des reinen Monomethoxysilans (*S<sub>C</sub>,R<sub>Si</sub>*)-**110** ausgehend aus der Synthese mit *t*-BuLi, ohne die Bildung eines Halogenbrücken-Addukts in Form von

farblosen Blöcken bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  im orthorhombischen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  isoliert werden (siehe Abbildung 4.37).

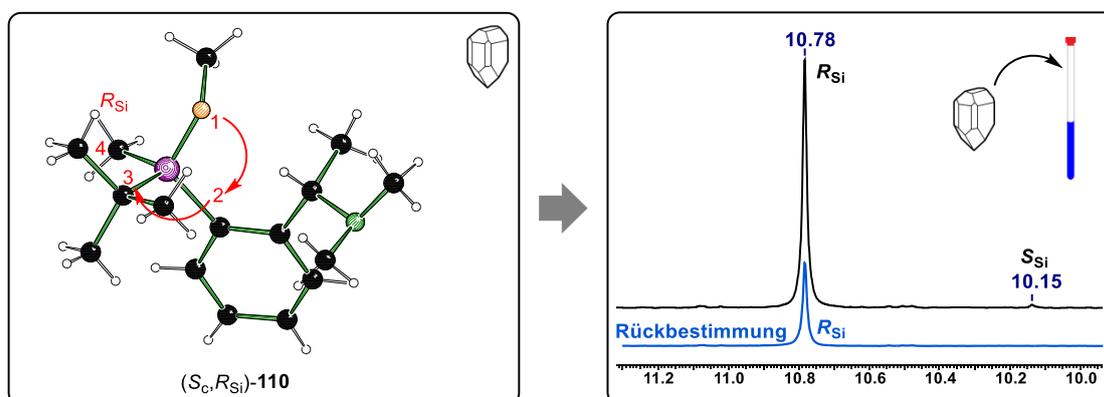


**Abbildung 4.37:** Molekülstruktur im Festkörper von  $(S_C, R_{Si})$ -**110**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6505(4), Si1–C1 1.8904(4), Si1–C12 1.8908(5), Si1–C16 1.8702(6), O1–Si1–C1 112.18(2), O1–Si1–C12 105.80(2), O1–Si1–C16 108.81(3), C1–Si1–C12 110.50(2), C1–Si1–C16 108.29(2), C12–Si1–C16 111.28(3). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.20.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül des gewünschten Monomethoxysilans  $(S_C, R_{Si})$ -**110**. Die Bindungslängen und -winkel der oben abgebildeten Molekülstruktur im Festkörper befinden sich in typischen Größenordnungen. Diese Verbindung ist das erste Beispiel innerhalb dieser Arbeit, bei der die Kristalle in Gegenwart einer Halogenverbindung nicht unter Ausbildung einer Halogenbrücke kristallisieren.

Über die Festkörperstruktur konnte dem oben abgebildeten Molekül **110** mittels CIP-Priorisierung die  $S_C, R_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden.

Im Weiteren wurden mehrere Kristalle der gleichen Konfiguration gesammelt und durch  $^1\text{H-NMR}$  vermessen. Zuletzt wurde über einen Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Kristalle mit dem NMR der Synthese sichergestellt, dass es sich bei den vermessenen Kristallen um das Hauptdiastereomer handelt.



**Abbildung 4.38:** Rückbestimmung der vermessenen Kristalle durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Rohproduktes nach der Synthese (schwarz) und der gelösten Kristalle (blau).

*Die Kombination von Methyl- und t-Butylsubstituenten zeigen bei der wechselseitigen diastereoselektiven Synthese sehr hohe Diastereomerenverhältnisse von 2:98 und 99:1. Die Chemoselektivität ist für die Reaktionen mit t-BuLi sehr hoch (75% isolierte Ausbeute), wohingegen bei der Substitution mit Methyllithium noch 26% m/m Edukt beobachtet wurde, welches aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften zum Produkt nicht abgetrennt werden konnte.*

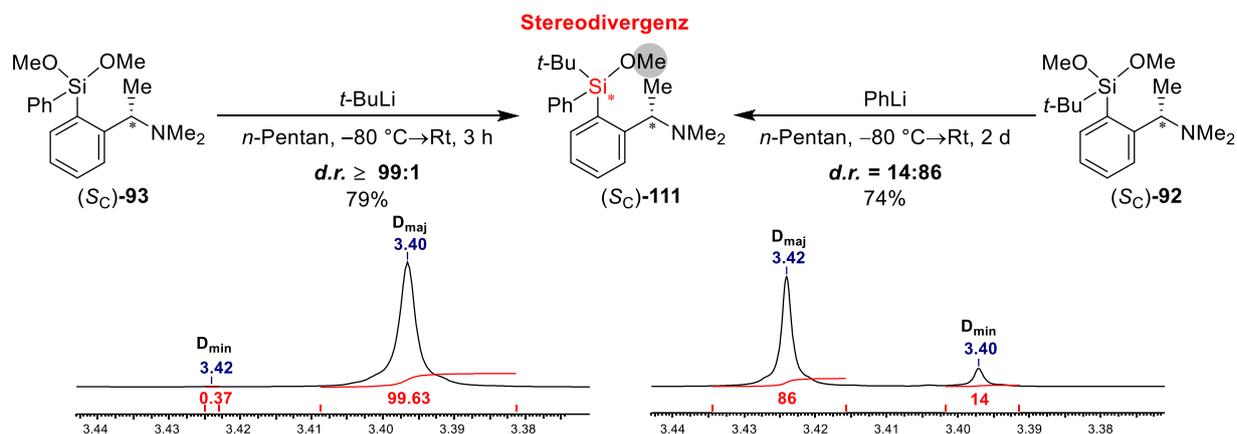
*Durch die Molekülstruktur im Festkörper des Monomethoxysilans konnte aus der Synthese mit t-Butyllithium dem Hauptdiastereomer die absolute Konfiguration ( $S_C, R_{Si}$ ) zugeordnet werden.*

**Tabelle 4.20:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S<sub>C</sub>,R<sub>Si</sub>)-110.

<b>Verbindung</b>	<b>(S<sub>C</sub>,R<sub>Si</sub>)-110 (B2827)</b>
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> NOSi
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	279.49
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	8.5087(2)
<i>b</i> [Å]	11.7958(4)
<i>c</i> [Å]	17.1871(6)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1725.02(9)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.076
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.131
<i>F</i> (000)	616.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.348 × 0.604 × 0.476
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.188 bis 101.24
Index-Breite	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Gemessene Reflexe	525662
Unabhängige Reflexe	18596 [R <sub>int</sub> = 0.0499, R <sub>sigma</sub> = 0.0148]
Daten/Restraints/Parameter	18596/0/288
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.033
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0284, wR <sub>2</sub> = 0.0774
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0339, wR <sub>2</sub> = 0.0810
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.46/-0.18
Flack-Parameter	-0.017(8)

## 4.2.2.6 Tertbutylphenylmethoxysilan

Ausgehend von den Dimethoxysilanen (*S<sub>C</sub>*)-**92** und (*S<sub>C</sub>*)-**93** wurde eine wechselseitige diastereoselektive Synthese mit *t*-Butyllithium und Phenyllithium unter dem Gesichtspunkt der Stereo- und Chemo­selektivität durchgeführt (siehe Schema 4.14). Die Reaktion wurde in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.



**Schema 4.14:** Desymmetrisierung der Dimethoxysilane in *n*-Pentan mit den jeweils komplementären Nucleophilen unter Stereodivergenz. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den Signalen der Methoxygruppen am Silicium in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

Zur Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse wurden die basisliniengetrenten Signale der Methoxygruppen aus dem  $^1\text{H}$ -NMR verwendet. Für die Reaktion des Phenyldimethoxysilans, umgesetzt mit *t*-BuLi in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ergab sich ein Diastereomerenverhältnis von größer 99:1. Das Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**111** konnte vollständig charakterisiert und mit einer Ausbeute von 79% isoliert werden. Für die wechselseitige Reaktion mit Phenyllithium konnte erneut das andere Diastereomer als Hauptisomer erhalten werden, weshalb erneut eine stereodivergente Desymmetrisierung beobachtet wird. Für diese Reaktion konnte ein Diastereomerenverhältnis von 14:86 erhalten werden. Durch anschließende Reinigung über Kugelrohrdestillation konnte das Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**111** mit 74% Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Im weiteren Verlauf wurde ebenfalls die Chemoselektivität der Reaktionen betrachtet. Dazu wurden die Verhältnisse von Edukt, Produkt und 2-fach substituiertem Nebenprodukt durch die Integralwerte der Rohprodukte der GC/EI-MS-Spektren bestimmt (siehe Tabelle 4.21).

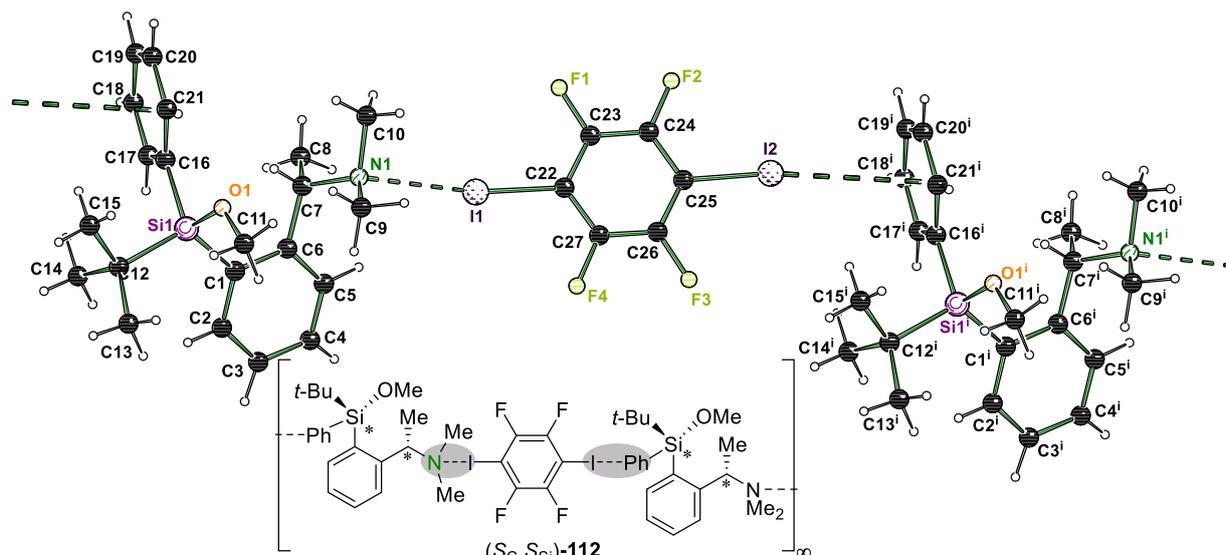
**Tabelle 4.21:** Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen mit *t*-BuLi und PhLi anhand der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse und der Verhältnisse von Edukt (Ed), Produkt (Pr) und zweifach substituiertem Nebenprodukt (2-fach).

Eintrag	Reagenz	Temperatur [°C]	Lösungs- mittel	Diastereomeren- verhältnis <i>d.r.</i>	Ed:Pr: 2-fach
1	<i>t</i> -BuLi	-80	<i>n</i> -Pentan	≥ 99:1 <sup>[a]</sup>	0:>99:0
2	PhLi	-80	<i>n</i> -Pentan	14:86 <sup>[a]</sup>	0:>99:0

<sup>[a]</sup> Rohprodukt

Es konnte für beide Desymmetrisierungen eine sehr hohe Chemoselektivität beobachtet werden, bei der ausschließlich das gewünschte Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**111** gebildet wurde. Die Ausbeuten sind mit 74%–79% in guten Bereichen. Die Diastereomerenverhältnisse haben sich durch Aufreinigung der Produkte über Kugelrohrdestillation nicht verändert.

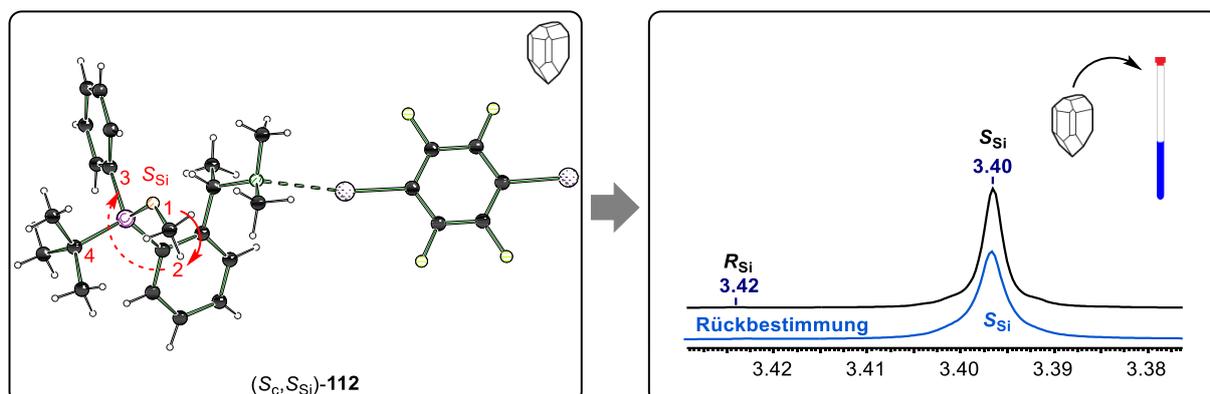
Das Monomethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**93** ausgehend von der Synthese mit *t*-Butyllithium konnte mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol in *n*-Pentan bei -30 °C als Halogenbrücken-Addukt (*S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>*)-**112** kristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Struktur wurde im triklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe *P1* in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle Monomethoxysilan (*S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>*)-**111** und zwei Moleküle der Halogenverbindung **70**. Die Halogenbrücke basierend auf dem 1,4-Diiodtetrafluorbenzol bildet aufgrund der zwei Iodatome ein Koordinationspolymer aus. Hierbei werden zwei Moleküle des Monomethoxysilans (*S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>*)-**111** über das DITFB **70** miteinander verknüpft (siehe Abbildung 4.39).



**Abbildung 4.39:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C, S_{Si}$ )-112, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = 2+x, -1+y, z$ . Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.8906(8), C22–I1 2.0964(11), I2– $\pi$  3.3909(8), C25–I2 2.0746(22), C22–I1–N1 166.06(4), C25–I2– $\pi$  171.76(5). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 22%, I2– $\pi$  11%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.22.

Auf der einen Seite wird eine Halogenbrücke zwischen dem I1- und N1-Atom mit einem Abstand von 2.8906(8) Å ausgebildet, während das zweite Iodatom I2 eine Wechselwirkung mit dem Phenylring am Silicium mit einem Abstand von 3.3909(8) Å eingeht. Die Wechselwirkungsstärken liegen im Vergleich zu den zuvor erhaltenen Strukturen in ähnlichen Bereichen. Ebenfalls wurde eine vergleichbare Verlängerung der C–I-Bindung für die I–N-Kontakte beobachtet. Wie zuvor auch schon gezeigt werden konnte, hat die I– $\pi$ -Wechselwirkung eine kaum merkbare Verlängerung der C–I-Bindung zur Folge. Die Bindungswinkel der Wechselwirkungen sind in zu erwartenden Bereichen. Auch die Bindungslängen und -winkel am Silan entsprechen den Erwartungen. Für dieses Halogenbrücke-Addukt ( $S_C, S_{Si}$ )-112 konnten qualitativ hochwertige Datensätze aufgenommen werden, welche für Elektronendichtestudien über *Multipole Model* nutzbar sind.

Über die Festkörperstruktur ( $S_C, S_{Si}$ )-**112** konnte dem oben abgebildeten Molekül mittels CIP-Priorisierung die  $S_C, S_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.40).



**Abbildung 4.40:** Rückbestimmung der vermessenen Kristalle durch Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Rohproduktes nach der Synthese (schwarz) und der gelösten Kristalle (blau).

Im Weiteren wurden mehrere Kristalle der gleichen Konfiguration gesammelt und durch  $^1\text{H}$ -NMR vermessen. Zuletzt wurde über einen Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektums der Kristalle mit dem NMR der Synthese sichergestellt, dass es sich bei den vermessenen Kristallen um das Hauptdiastereomer handelt.

*Mit der Kombination aus  $t$ -Butyl- und Phenylsubstituenten am Monomethoxysilan konnte ein System gefunden werden, welches sowohl eine hohe Chemoselektivität bei der nucleophilen Substitution aufweist, als auch zugunsten des einen ( $S_C, R_{Si}$ )-Diastereomer akzeptable Stereoselektivitäten ( $d.r. = 14:86$ ) und das andere ( $S_C, S_{Si}$ )-Diastereomer selektiv bildet ( $d.r. \geq 99:1$ ).*

*Durch die Halogenbrücken-Methode konnte die Molekülstruktur im Festkörper erhalten werden und daraus die absolute Konfiguration für das Diastereomer ( $S_C, S_{Si}$ ), welches bevorzugt über die Substitution mit  $t$ -Butyllithium synthetisiert wird, bestimmt werden. Aufgrund der schwachen Halogenbrücken-Wechselwirkung konnte eine simple Rückbestimmung der Kristalle im  $^1\text{H}$ -NMR erfolgen und die absolute Konfiguration somit eindeutig zugeordnet werden.*

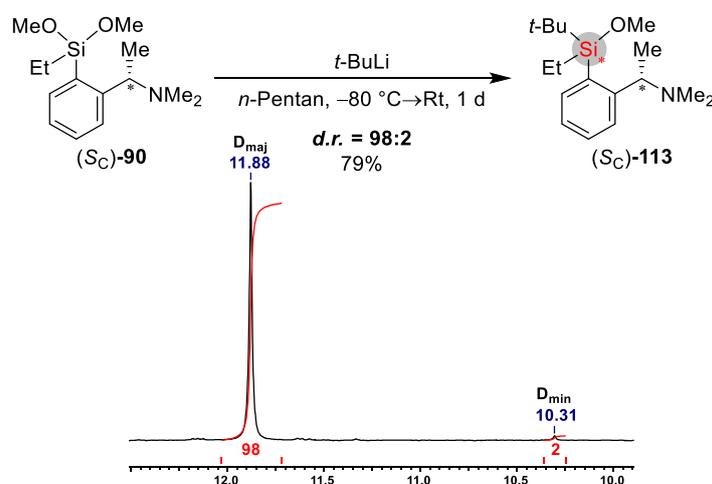
**Tabelle 4.22:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>)-112.

<b>Verbindung</b>	<b>(S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>)-112 (B3115)</b>
Empirische Formel	C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> NOSi
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	743.42
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	10.2861(3)
<i>b</i> [Å]	10.5144(4)
<i>c</i> [Å]	15.0530(5)
$\alpha$ [°]	85.7780(10)
$\beta$ [°]	83.7980(10)
$\gamma$ [°]	62.2220(10)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1431.47(8)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.725
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.285
<i>F</i> (000)	728.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.263 x 0.224 x 0.138
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\theta$ [°]	4.38 bis 121.504
Index-Breite	-25 $\leq h \leq$ 25 -25 $\leq k \leq$ 25 -36 $\leq l \leq$ 36
Gemessene Reflexe	2874453
Unabhängige Reflexe	86560 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0443, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0092]
Daten/Restraints/Parameter	86560/3/897
Goodness-of-fit von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.057
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> $\geq 2\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0258, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0700
Endgültige <i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0293, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0750
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	3.01/-2.46
Flack-Parameter	-0.008(4)

#### 4.2.2.7 Substratinduzierte stereoselektive Synthese mit weiteren Substituenten und Nucleophilen

Im Folgenden werden noch einige weitere Beispiele für die Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen mit Lithiumreagenzien aufgeführt, bei denen jedoch nicht beide wechselseitigen Reaktionen durchgeführt worden sind. Daher kann keine mögliche Stereodivergenz untersucht werden. Die sechs bereits vorgestellten Beispiele der Kapitel 4.2.2.1–4.2.2.6 lassen eine potentiell stereodivergente Reaktionsführung vermuten.

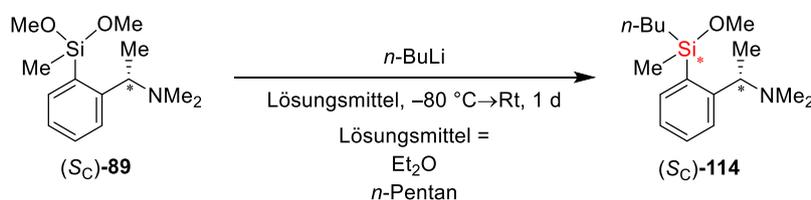
Als erstes wurde die Desymmetrisierung von Ethyldimethoxysilan ( $S_C$ )-**90** mit  $t$ -Buli in  $n$ -Pentan genauer betrachtet (siehe Schema 4.15).



**Schema 4.15:** Desymmetrisierung des Dimethoxysilans ( $S_C$ )-**90** mit  $t$ -BuLi in  $n$ -Pentan. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum.

Erneut wurde das Diastereomerenverhältnis aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR bestimmt, da geeignete Signale im  $^1\text{H}$ -NMR fehlen. Dies zeigt, dass ausgehend von Ethyldimethoxysilan ( $S_C$ )-**90** mit  $t$ -Butyllithium ein sehr gutes Diastereomerenverhältnis von 98:2 erhalten wurde. Im GC/EI-MS-Spektrum der Reaktion wird nur das gewünschte Produkt detektiert, was ebenfalls für die hohe Chemoselektivität der Reaktion spricht (siehe Tabelle 4.23, Eintrag 1). Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 79% isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Im Weiteren wurden zwei nucleophile Substitutionen mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) als Nucleophil, ausgehend von Methyl- (*S<sub>C</sub>*)-**89** und Phenyltrimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**93** durchgeführt. Es wurde zuerst Methyltrimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**89** mit *n*-BuLi über eine nucleophile Substitution umgesetzt (siehe Schema 4.16). Die Reaktion wurde in Diethylether und *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.



**Schema 4.16:** Desymmetrisierung des Dimethoxysilans (*S<sub>C</sub>*)-**89** mit *n*-BuLi in *n*-Pentan und Diethylether.

Aus den GC/EI-MS-Spektren der Rohprodukte kann ein ungefähres Verhältnis von Edukt, Produkt und Nebenprodukt durch die Integralwerte bestimmt werden. Die Verhältnisse sind in Tabelle 4.23 aufgeführt.

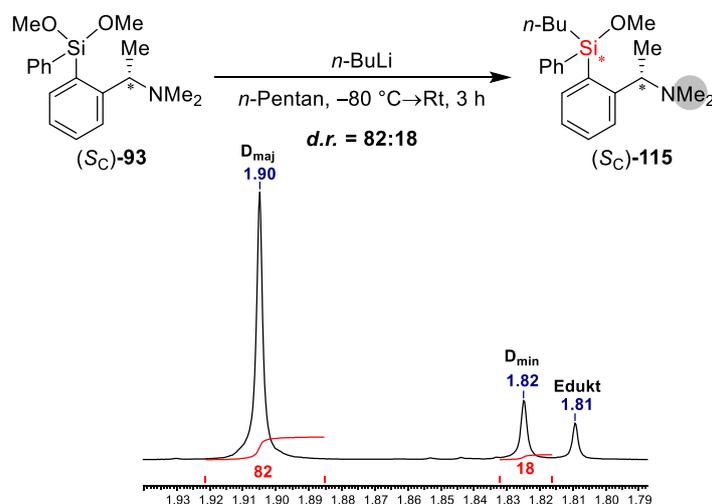
**Tabelle 4.23:** Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen mit verschiedenen Nucleophilen anhand der Diastereomerenverhältnisse und der Verhältnisse von Edukt (Ed), Produkt (Pr) und zweifach substituiertem Nebenprodukt (2-fach).

Eintrag	Substituent	Reagenz	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Lösungsmittel	Diastereomeren-verhältnis <i>d.r.</i>	Ed:Pr:2-fach
1	Et	<i>t</i> -BuLi	$-80$	<i>n</i> -Pentan	98:2 <sup>[a]</sup>	0:>99:0
2	Me	<i>n</i> -BuLi	$-80$	Et <sub>2</sub> O	–	12:38:50
3	Me	<i>n</i> -BuLi	$-80$	<i>n</i> -Pentan	–	0:91:9
4	Ph	<i>n</i> -BuLi	$-80$	<i>n</i> -Pentan	82:18 <sup>[a]</sup>	9:91:0 <sup>[b]</sup>
5	Cy	MeLi	$-80$	<i>n</i> -Pentan	96:4 <sup>[c]</sup>	0:>99:0
6	Cy	PhLi	$-80$	<i>n</i> -Pentan	> 99:1 <sup>[c]</sup>	0:>99:0

<sup>[a]</sup> Rohprodukt; <sup>[b]</sup> Bestimmt aus dem <sup>1</sup>H-NMR; <sup>[c]</sup> Verhältnis nach Aufreinigung

Sowohl in Diethylether, als auch in *n*-Pentan wurde die Bildung von zweifach substituiertem Nebenprodukt beobachtet. Wobei in Diethylether im Vergleich zum unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan deutlich mehr zweifach substituiertes Nebenprodukt gebildet wurde. Aufgrund einer nicht eindeutigen Signalzuordnung war eine Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses nicht möglich.

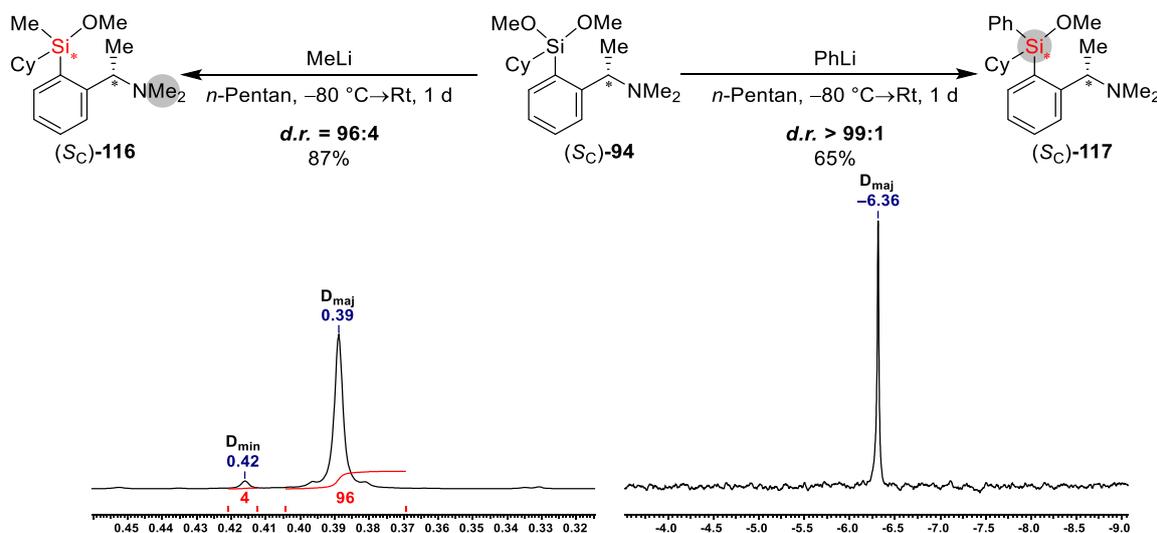
Daraufhin wurde die Desymmetrisierung mit *n*-BuLi ausgehend von Phenylmethoxydimethylsilan (*S<sub>C</sub>*)-**93** durchgeführt (siehe Schema 4.17).



**Schema 4.17:** Desymmetrisierung des Dimethoxysilans (*S<sub>C</sub>*)-**93** mit *n*-BuLi in *n*-Pentan. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den Signalen der Methylgruppen am Stickstoff in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

Mithilfe des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnte anhand des Signals der Methylgruppe am Stickstoff das Diastereomerenverhältnis von 82:18 bestimmt werden. Dies stellt eines der niedrigeren Stereoselektivitäten im Rahmen dieser Arbeit dar. Anhand des GC/EI-MS-Spektrums konnten noch Rückstände an Dimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**93** beobachtet werden. Aus dem Rohprodukt-NMR konnte über den Vergleich der Integrale das Verhältnis zwischen Edukt und Produkt mit 9 zu 91 bestimmt werden.

Zuletzt erfolgte ausgehend vom Cyclohexyldimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**94** die diastereoselektive Umsetzung mit Methyl- und Phenyllithium (siehe Schema 4.18).



**Schema 4.18:** Desymmetrisierung der Cyclohexyldimethoxysilans in *n*-Pentan mit MeLi und PhLi. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den Signalen der Methylgruppen am Stickstoff in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (linke Reaktion) und dem <sup>29</sup>Si-NMR Spektrum (rechte Reaktion).

Für die Synthese mit Methylolithium konnte ein Diastereomerenverhältnis von 96:4 erhalten werden und für die Umsetzung mit Phenyllithium ein exzellentes Verhältnis von größer 99:1 zugunsten des Hauptdiastereomers. Bei Betrachtung der Chemo- und Stereoselektivität (Tabelle 4.23, Eintrag 5 und 6) wird lediglich die Bildung des gewünschten Monomethoxysilans als Hauptprodukt beobachtet. Nach anschließender Aufreinigung konnte das Methylsilan (*S<sub>C</sub>*)-**116** mit einer Ausbeute von 87% und das Phenylsilan (*S<sub>C</sub>*)-**117** mit 65% isoliert werden. Eine Kristallisation und anschließende Aufklärung der absoluten Konfigurationen war mit den synthetisierten Monomethoxysilanen aus diesem Kapitel nicht möglich.

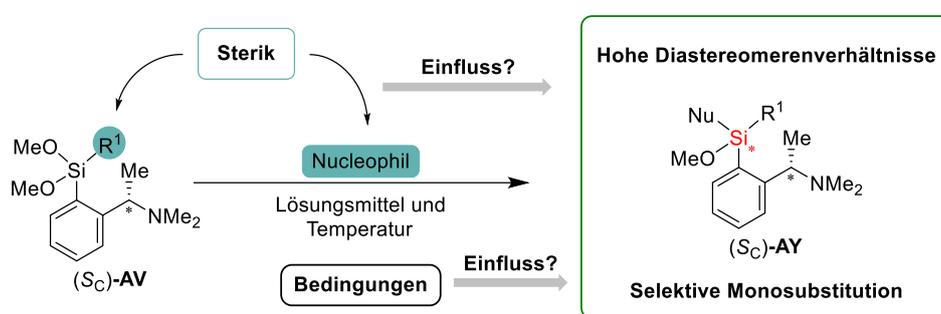
Wie zuvor zeigt sich für die Umsetzung des Ethyldimethoxysilans mit *t*-Butyllithium ein sehr hohes Diastereomerenverhältnis von 98:2. Die Chemo- und Stereoselektivität ist für diese Reaktionen ebenfalls sehr hoch (79% isolierte Ausbeute).

Insgesamt zeigt sich, dass *n*-BuLi als Nucleophil nicht besonders geeignet ist, da sowohl die Chemo- als auch Stereoselektivität im Vergleich zum *t*-BuLi deutlich schlechter sind.

Zuletzt zeigte das Dimethoxysilan mit einem Cyclohexylsubstituenten bei der Umsetzung mit MeLi und PhLi sehr gute Stereoselektivitäten bis größer 99:1. Auch die Chemo- und Stereoselektivität der beiden Reaktionen zeigte vollständigen Umsatz zum gewünschten Produkt.

### 4.2.3 Einfluss des sterischen Anspruchs der Reaktionspartner auf den Syntheserfolg

Nach Darstellung der Monomethoxysilane wird im Folgenden der Einfluss des sterischen Anspruchs von Nucleophil und Substituent am Silicium auf die diastereoselektiven Synthesen untersucht (siehe Schema 4.19). Dabei wird einerseits die Stereoselektivitäten zugunsten des Hauptisomers, als auch die Chemo- und Stereoselektivität zum gewünschten Monomethoxysilan ( $S_C$ )-**AY** anhand der Quantifizierung des sterischen Anspruchs zusammenfassend betrachtet. Anschließend werden daraus Reaktionsbedingungen für dieses System abgeleitet, um möglichst effektiv und selektiv Si-stereogene Monomethoxysilane ( $S_C$ )-**AY** mit hohen Diastereomerenverhältnissen zu erzeugen.



**Schema 4.19:** Einfluss des sterischen Anspruchs auf die diastereoselektive Synthese von Monomethoxysilanen ( $S_C$ )-**AY** und Erarbeitung von Reaktionsbedingungen zur selektiven Syntheseführung.

Um einen Zusammenhang zwischen dem Raumanpruch der Substituenten und Nucleophile auf die Chemo- und Stereoselektivität der Reaktion herstellen zu können, wird zunächst eine Möglichkeit zur Quantifizierung des sterischen Anspruchs dieser Gruppen benötigt. Der sterische Anspruch eines Substituenten kann vereinfacht anhand des WINSTEIN-HOLNESS A-Werts angegeben werden. Dieser Wert gibt an, wie sehr ein Substituent die äquatoriale im Vergleich zur axialen Position in einem monosubstituierten Cyclohexan bevorzugt. Es ist bekannt, dass große Substituenten an einem Cyclohexan präferiert die äquatoriale Position einnehmen, da hier keine abstoßenden 1,3-diaxialen Wechselwirkungen auftreten. Der A-Wert wird über die Differenz der GIBBS-Energien beider Konformere in kJ/mol angegeben. Ein positiver Wert gibt die Bevorzugung der äquatorialen Position an. Das heißt, der Raumanpruch einer Gruppe ist umso größer, je höher ihr A-Wert ist.<sup>[136–138]</sup>

In Abbildung 4.41 sind die A-Werte der für diese Arbeit relevanten Substituenten am Silicium und den Nucleophilen nach steigenden sterischen Anspruch aufgeführt.<sup>[136–138]</sup>

MeO-	Me-	Et-	<i>n</i> -Bu-	<i>i</i> -Pr-	Cy-	Ph-	<i>t</i> -Bu-
0.6	1.7	1.8	–*	2.2	2.2	2.8	4.9



**Abbildung 4.41:** Angabe der A-Werte der für diese Arbeit relevanten Substituenten am Silicium und der Nucleophile.<sup>[136–138]</sup> (\*) Für den *n*-Butylsubstituenten konnte kein Wert in der Literatur gefunden werden, weshalb er nach Plausibilitätsüberlegungen zwischen dem Ethyl- und *i*-Propylsubstituenten eingeordnet wurde.

Für den *n*-Butylsubstituenten konnte kein Wert in der Literatur gefunden werden, weshalb er nach Plausibilitätsüberlegungen zwischen dem Ethyl- und *i*-Propylsubstituenten eingeordnet wurde.

Als nächstes wurden für alle durchgeführten Reaktionen, mit den verschiedenen Kombinationen aus Substituenten ( $R^1$ ) und Nucleophil (Nu), die Stereo- und Chemoselektivitäten in einer Tabelle zusammengefasst. Da manche Reaktionen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mehrfach durchgeführt wurden, wurden hier nur die Reaktionen mit den besten Selektivitäten berücksichtigt. Zuvor konnte schon beobachtet werden, dass bei tiefen Temperaturen und in unpolaren Lösungsmitteln weniger Disubstitutionen auftreten.

Innerhalb Tabelle 4.24 werden die Nucleophile (Nu) und Substituenten ( $R^1$ ) anhand ihres sterischen Anspruchs mithilfe des zuvor definierten A-Werts in aufsteigender Reihenfolge von links nach rechts und von oben nach unten sortiert. Zur Darstellung der Stereoselektivität wurden die höchsten erhaltenen Diastereomerenverhältnisse der Synthesen aufgetragen. Über die Farbe des Wertes wird die Chemoselektivität der Reaktion beurteilt. Dies erfolgte mithilfe eines Ampelsystems: Dabei steht Grün für eine sehr gute Chemoselektivität, bei der ausschließlich das gewünschte Monomethoxysilan gebildet wird (> 99% Produktbildung). Durch die Farbe Orange wird eine mäßige Chemoselektivität dargestellt, bei welcher nur zu mäßigen Mengen zweifachsubstituiertes Produkt gebildet (1%–9% Disubstitution) oder kein vollständiger Umsatz des Edukts erzielt wurde. Die Farbe Rot gibt eine geringe Chemoselektivität an, bei welcher zu großen Mengen zweifach substituiertes Produkt gebildet wurde (10%–30% Disubstitution).

**Tabelle 4.24:** Überblick der Diastereoselektivitäten für die Desymmetrisierung von  $R^1R^*SiOMe_2$  mit Nu. Bei den Diastereomerenverhältnissen wurden die Hauptisomere zuerst genannt. Die Farbskala gibt Auskunft über die Chemo- und Stereoselektivität der Reaktion (rot = gering, orange = mäßig, grün = gut).

		Sterischer Anspruch					
		Me	Et	<i>n</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	Ph	<i>t</i> -Bu
Sterischer Anspruch	Nu						
	R <sup>1</sup>						
	Me		92:8	*	92:8	93:7	99:1
	Et	83:17					98:2
	<i>i</i> -Pr	96:4				≥ 99:1	
	Cy	96:4				> 99:1	
Ph	63:37		82:18	95:5		≥ 99:1	
<i>t</i> -Bu	98:2				86:14		

\*Bestimmung des *d.r.* nicht möglich

Bei Betrachtung von Methyllithium als Nucleophil mit dem geringsten sterischen Anspruch, werden die niedrigsten Diastereomerenüberschüsse und schlechtesten Chemo- und Stereoselektivitäten erzielt, daher erscheint Methyllithium am wenigsten für stereoselektive Synthesen geeignet zu sein. Es ist jedoch der Trend zu erkennen, dass für Methyllithium das Diastereomerenverhältnis mit dem sterischen Anspruch der Substituenten am Silicium steigt (Ausnahme  $R^1 = Ph$ ).

Die Nucleophile Ethyl- und *n*-Butyllithium sind vom sterischen Anspruch sehr ähnlich zu Methyllithium und ähneln sich in den erhaltenen Selektivitäten, weshalb sie auch weniger gut für Synthesen von Monomethoxysilanen geeignet sind.

Bei *i*-Propyllithium als Nucleophil kommt es zu einer Erhöhung des sterischen Anspruchs und es kann bei Vorhandensein des sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten am Silicium gute Chemo- und Stereoselektivitäten erzielt werden.

Für Phenyllithium als Nucleophil wird bei allen Reaktionen eine gute Chemo- und Stereoselektivität erhalten und ebenfalls wird eine Steigerung hin zu exzellenten Stereoselektivitäten mit Zunahme des sterischen Anspruchs des Substituenten am Silicium beobachtet, mit Ausnahme der *t*-Butylfunktionalität.

Mit *t*-Butyllithium als Nucleophil werden durchgängig Höchstwerte der Diastereomerenverhältnisse und Chemo- und Stereoselektivitäten erhalten. Die Qualität der Synthesergebnisse ist hier als nahezu unabhängig von der Art der Substituenten am Silicium anzusehen.

Es kann festgehalten werden, dass der Syntheserfolg bezogen auf Stereo- und Chemo- selektivität für große Nucleophile (PhLi, *t*-BuLi) deutlich höher ist, als für sterisch weniger anspruchsvolle Nucleophile. Sind diese beiden Gruppen jedoch als Substituenten bereits im

---

prostereogenen Silan enthalten, üben sie einen weniger starken Einfluss auf die Syntheserfolge aus, wie das folgende Beispiel zeigt: Nu = Ph und R<sup>1</sup> = Me → *d.r.* = 93:7; Nu = Me und R<sup>1</sup> = Ph → *d.r.* = 63:37. Somit zeichnet sich das Bild ab, dass mit der Wahl des Nucleophils ein größerer Einfluss auf die Reaktion genommen werden kann, als durch die Wahl des Substituenten im prostereogenen Silan.

*Unter Beachtung der folgenden Aspekte können somit die besten Stereo- und Chemo-selektivitäten mit dem hier vorgestellten chiralen Rückgrat erzielt werden:*

- *Sterisch anspruchsvolle Lithiumalkyle führen zu hohen Diastereomerenverhältnissen.*
- *Das Nucleophil übt einen deutlich stärkeren positiven Effekt auf die Chemo- und Stereoselektivität aus als der Substituent.*
- *Unpolare Lösungsmittel wie *n*-Pentan und tiefe Temperaturen fördern die selektive Bildung des Monosubstitutionsprodukts.*

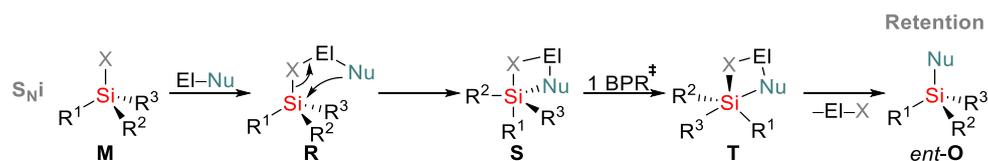
Eine Besonderheit, die bei der Synthese der Monomethoxysilane auffällt ist, dass *t*-Butyllithium neben Phenyllithium das beste Nucleophil ist. In der Regel ist *t*-BuLi für seine erhöhte Basizität und verhältnismäßig geringen nucleophilen Eigenschaften bekannt. Nach gängigen Kriterien der Nucleophilie sollte Methyllithium wegen seiner geringeren Größe das viel bessere Nucleophil darstellen. Die unerwartete Tatsache, dass hier *t*-Butyllithium ein sehr gutes Nucleophil darstellt, ist daher vermutlich stark mit dem mechanistischen Ablauf verknüpft. Daher soll sich das folgende Kapitel mit der Untersuchung der verschiedenen Punkte des mechanistischen Verlaufs detailliert auseinandersetzen.

#### 4.2.4 Mechanistische Betrachtung der stereoselektiven Synthese von Monomethoxysilanen

Im folgenden Kapitel wird der Fokus auf das Verständnis des mechanistischen Ablaufs der diastereoselektiven Synthese der Monomethoxysilane gelegt. An dieser Stelle sei noch einmal zu erwähnen, dass sich die Begriffe Retention und Inversion auf die räumliche Anordnung der Substituenten vor bzw. nach einer Reaktion beziehen und sich nicht auf die Änderung der absoluten Konfiguration aufgrund von unterschiedlichen Priorisierungen des Nucleophils bzw. Nucleofugs zurückführen lassen.

Auf Basis der verschiedenen experimentellen Befunde soll mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen ein möglicher Mechanismus postuliert werden. Innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe konnte durch eine Molekülstruktur im Festkörper nachgewiesen werden, dass neben koordinierenden Substituenten, wie Aminen, auch Si-OR-Einheiten an der Vorkoordination in Präsubstitutionsintermediaten maßgeblich beteiligt sind und somit den Ablauf der Substitution beeinflussen.<sup>[70]</sup> Das bei einer Vorkoordination von Methoxygruppen ein nucleophiler Angriff im gleichen stereochemischen Raum erfolgt und der einmalige Ablauf der BPR keinen Einfluss auf die Stereochemie hat, konnte EVA BARTH bereits innerhalb ihrer Dissertation postulieren.<sup>[58]</sup> Durch diese Vorkoordination ist es denkbar, dass sehr definierte Reaktionsmechanismen ablaufen.

Das Vorhandensein des LEWIS-basischen Amins substituenten und der Methoxygruppen spricht dafür, dass die Reaktionen mit Lithiumreagenzien über den Mechanismus einer inneren nucleophilen Substitution abläuft (siehe Schema 4.20 oder Kapitel 2.2.2).



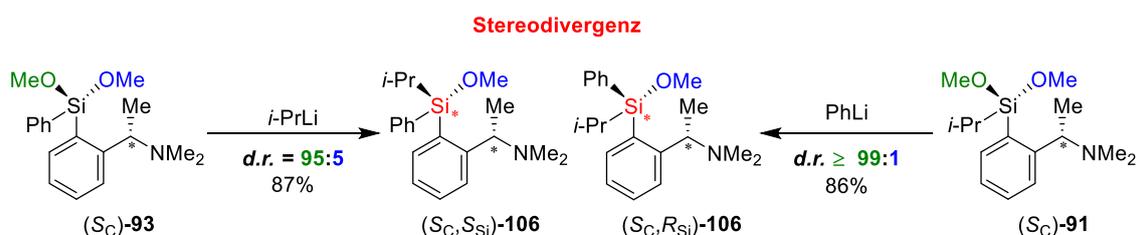
**Schema 4.20:** Stereochemischer Verlauf des  $S_Ni$ -Mechanismus am Silicium.  $X = OMe$ ,  $El = Li$ ,  $Nu = Organyl$ .

Bei diesem Mechanismus wird durch die Vorkoordination des Lithiumreagenzes vorgegeben, an welcher Stelle das Nucleophil am Siliciumzentrum eintritt, nämlich in den gleichen stereochemischen Raum, in dem sich die Abgangsgruppe befindet. Innerhalb einer BERRY-Pseudorotation wird die Fluchtgruppe axial gestellt und kann im nächsten Schritt aus dem Intermediat austreten. Bei einmaligem Ablauf der BPR bleibt die Konfiguration am Silicium erhalten und das Produkt wird unter Retention der Konfiguration erhalten.

Für einen Mechanismus über eine Vorkoordination spricht ebenfalls die Beobachtung, dass im stark koordinierenden Lösungsmittel Tetrahydrofuran schlechtere Diastereomeren-

verhältnisse erhalten werden (Eintrag 5, Tabelle 4.25), da durch das koordinierende Lösungsmittel die Vorkoordination beeinflusst wird und die Substitution daher weniger selektiv ablaufen kann.

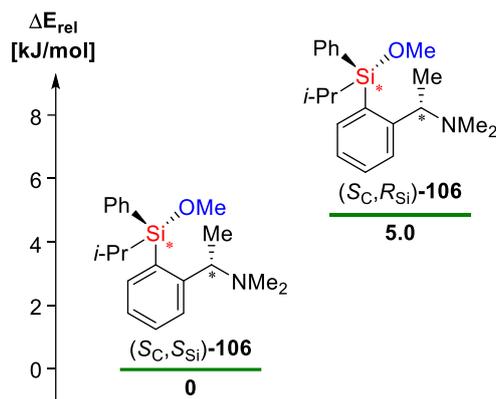
Die Stereodivergenz der diastereoselektiven Synthesen (Kapitel 4.2.2.1–4.2.2.6) ist ein Beleg für eine kinetische Kontrolle während der Synthese der Monomethoxysilane und spricht dafür, dass immer der gleiche Mechanismus abläuft. Bezogen auf das prostereogene Dimethoxysilan bedeutet das, dass immer die gleiche Methoxygruppe bevorzugt abgespalten wird. Aufgrund der Kenntnis über die resultierende absolute Konfiguration am Silicium und unter der Annahme, dass eine innere nucleophile Substitution unter Retention der Konfiguration am Silicium abläuft, kann die bevorzugt substituierte Methoxygruppe bei der Desymmetrisierung der Dimethoxysilane ( $S_C$ )-**91** und ( $S_C$ )-**93** identifiziert werden. In Schema 4.21 sind diese Methoxygruppen in grün gekennzeichnet, es handelt sich um die *pro-R*-Methoxygruppen (Prostereogenität, siehe Kapitel 2.1).



**Schema 4.21:** Desymmetrisierung der Dimethoxysilane in *n*-Pentan mit den jeweils komplementären Nucleophilen unter Stereodivergenz. Bevorzugte Substitution der *pro-R* Methoxygruppe (grün).

Die klare Stereodivergenz ist auch bei den diastereoselektiven Synthesen mit der Kombination von Methyl- und *t*-Butylsubstituenten bzw. Nucleophilen zu beobachten gewesen und bestärkt die Annahme einer kinetisch kontrollierten Reaktion.

Bei einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion, z.B. auf der Stufe der pentakoordinierten Zwischenstufe, müsste stattdessen immer dasselbe Diastereomer bevorzugt gebildet werden. Quantenchemische Berechnungen der beiden Diastereomere von ( $S_C$ )-**106** zeigen, dass diese sich energetisch lediglich um 5.0 kJ/mol unterscheiden. Die Diastereomere wurden ohne Symmetrieeinschränkungen auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d) optimiert und eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen (siehe Schema 4.22).



**Schema 4.22:** Relative Energien der beiden Diastereomere ( $S_C$ )-**106**. Die Berechnungen erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d).

Die thermodynamischen Berechnungen untermauern die Annahme, dass es sich bei der diastereoselektiven Synthese um eine kinetisch kontrollierte Reaktion handelt.

In Tabelle 4.25 sind die Diastereomerenverhältnisse der oben gezeigten Desymmetrisierung mit Phenyllithium (rechte Reaktion, Schema 4.21) in *n*-Pentan bei verschiedenen Temperaturen (Eintrag 1–4) aufgelistet.

**Tabelle 4.25:** Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Desymmetrisierung von Dimethoxysilan ( $S_C$ )-**106** mit PhLi anhand der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse.

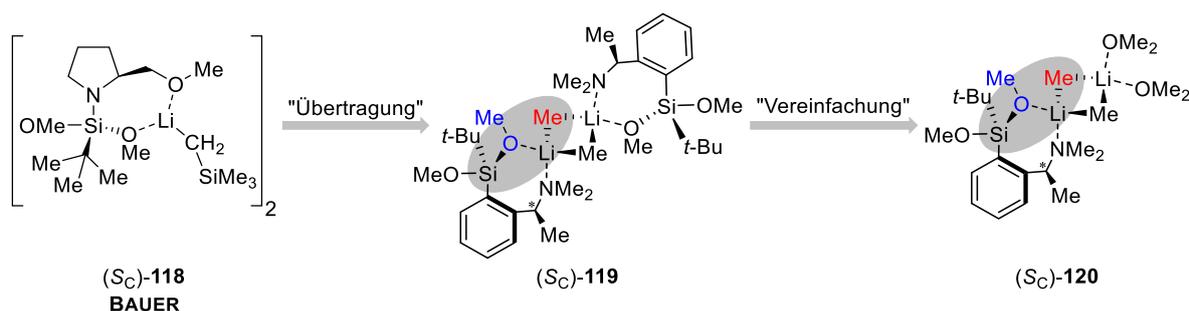
Eintrag	Reagenz	Temperatur [°C]	Lösungsmittel	Diastereomeren- verhältnis <i>d.r.</i>
1	PhLi	–80	<i>n</i> -Pentan	≥ 99:1 <sup>[a,b]</sup>
2	PhLi	–40	<i>n</i> -Pentan	≥ 99:1 <sup>[a]</sup>
3	PhLi	0	<i>n</i> -Pentan	≥ 99:1 <sup>[a]</sup>
4	PhLi	20	<i>n</i> -Pentan	≥ 99:1 <sup>[a]</sup>
5	PhLi	–80	Tetrahydrofuran	78:22 <sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> Rohprodukt; <sup>[b]</sup> Verhältnis nach Aufreinigung

Durch diese Versuchsreihe kann gezeigt werden, dass sich für die Substitution mit Phenyllithium die Aktivierungsbarrieren, des Schrittes der die Stereochemie kontrolliert, deutlich unterscheiden müssen, da selbst bei Raumtemperatur immer noch ein gleich hohes Diastereomerenverhältnis gebildet wird. Ebenfalls wurde beobachtet, dass die Art des Lösungsmittels einen Einfluss auf die Stereochemie nimmt, da das stark koordinierende Lösungsmittel Tetrahydrofuran das Diastereomerenverhältnis verschlechtert, wohingegen im unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan ein sehr klarer Verlauf beobachtet wird. Dies deutet darauf hin, dass das Strukturmotiv der Koordination des Lithiumalkyls eine entscheidende

Rolle spielt, und für einen definierten Verlauf die Vorkoordinationen der Fluchtgruppen im prostereogenen Silan von größter Bedeutung sind.

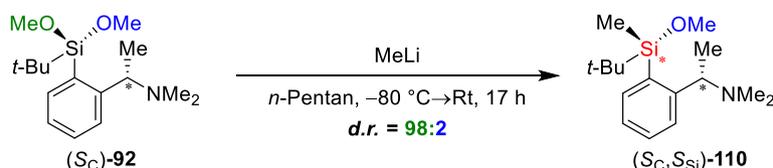
Bei der Erarbeitung eines plausiblen Mechanismus über quantenchemische Berechnungen der diastereoselektiven Synthese stellt bereits die Identifizierung einer sinnvollen Startstruktur eine große Herausforderung dar. Da es nicht möglich war innerhalb dieser Arbeit einen Komplex der Vorkoordination für die Substitution der beiden diastereotopen Methoxygruppe zu isolieren, wurde hier auf die Arbeiten von JONATHAN BAUER aus der eigenen Arbeitsgruppe zurückgegriffen (siehe Schema 4.23).<sup>[70]</sup>



**Schema 4.23:** Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper eines Präsubstitutionsintermediats (S<sub>C</sub>)-118 von BAUER und Übertragung des relevanten Strukturmotivs auf das eigene System.<sup>[70]</sup> Anschließende Vereinfachung durch Austausch des Dimethoxysilans durch Dimethylether-Moleküle.

J. BAUER konnte innerhalb seiner Dissertation eine dimere Festkörperstruktur (S<sub>C</sub>)-118 für die Vorkoordination eines Lithiumreagenzes an ein Si-prostereogenes Dimethoxysilan isolieren. Dieses Strukturmotiv wurde auf das eigene System übertragen und durch Austausch des zweiten Dimethoxysilans durch Dimethylether vereinfacht, um die Rechenleistung zu minimieren.

Für die quantenchemischen Berechnungen wurde die Kombination aus Methylolithium als angreifendes Nucleophil und dem *t*-Butylsubstituenten genutzt, da gegenüber dem Phenylsubstituent weniger Rotationsisomere möglich sind. Die Reaktion von *t*-Butyldimethoxysilan (S<sub>C</sub>)-92 mit Methylolithium zeigt im Experiment einen Überschuss von 96% zugunsten des S<sub>Si</sub>-konfigurierten Produkts (siehe Schema 4.24).

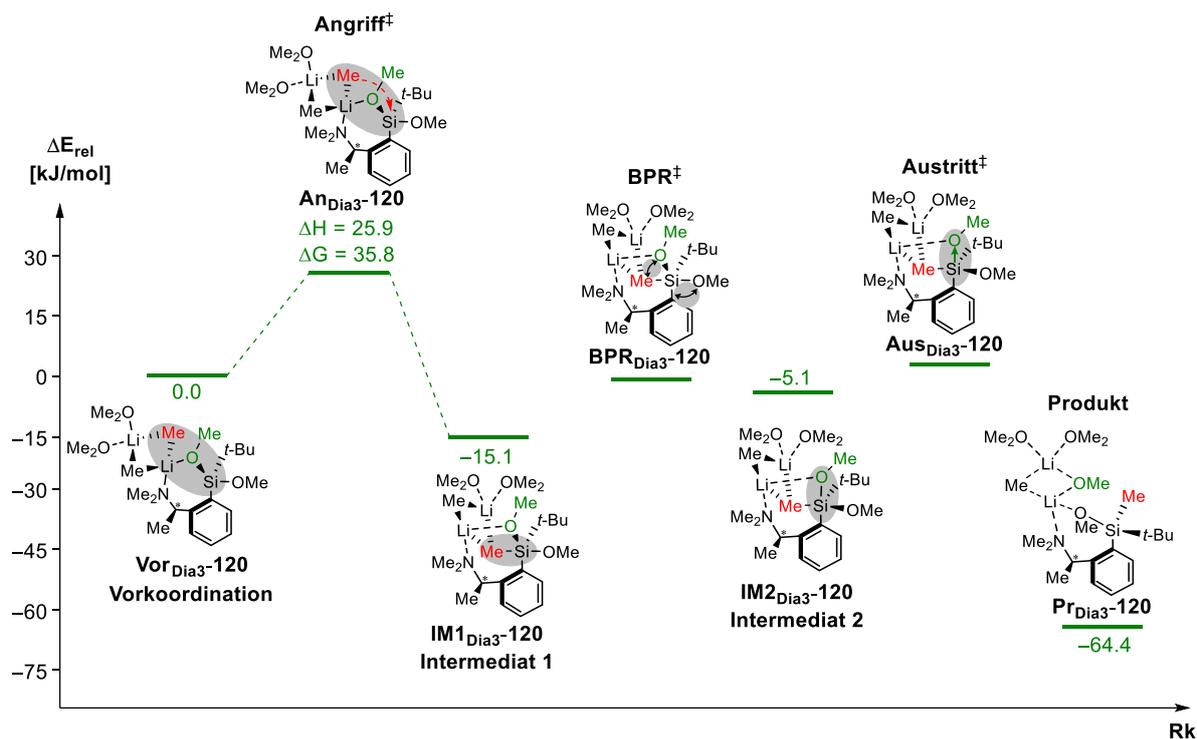


**Schema 4.24:** Modellsystem der berechneten stereoselektiven Substitution.

Im Lösungsmittel *n*-Pentan wird davon ausgegangen, dass das oben abgebildete dimere Aggregat (S<sub>C</sub>)-119 vorliegt. Zur Vereinfachung wurde das zweite Molekül Dimethoxysilan

durch Dimethylether ersetzt, sodass die Lithiumatome koordinativ weiter abgesättigt sind, aber dennoch der Rechenaufwand minimiert wird.

In Schema 4.25 ist der mögliche Mechanismus der diastereoselektiven Substitution dargestellt, der ausgehend von einer plausiblen Vorkoordination (weitere mögliche Vorkoordinationen werden nachfolgend behandelt) zum  $S_{Si}$ -konfigurierten Produkt führt. Die quantenchemischen Berechnungen wurden auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) durchgeführt.



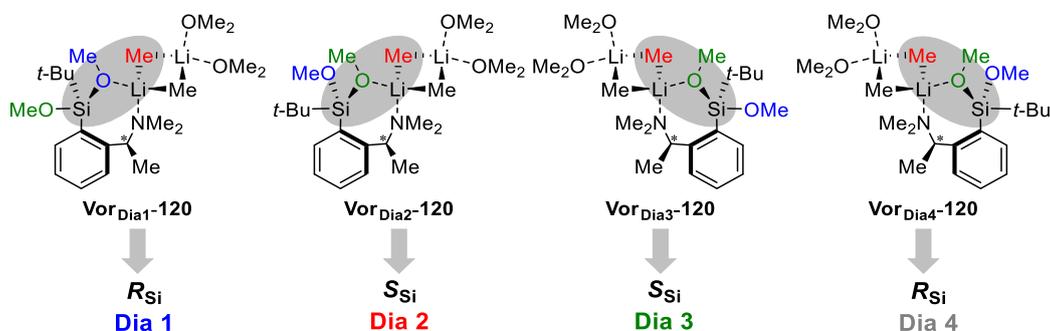
**Schema 4.25:** Reaktionsverlauf der inneren nucleophilen Substitution eines Dimethoxysilans und Bildung eines Si-stereogenen Monomethoxysilans. Die Berechnungen erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p). Angegeben sind die Geometrien und relativen Energien der stationären Punkte. Die GIBBS-Energien sind für eine Temperatur von 298 K angegeben.

Mit einer Barriere von 25.9 kJ/mol kann das Intermediat **IM1** (−15.1 kJ/mol) ausgehend vom nucleophilen Angriff des Methanids gebildet werden. Da das Nucleofug bevorzugt axial austreten möchte, muss über eine **BPR** (BERRY-Pseudorotation), welche nicht berechnet werden konnte, ein Austausch der axialen und äquatorialen Substituenten stattfinden, welche mit −5.1 kJ/mol in das Intermediat **IM2** mündet. Nach abschließender Abspaltung der axial befindlichen Methoxygruppe wird schließlich das  $S_{Si}$ -konfigurierte Produkt **Pr** (−64.4 kJ/mol) gebildet. Der Übergangszustand des Austritts der Methoxygruppe konnte nicht berechnet werden. Ein „Scan“ der Bindungsverlängerung der Methoxygruppe zeigt, dass eine fast barrierefreie Abspaltung stattfindet.

Der in Schema 4.25 dargestellte Reaktionsverlauf stellt einen hypothetischen Reaktionsmechanismus über eine innere nucleophile Substitution dar, der mit den experimentellen Ergebnissen zusammen als plausibel zu erachten ist. Der Angriff des Methanids ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Desymmetrisierung und stellt daher den stereo-kontrollierenden Schritt dar. EVA BARTH hat innerhalb ihrer Dissertation einen ähnlichen Reaktionsweg für die diastereoselektive Synthese angenommen und mit quantenchemischen Rechnungen an sehr stark vereinfachten Systemen untermauert. Die hier präsentierten Berechnungen sind somit die ersten, welche an einem nahezu realen System den Verlauf eines Experiments widerspiegeln.<sup>[57]</sup>

Die hier dargestellten quantenchemischen Berechnungen und die Vorarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe zeigen, dass der nucleophile Angriff des Nucleophils an Dimethoxysilane der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Desymmetrisierung ist und daher den stereo-kontrollierenden Schritt darstellt.<sup>[57,70]</sup> Deshalb wurde nachfolgend der Angriff des Nucleophils ausgehend von verschiedenen Vorkoordinationen betrachtet.

In Abbildung 4.42 sind alle sinnvollen Startstrukturen dargestellt. Es wurden die resultierende absolute Konfiguration angegeben, unter Annahme einer inneren nucleophilen Substitution, bei der innerhalb einer BERRY-Pseudorotation die Fluchtgruppe axial gestellt wird und im nächsten Schritt aus dem Intermediat austritt.

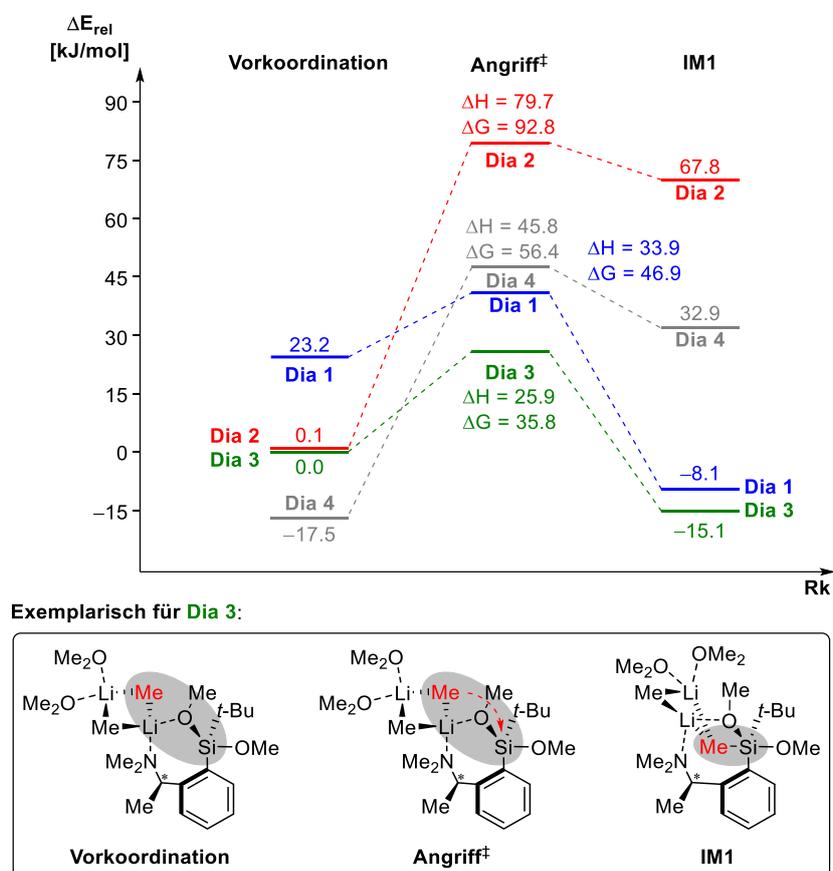


**Abbildung 4.42:** Mögliche Startstrukturen und resultierende absolute Konfigurationen, wenn eine innere nucleophile Substitution mit einer BERRY-Pseudorotation abläuft.

Anhand dieser vier möglichen Strukturen wird deutlich wie kompliziert quantenchemische Berechnungen ohne eine realistische Startstruktur sind. Die Startstrukturen wurden zur besseren Unterscheidung mit Dia 1 bis Dia 4 bezeichnet obwohl nur zwei Diastereomere gebildet werden können. Dia 1 und Dia 4 sowie Dia 2 und Dia 3 resultieren im Diastereomer mit der gleichen absoluten Konfiguration am Silicium. Da der chirale Amins substituent um die Si-C-Achse rotiert werden kann, sind vier Startstrukturen denkbar, wobei zwei zur S<sub>Si</sub>-Konfiguration und zwei zur R<sub>Si</sub>-Konfiguration führen. Am denkbarsten erscheinen die beiden

Strukturen bei denen bei einem axialen Angriff des Methanids eine Methoxygruppe ebenfalls axial steht, da bei einem axialen Angriff gegenüber vom elektronegativsten Substituenten die größte konstruktive Überlappung mit dem  $\sigma^*$ -Orbital am Silicium vorliegt (siehe Kapitel 2.2.2). Des Weiteren möchte der *t*-Butylsubstituent aufgrund seines großen sterischen Anspruchs im Intermediat bevorzugt äquatorial stehen.

Die quantenchemischen Berechnungen wurden auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) durchgeführt. Dafür wurden die vier Startstrukturen ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert und anschließend der Übergangszustand für den Angriff des Methanids und die Bildung des pentakoordinierten Intermediats für alle vier Strukturen berechnet und miteinander verglichen (siehe Schema 4.26).



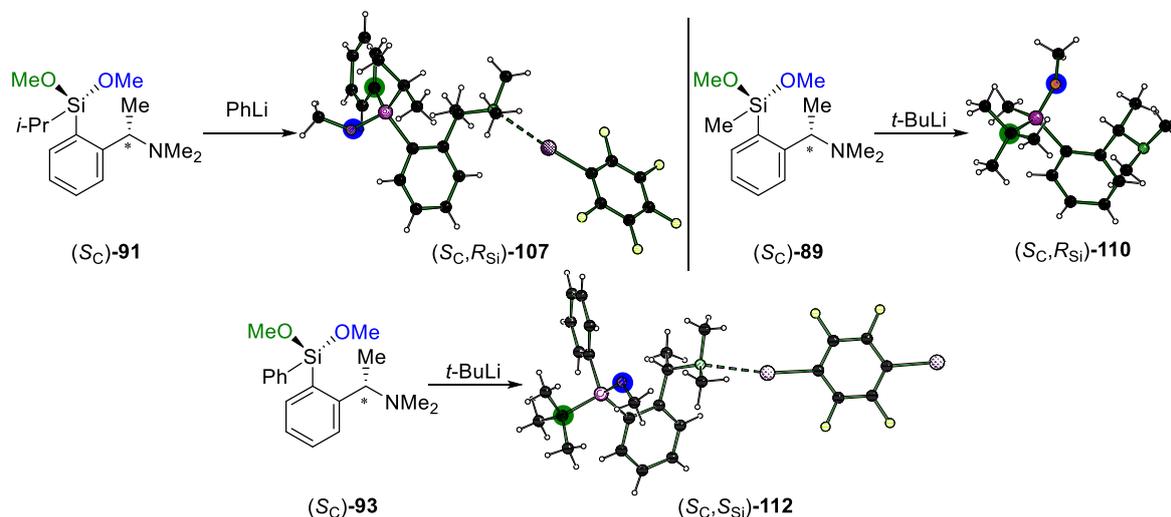
**Schema 4.26:** Möglicher Reaktionsverlauf ausgehend von der Vorkoordination über den Angriff des Methanids bis zur Bildung des ersten Intermediats für die vier möglichen Startstrukturen. Angegeben sind die Geometrien und relativen Energien der stationären Punkte. Die GIBBS-Energien sind für eine Temperatur von 298 K angegeben. (oben). Die Berechnungen erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p). Darstellung der Strukturen der stationären Punkte exemplarisch für Dia 3 (unten).

Wie zu erwarten sind die Angriffe des Methanids für Dia 1 mit 33.9 kJ/mol und Dia 3 mit 25.9 kJ/mol energetisch bevorzugt, da hier der elektronegativste Substituent dem Methanid-Anion beim Angriff axial gegenübersteht. Die niedrigste Barriere mit 25.9 kJ/mol wird für Dia 3 erhalten, welches zum  $S_{Si}$ -konfigurierten Produkt führt und somit mit dem Experiment

übereinstimmt. Der Angriff ausgehend von der Vorkoordination Dia 3 ist gegenüber der nächstgünstigsten Anordnung Dia 1, welche zum  $R_{Si}$ -konfigurierten Produkt führen würde, um 8 kJ/mol bevorzugt. Bei Betrachtung der GIBBS-Energien können etwas höhere Barrieren (Dia 1 = 46.9 kJ/mol und Dia 3 = 35.8 kJ/mol) beobachtet werden und zeigen ebenfalls eine leicht erhöhte energetische Differenzierung von 11.1 kJ/mol zugunsten von Diastereomer 3. Der berechnete Energieunterschied von Dia 3 zu Dia 1 korreliert mit einem Diastereomerenverhältnis von ca. 90:10 zugunsten des  $S_{Si}$ -konfigurierten Hauptmengendiastereomers. Zur Einordnung dieser Ergebnisse ist erneut anzumerken, dass die oben dargestellten Vorkoordinationen lediglich auf Basis von Vorarbeiten abgeleitet wurden sowie weiter vereinfacht und daher nicht der Realität entsprechen müssen. Die Verwendung von Aggregaten die noch eher der Realität entsprechen (z.B. Dimethylether durch ein zweites Molekül Dimethoxysilan ( $S_C$ )-**92** ersetzen) und auch die Berücksichtigung des Verbrauches des Dimethoxysilans zur Ab-sättigung des Lithiumdimers und damit die Veränderung des Aggregats über den Reaktionszeitraum hinweg können in noch höheren energetischen Differenzierungen münden, welche das Experiment noch besser beschreiben könnten. Demnach können durch die quantenchemischen Berechnungen die ablaufenden Prozesse der diastereoselektiven Synthese näher erleuchtet werden und eine klare Bevorzugung der Bildung eines Diastereomers für die stereodivergenten Reaktionen gezeigt werden.

*Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, dass die Bildung eines Präsubstitutionskomplexes stattfindet und dieser den stereochemischen Verlauf der nucleophilen Substitution beeinflusst. Des Weiteren verlaufen die diastereoselektiven Reaktionen unter Stereodivergenz, was eine kinetisch kontrollierte Reaktionsführung belegt und mit den thermodynamischen Berechnungen der beiden Diastereomere untermauert werden kann. Anschließend kann über quantenchemische Berechnungen eine Mechanismushypothese aufgestellt werden, wie die Desymmetrisierung über eine innere nucleophile Substitution ablaufen könnte. Die quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass der Übergangszustand, welcher zum  $S_{Si}$ -konfigurierten Produkt ( $S_C$ )-**110** führt die geringste Aktivierungsenergie aufweist und somit das Experiment widerspiegelt.*

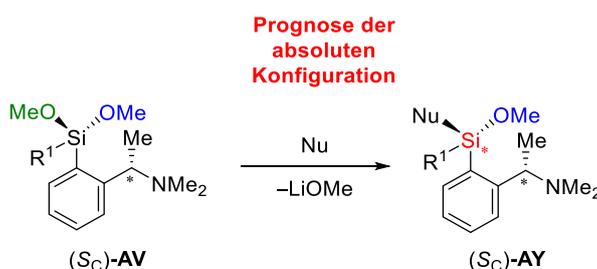
Zuvor wurde schon darauf eingegangen, dass aufgrund der experimentell beobachteten Stereodivergenz, der Kenntnis über die absolute Konfiguration am Silicium und der Annahme, dass eine innere nucleophile Substitution unter Retention der Konfiguration am Silicium abläuft, immer die gleiche Methoxygruppe bevorzugt abgespalten wird (siehe Schema 4.27).



**Schema 4.27:** Molekülstrukturen im Kristall zur Darstellung das immer die *pro-R*-Methoxygruppe (grün) bevorzugt substituiert wird.

Wenn dies der Fall ist, könnte für das hier vorgestellte System die absolute Konfiguration für alle hergestellten Verbindungen prognostiziert werden und somit gezielt das stereogene Zentrum am Silicium mit einer gewünschten Konfiguration aufgebaut werden. Die Prognose der absoluten Konfiguration ist auf das hier untersuchte System beschränkt und nur bei der Verwendung von vorkoordinierbaren Lithiumalkylreagenzien möglich, da diese Vorhersage nur bei einer inneren nucleophilen Substitution der *pro-R*-Methoxygruppe unter Retention gültig ist.

Das Schema 4.28 ermöglicht somit durch Einsetzen der organischen Gruppen  $R^1$  und Nu die Ableitung der absoluten Konfigurationen der Hauptdiastereomere für die zuvor hergestellten Verbindungen.



**Schema 4.28:** Prognose der absoluten Konfigurationen für das hier vorgestellte System.

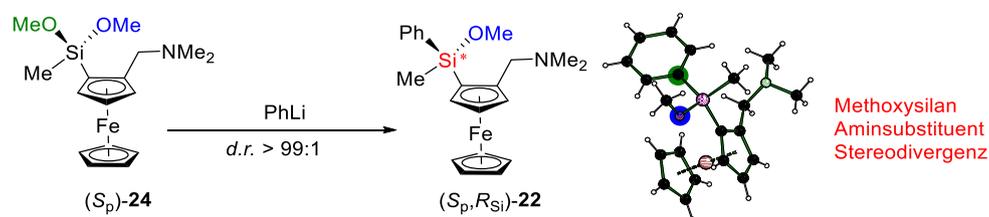
In Tabelle 4.26 sind die vorhergesagten absoluten Konfigurationen für die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen in Rot angegeben. Die in grün angegebenen Konfigurationen entsprechen den bereits durch Kristallisation erhaltenen absoluten Konfigurationen.

**Tabelle 4.26:** Überblick der prognostizierten absoluten Konfigurationen von  $R^1R^2SiOMe_2$  mit Nu. Grün sind die bereits bekannten absoluten Konfigurationen, rot sind die prognostizierten absoluten Konfigurationen.

$R^1 \backslash R^2$	Me	Et	<i>n</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	Ph	<i>t</i> -Bu
Me		<i>R</i> <sub>Si</sub>				
Et	<i>S</i> <sub>Si</sub>					<i>R</i> <sub>Si</sub>
<i>i</i> -Pr	<i>S</i> <sub>Si</sub>				<i>R</i> <sub>Si</sub>	
Cy	<i>S</i> <sub>Si</sub>				<i>R</i> <sub>Si</sub>	
Ph	<i>S</i> <sub>Si</sub>		<i>S</i> <sub>Si</sub>	<i>S</i> <sub>Si</sub>		<i>S</i> <sub>Si</sub>
<i>t</i> -Bu	<i>S</i> <sub>Si</sub>				<i>R</i> <sub>Si</sub>	

*Ist die Prognose der absoluten Konfiguration auch auf andere Systeme übertragbar?*

Ein weiteres System zur diastereoselektiven Synthese aus der eigenen Arbeitsgruppe stammt von BARTH und verläuft bei der Synthese analog wie das oben dargestellte System unter Stereodivergenz (siehe Schema 4.29).<sup>[57,58]</sup>



**Schema 4.29:** Stereodivergente Synthese basierend auf dem planarchiralen Ferrocenrückgrat nach BARTH.<sup>[57,58]</sup>

Des Weiteren wird ebenfalls über das aminhaltige Ferrocenrückgrat und einer Methoxygruppe am Silan eine Vorkoordination des Lithiumreagenz vermutet. Somit wird auch für dieses System angenommen, dass durch die Vorkoordination der Methoxygruppe und des Aminrückgrats eine innere nucleophile Substitution abläuft und analog wie zuvor die gleiche Methoxygruppe substituiert wird. Auch für dieses System kann gezeigt werden, dass die *pro-R*-Methoxygruppe (grüne) bevorzugt substituiert wird.

---

*Um die Prognose der absoluten Konfiguration für die zuvor vorgestellten Systeme weiter zu verifizieren, sind die Bestimmung absoluter Konfigurationen am Silicium über die Kristallisation weiterer Molekülstrukturen im Festkörper notwendig. Wenn diese Aussage weiter gefestigt wird, können nicht nur gezielt hohe Diastereoselektivitäten erzielt werden, sondern auch die absolute Konfiguration am Silicium bewusst eingestellt werden.*

---

#### 4.2.5 Zwischenfazit

Die wichtigsten Erkenntnisse dieses Kapitels sind im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst:

- *Es konnte eine Bandbreite an Si-stereogenen Monomethoxysilanen mit guten bis exzellenten Diastereomerenverhältnissen (bis > 99:1) synthetisiert werden.*
- *Es wird bei allen wechselseitig komplementären Synthesen eine Stereodivergenz beobachtet. Es kann somit experimentell eine kinetisch kontrollierte Reaktionsführung belegt werden.*
- *Mithilfe der Halogenbrücken-Methode konnte erfolgreich die absolute Konfiguration zweier Systeme aufgeklärt werden.*
- *Es wurden optimale Bedingungen herausgearbeitet, unter denen die besten Stereo- und Chemoselektivitäten basierend auf dem chiralen Rückgrat (S<sub>C</sub>)-66 erhalten werden können (tiefe Temperaturen, unpolares Lösungsmittel, sterisch anspruchsvolle Lithiumalkyle).*
- *Es konnte eine Mechanismushypothese für die Desymmetrisierung und Bildung der Si-stereogenen Monomethoxysilane erarbeitet werden.*
- *Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass der Angriff des Nucleophils der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und eine energetische Bevorzugung des Diastereomers vorliegt, welches zu der experimentellen beobachteten Konfiguration führt.*
- *Wenn der Mechanismus der Reaktion weiter verifiziert werden kann und immer die räumlich gleiche Methoxygruppe substituiert wird, kann eine Prognose der absoluten Konfiguration für dieses System im Vorfeld der Synthese erfolgen.*
- *Es konnte ein qualitativ hochwertiger Datensatz einer Molekülstruktur im Festkörper aufgenommen werden, welcher für Elektronendichtestudien über Multipole Model nutzbar wäre.*

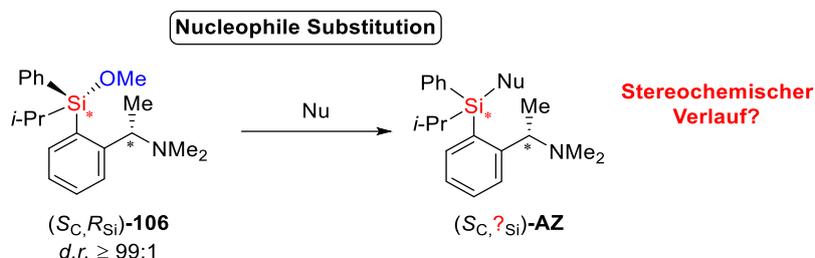
Im Folgenden sind die wichtigsten Bindungslängen und die Abweichungen der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für die in diesem Kapitel vorgestellten Halogenbrücken-Addukte aufgelistet (siehe Tabelle 4.27).

**Tabelle 4.27:** Übersicht aller C-I- und I-X-Abstände (X = C,N) und die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der XB-Addukte mit Monomethoxysilanen. Die Bindungslängen von **69** und **70** wurde aus der Dissertation von F. OTTE übernommen.<sup>[95]</sup>

Nummer	Struktur	C-I- Abstand [Å]	I-X- Abstand [Å]	Abweichung [%]
<b>69</b> <sup>[95]</sup>		2.0708(6)	–	–
		2.0748(6)	–	–
<b>70</b> <sup>[95]</sup>		2.0740(5)	–	–
			–	–
<b>(Sc)</b> - <b>102</b>		2.114(9)	I-N 2.830(7)	I-N 24%
		2.078(10)	I-π 3.348(5)	I-π 12%
		2.101(8)	I-N 2.878(7)	I-N 22%
		2.070(9)	I-π 3.462(4)	I-π 9%
<b>(Sc)</b> - <b>104</b>		2.099(7)	I-N 2.981(5)	I-N 19%
		2.098(7)	I-N 2.942(6)	I-N 20%
<b>(Sc,R<sub>Si</sub>)</b> - <b>107</b>		2.113(3)	I-N 2.883(3)	I-N 22%
<b>(Sc,S<sub>Si</sub>)</b> - <b>108</b>		2.102(4)	I-N 2.866(3)	I-N 23%
		2.074(4)	I-π 3.384(2)	I-π 11%
		2.109(4)	I-N 2.984(3)	I-N 19%
		2.083(4)	I-π 3.556(2)	I-π 7%
<b>(Sc,S<sub>Si</sub>)</b> - <b>112</b>		2.0964(11)	I-N 2.8906(8)	I-N 22%
		2.0746(12)	I-π 3.3909(8)	I-π 11%
		2.1016(12)	I-N 3.0437(9)	I-N 18%
		2.0767(13)	I-π 3.7038(8)	I-π 3%

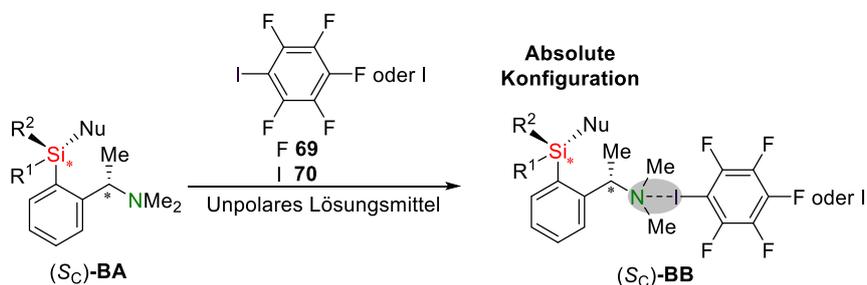
### 4.3 Transformationsstudien an Si-stereogenen Monomethoxysilanen

Im vorherigen Kapitel wurde der diastereoselektive Aufbau und die Bestimmung der absoluten Konfiguration von einer Reihe an Monomethoxysilanen genauer untersucht. Des Weiteren wurde ebenfalls eine Mechanismushypothese dieser Reaktion basierend auf den experimentell erhaltenen Befunden mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen erarbeitet. Im Folgenden wurde das Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106**, aufgrund seiner hohen Diastereomerenreinheit und der Kenntnis der absoluten Konfiguration dazu genutzt, den stereochemischen Verlauf der nucleophilen Substitution der verbliebenen Methoxygruppe am stereogenen Silicium genauer zu untersuchen. Dazu wurde das Monomethoxysilan mit verschiedenen Nucleophilen (Lithiumreagenzien, Hydride, Lithiumamide) umgesetzt, um den stereochemischen Verlauf der Transformation der Si–O-Bindung zu verfolgen (siehe Schema 4.30).



**Schema 4.30:** Untersuchung des stereochemischen Verlaufs der nucleophilen Substitution an Si-stereogenen Monomethoxysilanen.

Neben der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse wurden erneut die absoluten Konfigurationen über Molekülstrukturen im Festkörper durch Co-Kristallisation mit der Halogenbrücken-Methode bestimmt, um den stereochemischen Verlauf der Substitution der verbliebenen Methoxygruppe zu verfolgen (siehe Schema 4.31).



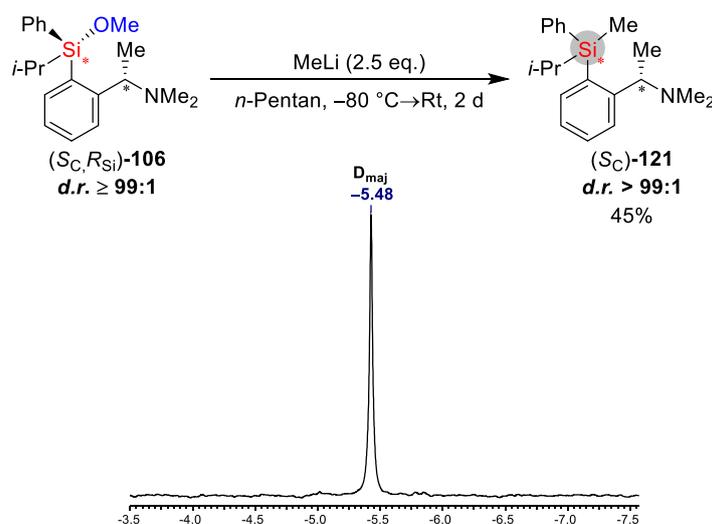
**Schema 4.31:** Aufklärung der absoluten Konfiguration der Si-stereogenen Tetraorganosilane durch die Halogenbrücken-Methode.

Nach Kristallisation und Bestimmung der absoluten Konfiguration sollen in einem weiteren Schritt die entsprechenden Stereoisomere zugeordnet werden. Basierend auf diesen Ergeb-

nissen wurde ebenfalls eine Mechanismushypothese über den Verlauf der Substitution am Siliciumzentrum aufgestellt.

### 4.3.1 Transformationsstudien mit primären Lithiumalkylen

Ausgehend von Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** wurde dieses mit dem primären Lithiumalkyl Methylolithium (1.5 eq.) in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt. Da nach Zugabe von 1.5 eq. MeLi und einem Tag Reaktionszeit über GC/EI-MS immer noch Edukt nachgewiesen werden konnte, wurde erneut 1.0 eq. Methylolithium hinzugefügt, und die Reaktion für einen weiteren Tag fortgesetzt (siehe Schema 4.32).



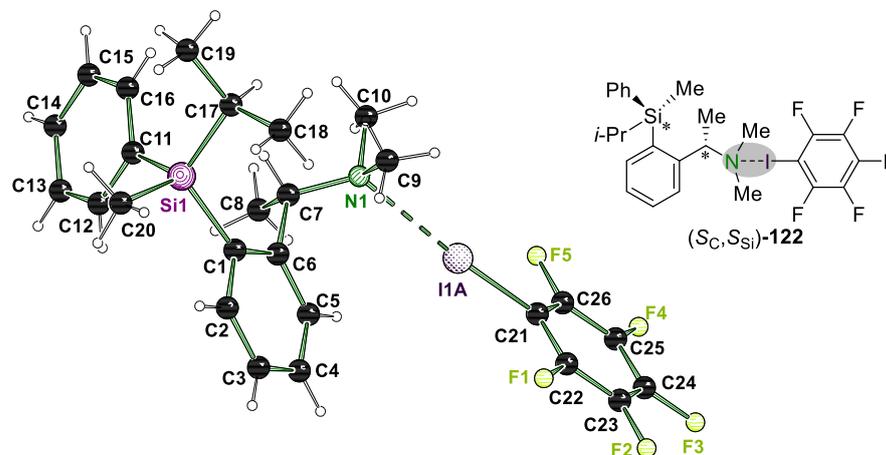
**Schema 4.32:** Nucleophile Substitution von Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit MeLi in *n*-Pentan. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses aus dem <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum.

Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 45% isoliert und anschließend vollständig charakterisiert werden. Das Diastereomerenverhältnis wurde aus dem <sup>29</sup>Si-NMR bestimmt. Es konnte ein Diastereomerenverhältnis von größer 99:1 identifiziert werden, was den vollständigen Erhalt der stereochemischen Information am Siliciumzentrum bedeutet. Somit verläuft die Transformation der Methoxygruppe stereospezifisch.

Die Diastereomerenverhältnisse erlauben noch keinen Rückschluss auf die absolute Konfiguration, weshalb eine Aufklärung durch Einkristallröntgenstrukturanalyse notwendig ist. Wie zuvor sollten die hier erhaltenen Verbindungen über die Halogenbrücken-Methode kristallisiert werden.

In Gegenwart von Pentafluoriodbenzol und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol konnten Einkristalle isoliert und vermessen werden. Das Organosilan ( $S_C, S_{Si}$ )-**121** konnte mit Pentafluoriodbenzol als molekulares Addukt ( $S_C, S_{Si}$ )-**122** im orthorhombischen Kristallsystem in der chirale Raum-

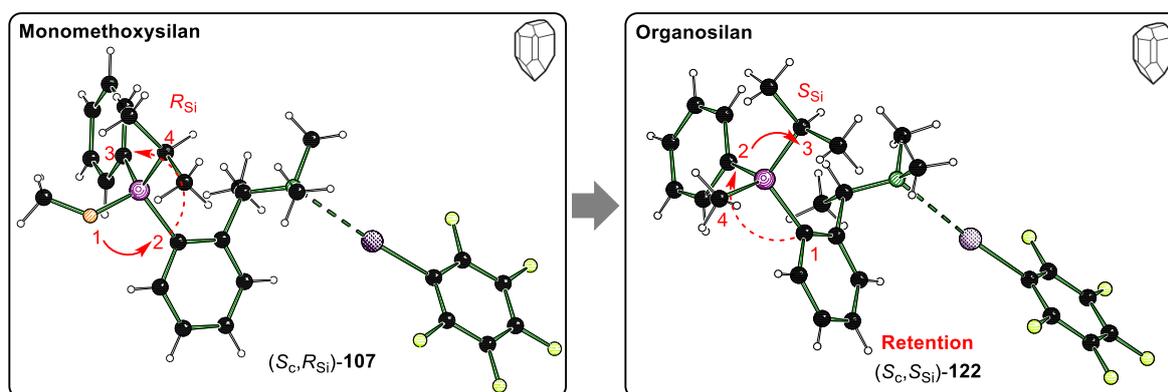
gruppe  $P2_12_12_1$  bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken isoliert werden (siehe Abbildung 4.43).



**Abbildung 4.43:** Molekülstruktur im Festkörper von  $(S_C,S_{Si})$ -122. Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Dargestellt ist Part 1 mit 96% Besetzung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1A–N1 2.8511(5), I1A–C21 2.1128(5), C21–I1A–N1 174.93(2). Abweichung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien: 23%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.28.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Halogenbrücken-Addukt, welches einen Iod-Stickstoff-Kontakt zwischen dem Aminrückgrat und der Halogenverbindung ausbildet. Die I1A–N1-Wechselwirkung beträgt 2.8511(5) Å und die Abweichung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien ist mit 23% eine der stärkeren Wechselwirkungen innerhalb dieser Arbeit. Der Winkel der Halogenbrücke liegt mit 174.93(2)° in einem typischen Bereich. Auch die leicht verzerrte tetraedrische Umgebung am Silicium und die Si–C-Abstände entsprechen der Norm. Das Iodatom I1 ist mit einer Besetzung von 96% zu 4% minimal fehlgeordnet.

Über die CIP-Priorisierung konnte der Molekülstruktur im Festkörper die  $S_C,S_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.44).

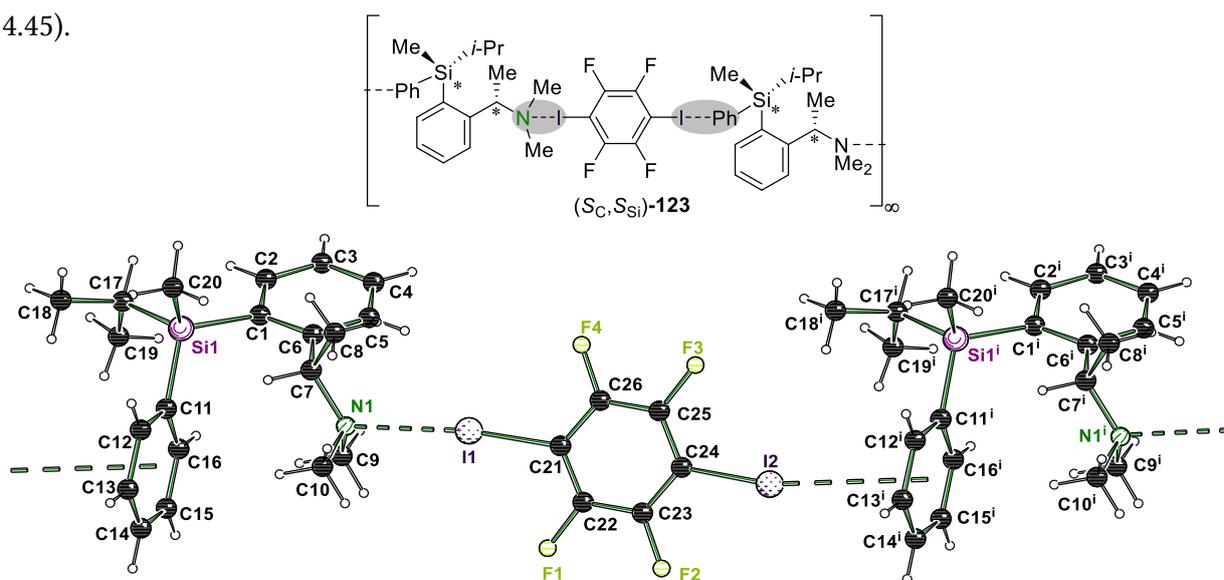


**Abbildung 4.44:** Bestimmung der absoluten Konfiguration am Silicium über die Bildung eines Halogenbrücken-Addukts.

Mithilfe der Molekülstruktur im Festkörper kann gezeigt werden, dass die Transformation der Si–O- zur Si–C-Bindungen unter Retention der Konfiguration abläuft. An dieser Stelle

soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass sich die Begriffe Retention und Inversion auf die räumliche Anordnung der Substituenten vor bzw. nach einer Reaktion beziehen und sich nicht auf die Änderung der absoluten Konfiguration aufgrund von unterschiedlichen Priorisierungen des Nucleophils bzw. Nucleofugs stützen. Die neu eingeführte Methylgruppe befindet sich an der gleichen räumlichen Position am Silicium, an der sich zuvor auch die nucleofuge Methoxygruppe befand, weshalb die Reaktion unter Retention verläuft.

Anschließend konnte das Organosilan ( $S_C, S_{Si}$ )-**121** mit 1,4-Diodtetrafluorbenzol in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  ebenfalls als Halogenbrücken-Addukt ( $S_C, S_{Si}$ )-**123** kristallisiert und einkristall-röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Struktur wurde im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P2_1$  in Form von farblosen Blöcken erhalten und die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle Organosilan ( $S_C, S_{Si}$ )-**121** und zwei Moleküle der Halogenverbindung **70**. Die Halogenbrücke, basierend auf dem 1,4-Diodtetrafluorbenzol, bildet aufgrund der zwei Iodatome ein Koordinationspolymer aus. Hierbei sind zwei Moleküle des Organosilans ( $S_C, S_{Si}$ )-**121** über das DITFB **70** miteinander verknüpft (siehe Abbildung 4.45).

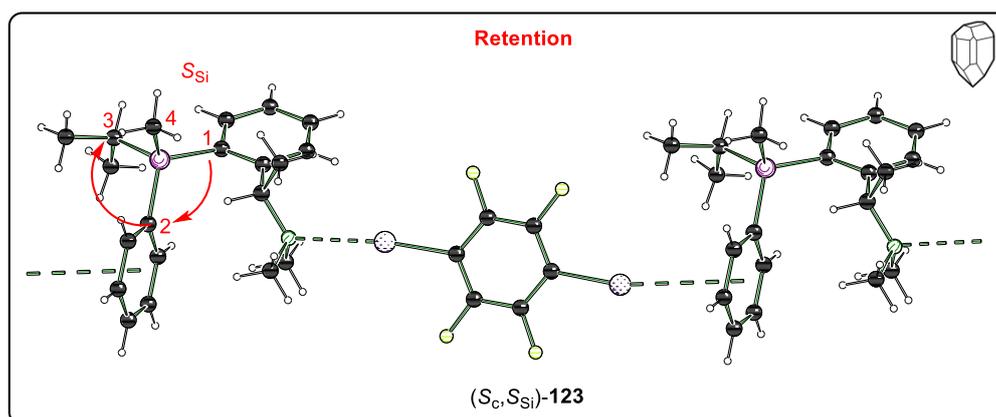


**Abbildung 4.45:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C, S_{Si}$ )-**123**, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = 2+x, y, 1+z$ . Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.8092(8), C21–I1 2.1118(9), I2– $\pi$  3.4543(7), C24–I2 2.0769(10), C21–I1–N1 172.80(3), C22–I2– $\pi$  173.80(4). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 24%, I2– $\pi$  9%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.28.

Auf der einen Seite wird die Halogenbrücke über einen I–N-Kontakt ausgebildet und auf der anderen Seite kommt es zur Wechselwirkung des Phenylrings am Silicium und einem Iodatome der Halogenkomponente **70**. Die Wechselwirkungsstärken liegen im Vergleich zu den zuvor erhaltenen Strukturen in ähnlichen Bereichen. Ebenfalls wurde eine ähnliche Verlängerung der C–I-Bindung für die I–N-Kontakte beobachtet. Wie zuvor auch schon

gezeigt werden konnte, hat die I- $\pi$ -Wechselwirkung eine kaum merkliche Verlängerung der C-I-Bindung zur Folge. Die Bindungswinkel der Halogenbrücken sind in zu erwartenden Bereichen.

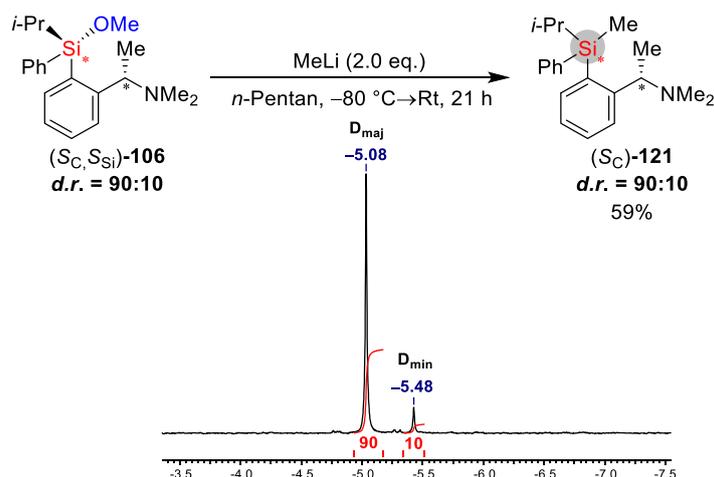
Analog zum Halogenbrücken-Addukt basierend auf dem Pentafluoriodbenzol, konnte der Molekülstruktur im Festkörper über die CIP-Priorisierung die  $S_C, S_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.46).



**Abbildung 4.46:** Bestimmung der absoluten Konfiguration am Silicium über die Bildung eines Halogenbrücken-Addukts.

Die zweite Festkörperstruktur bestätigt einen stereospezifischen Verlauf mit Methyllithium unter Retention der Konfiguration.

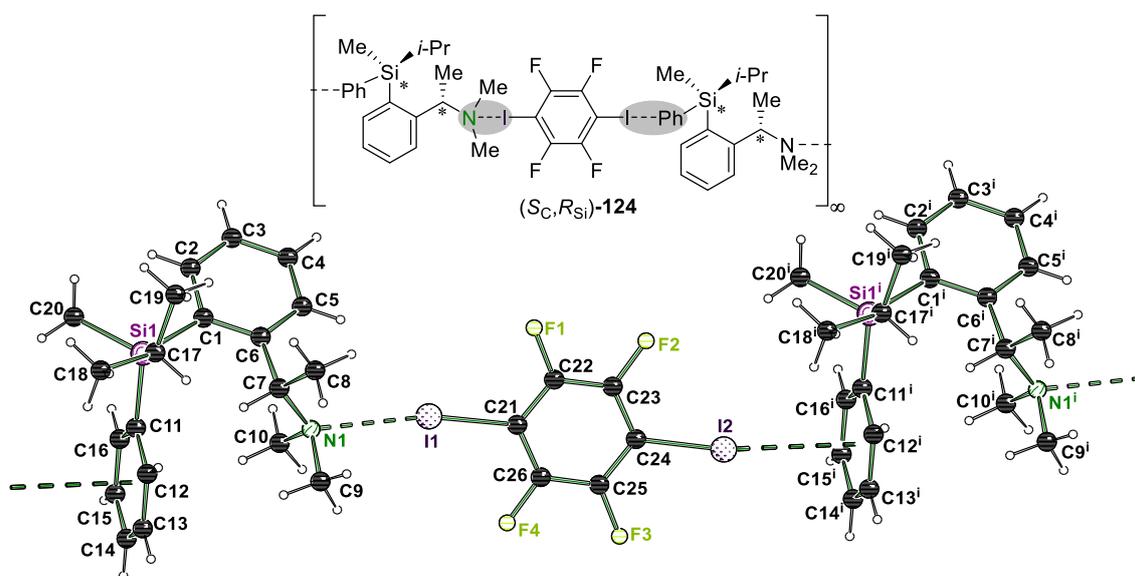
Analog zur Synthese von  $(S_C, R_{Si})$ -**106** wurde die nucleophile Substitution mit Methyllithium ausgehend von dem anderen Diastereomer  $(S_C, S_{Si})$ -**106**, welches mit einem Diastereomerenverhältnis von 90:10 vorliegt, durchgeführt (siehe Schema 4.33).



**Schema 4.33:** Nucleophile Substitution von Monomethoxysilan  $(S_C, S_{Si})$ -**106** mit MeLi in *n*-Pentan. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Das Organosilan  $(S_C)$ -**121** konnte mit einer Ausbeute von 59% isoliert und anschließend vollständig charakterisiert werden.

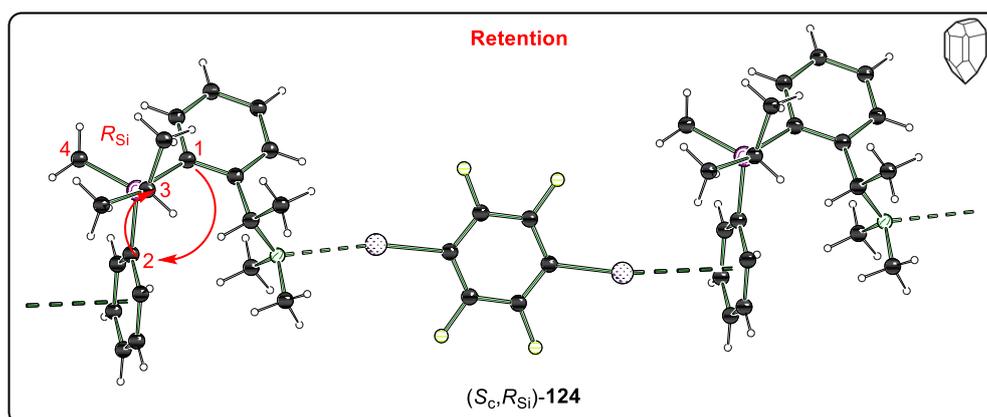
Mithilfe des  $^1\text{H-NMR}$  konnte anhand des Signals der Methylgruppe am Silicium das Diastereomerenverhältnis des Rohprodukts mit 90:10 bestimmt werden. Hier kann ebenfalls ein vollständiger Erhalt der stereochemischen Information am Siliciumzentrum beobachtet werden. Um Rückschlüsse über die absolute Konfiguration zu erhalten wurde das Organosilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**121** über die Halogenbrücken-Methode als Halogenbrücken-Addukt ( $S_C, R_{Si}$ )-**124** kristallisiert. In Gegenwart von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol konnten Einkristalle isoliert und im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $C_2$  bei  $-80^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken erhalten werden (siehe Abbildung 4.47)



**Abbildung 4.47:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C, R_{Si}$ )-**124**, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = 0.5+x, -1.5+y, z$ . Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: I1–N1 2.854(3), C21–I1 2.102(3), I2– $\pi$  3.3619(16), C24–I2 2.072(3), C21–I1–N1 167.84(11), C22–I2– $\pi$  167.60(14). Abweichung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien: I1–N1 23%, I2– $\pi$  12%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.29.

Analog zur vorherigen Festkörperstruktur bildet das andere Diastereomer ebenfalls über ein Molekül 1,4-Diiodtetrafluorbenzol ein Halogenbrücken-Addukt aus. Es bildet aufgrund der zwei Iodatome der Halogenverbindungen **70** ein Koordinationspolymer aus. Bei dieser Molekülstruktur im Festkörper werden zwei Moleküle des Organosilans ( $S_C, R_{Si}$ )-**121** über das DITFB **70** miteinander verknüpft. Im Vergleich zur Festkörperstruktur zuvor befinden sich in der asymmetrischen Einheit je ein Molekül Organosilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**121** und Halogenverbindung **70**. Auf der einen Seite wird eine Halogenbrücke zwischen dem I1- und N1-Atom mit einem Abstand von 2.854(3)  $\text{\AA}$  ausgebildet, während das zweite Iodatom I2 eine Wechselwirkung mit dem Phenylring am Silicium mit einem Abstand von 3.3619(16)  $\text{\AA}$  eingeht. Die Wechselwirkungsstärken liegen in ähnlichen Bereichen im Vergleich zu den zuvor erhaltenen Strukturen. Ebenfalls wird eine ähnliche Verlängerung der C–I-Bindung für den I–N-Kontakt

beobachtet. Innerhalb dieser Festkörperstruktur hat die I- $\pi$ -Wechselwirkung keine signifikante Verlängerung der C-I-Bindung zur Folge. Die Bindungswinkel der Wechselwirkungen sind in zu erwartenden Bereichen. Auch die Bindungslängen und -winkel am Silan stimmen mit den zuvor erhaltenen Halogenbrücken-Addukten ( $S_C, S_{Si}$ )-**122** und ( $S_C, S_{Si}$ )-**123** überein. Über die CIP-Priorisierung konnte dem anderen Diastereomer **121** in der Molekülstruktur im Festkörper die  $S_C, R_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.48).



**Abbildung 4.48:** Bestimmung der absoluten Konfiguration am Silicium über die Bildung eines Halogenbrücken-Addukts.

Die dritte Festkörperstruktur untermauert ebenfalls den stereospezifischen Verlauf mit Methyllithium unter Retention der Konfiguration. Ein Rückbestimmung der Einkristalle in Lösung musste nicht durchgeführt werden, da ausgehend von der diastereomerenreinen Verbindung ( $S_C, S_{Si}$ )-**124** bereits eindeutig eine Zuordnung der absoluten Konfiguration erfolgte.

*Mithilfe des primären Lithiumalkyls Methyllithium konnte nachgewiesen werden, dass die Transformationen an Monomethoxysilanen mit MeLi stereospezifisch unter Retention der Konfiguration verlaufen. Die absoluten Konfigurationen beider Diastereomere konnten über drei Molekülstrukturen im Festkörper mithilfe der Halogenbrücken-Methode nachgewiesen werden.*

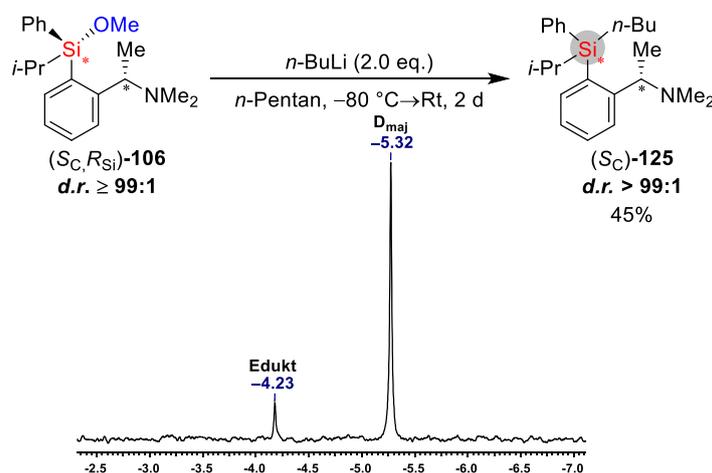
**Tabelle 4.28:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>)-**122** und (S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>)-**123**.

Verbindung	(S <sub>C</sub> ,S <sub>Si</sub> )- <b>122</b> (B2213)	(S <sub>C</sub> ,S <sub>Si</sub> )- <b>123</b> (B2512)
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> F <sub>5</sub> INSi	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> NSi
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	605.49	713.39
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	7.1786(3)	9.8456(4)
<i>b</i> [Å]	13.4725(5)	30.1908(12)
<i>c</i> [Å]	26.6812(8)	10.4113(5)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	116.9120(10)
$\gamma$ [°]	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2580.44(16)	2759.6(2)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.559	1.717
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.338	2.365
<i>F</i> (000)	1216.0	1392.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.272 × 0.191 × 0.162	0.174 × 0.145 × 0.138
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.296 bis 111.692	4.388 bis 108.092
Index-Breite	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31 -62 ≤ <i>l</i> ≤ 60	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -68 ≤ <i>k</i> ≤ 68 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	1324896	1534393
Unabhängige Reflexe	34071 [R <sub>int</sub> = 0.0420, R <sub>sigma</sub> = 0.0082]	68090 [R <sub>int</sub> = 0.0539, R <sub>sigma</sub> = 0.0132]
Daten/Restraints/Parameter	34071/0/433	68090/1/845
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.102	1.041
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0154, wR <sub>2</sub> = 0.0388	R <sub>1</sub> = 0.0183, wR <sub>2</sub> = 0.0404
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0167, wR <sub>2</sub> = 0.0393	R <sub>1</sub> = 0.0211, wR <sub>2</sub> = 0.0416
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.94/-0.28	1.81/-1.91
Flack-Parameter	-0.0086(9)	-0.0165(17)

**Tabelle 4.29:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S<sub>C</sub>,R<sub>Si</sub>)-124.

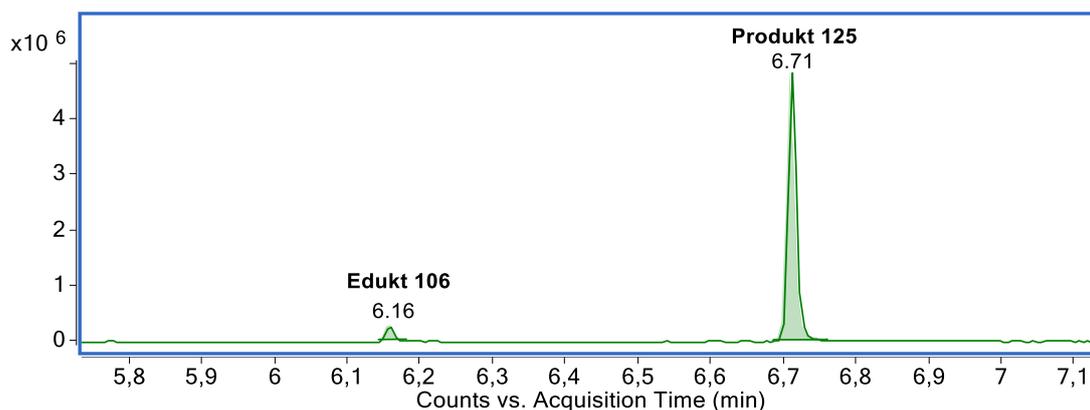
Verbindung	(S <sub>C</sub> ,R <sub>Si</sub> )-124 (B2597)
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> NSi
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	713.39
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2
<i>a</i> [Å]	18.506(5)
<i>b</i> [Å]	9.6792(18)
<i>c</i> [Å]	15.526(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	96.204(11)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2764.8(12)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.714
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.360
<i>F</i> (000)	1392.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.215 × 0.132 × 0.11
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.428 bis 67.72
	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28
Index-Breite	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	68335
Unabhängige Reflexe	11121 [R <sub>int</sub> = 0.0345, R <sub>sigma</sub> = 0.0227]
Daten/Restraints/Parameter	11121/1/313
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.107
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0280, wR <sub>2</sub> = 0.0565
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0318, wR <sub>2</sub> = 0.0588
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.08/-1.34
Flack-Parameter	-0.025(6)

Nach der Untersuchung mit Methyllithium wurde die Transformation des Monomethoxysilans ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit dem primären Lithiumalkyl *n*-Butyllithium untersucht. Dazu wurde das Silan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit *n*-BuLi (1.6 eq.) in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt. Da nach Zugabe von 1.6 eq. *n*-BuLi und einem Tag Reaktionszeit über GC/EI-MS immer noch Edukt nachgewiesen werden konnte, wurden erneut 0.4 eq. *n*-Butyllithium hinzugefügt und die Reaktion für einen weiteren Tag fortgesetzt (siehe Schema 4.34).



**Schema 4.34:** Nucleophile Substitution von Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit *n*-BuLi in *n*-Pentan. Bestimmung des Diastereomerenverhältnis aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum.

Innerhalb des  $^{29}\text{Si}$ -NMR und des GC/EI-MS-Spektrums wurde beobachtet, dass neben dem gewünschten Produkt ( $S_C$ )-**125** noch 10% Edukt ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** vorlag, obwohl das Lithiumreagenz im Überschuss (2.0 eq) zugegeben wurde (siehe Abbildung 4.49).



**Abbildung 4.49:** Ausschnitt aus dem GC/EI-MS-Chromatogramm des aufgereinigten Produkts.

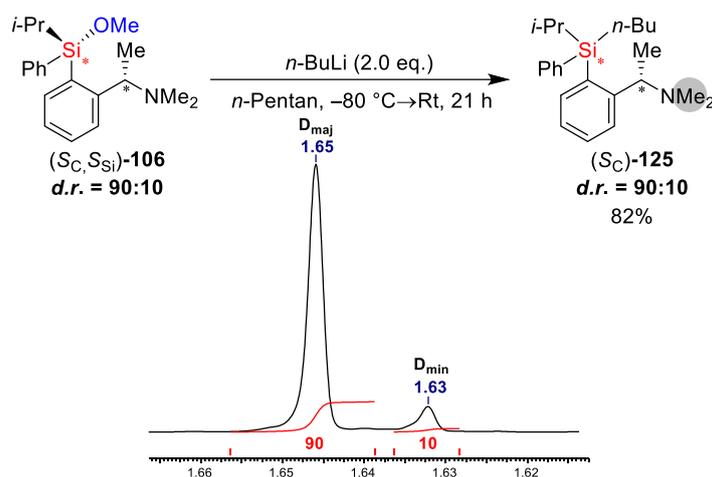
Bei der vorherigen Substitution mit Methyllithium wurde ebenfalls beobachtet, dass eine größere Menge an Lithiumalkyl notwendig war um die Methoxygruppe vollständig zu substituieren. Diese Beobachtung spricht dafür, dass die Substitution der verbliebenen Methoxygruppe nicht chemoselektiv abläuft. Da kein Nebenprodukt detektiert wurde, ist eine mögliche Nebenreaktion die Lithiierung der zweiten *ortho*-Position, da diese bei wässriger

Aufarbeitung erneut protoniert würde und im GC/EI-MS-Spektrum dem Signal des Edukts ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** entspräche. Da die Reaktionen in unpolaren Lösungsmitteln stattfinden, könnte ebenfalls angenommen werden, dass die Aggregate der Lithiumalkyle durch Koordination der polaren Gruppen der Si-Spezies in ihre reaktive Form aufgebrochen werden müssen, bevor sie reagieren können. Hier sind verschiedene gemischte Aggregationsmuster denkbar, in denen nicht jedes Äquivalent Lithiumalkyl zur gewünschten Reaktion fähig ist, wodurch die benötigten überstöchiometrisch Mengen erklärbar wären.

Da das  $^{29}\text{Si}$ -NMR kein weiteres Signal zeigt, ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis von größer 99:1 für das Substitutionsprodukt ( $S_C$ )-**125**, was den vollständigen Erhalt der stereochemischen Information am Siliciumzentrum bedeutet. Somit verläuft die Transformation der Methoxygruppe hier ebenfalls stereospezifisch.

Wie zuvor, sollte die hier erhaltene Verbindung über die Halogenbrücken-Methode kristallisiert werden. Es konnte jedoch keine Kristallbildung verzeichnet werden, weshalb eine Bestimmung der absoluten Konfiguration hier nicht möglich war. Mit der fehlenden Konfiguration können somit auch keine Rückschlüsse zum ablaufenden Mechanismus gemacht werden. Es wird allerdings vermutet, dass ein analoger Verlauf zur Substitution mit Methylithium abläuft.

Wie im vorherigen Experiment wurde die nucleophile Substitution mit *n*-Butyllithium auch ausgehend von dem anderen Diastereomer ( $S_C, S_{Si}$ )-**106** mit einem Diastereomerenverhältnis von 90:10 durchgeführt (siehe Schema 4.35).



**Schema 4.35:** Nucleophile Substitution von Monomethoxysilan ( $S_C, S_{Si}$ )-**106** mit *n*-BuLi in *n*-Pentan. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses aus den Signalen der Methylgruppen am Stickstoff der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Das Organosilan ( $S_C$ )-**125** konnte mit einer Ausbeute von 82% isoliert und anschließend vollständig charakterisiert werden.

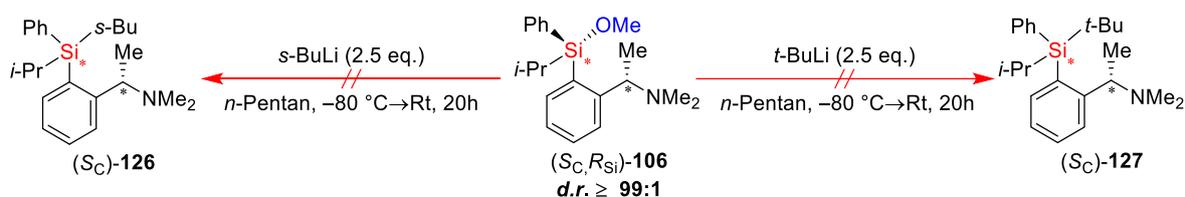
---

Mithilfe des  $^1\text{H-NMR}$  konnte das Diastereomerenverhältnis des Rohprodukts anhand des Signals der Methylgruppen am Stickstoff mit 90:10 bestimmt werden. Hier kann ebenfalls ein vollständiger Erhalt der stereochemischen Information am Siliciumzentrum bestätigt werden. Um Rückschlüsse auf die absolute Konfiguration zu ziehen, sollte das Organosilan ( $S_C$ )-**125** über die Halogenbrücken-Methode kristallisiert werden. Es konnten keine Einkristalle isoliert werden und somit war kein Rückschluss auf die absolute Konfiguration am Silicium und dem stereochemischen Verlauf der Reaktion möglich.

*Für  $n$ -Butyllithium konnte ebenfalls, wie zuvor schon für Methyllithium, ein stereospezifischer Verlauf der nucleophilen Substitution beobachtet werden. Eine Kristallisation des Si-stereogenen Organosilans war nicht möglich, sodass die absolute Konfiguration und anschließende Bestimmung des stereochemischen Verlaufs der Reaktion in diesem Fall nicht möglich war. Dennoch wird angenommen, dass die Substitutionsreaktion, wie zuvor schon mit MeLi, unter Retention der Konfiguration verläuft.*

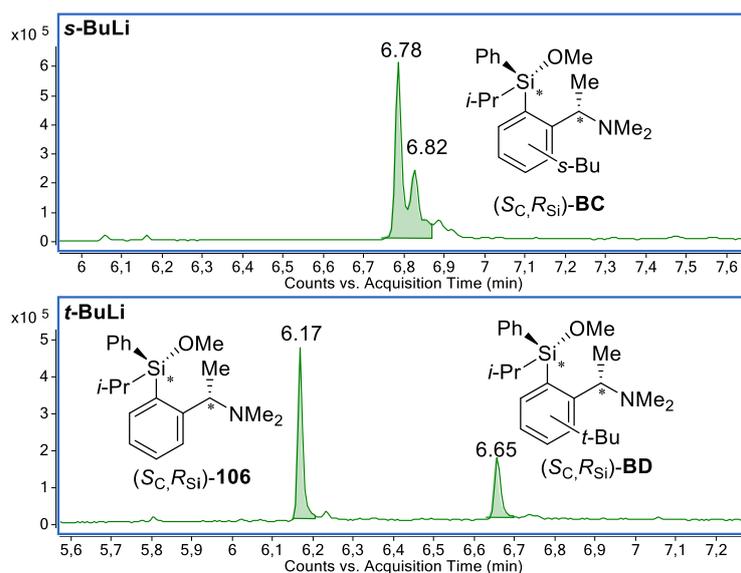
### 4.3.2 Transformationsstudien mit sekundären und tertiären Lithiumalkylen

Neben den primären Lithiumalkylen wurden ebenfalls Reaktionen mit sekundären und tertiären Lithiumalkylen durchgeführt, um den stereochemischen Verlauf der nucleophilen Substitution Si-stereogener Monomethoxysilane zu verfolgen. Wie zuvor wurde Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit *s*- und *t*-Butyllithium in *n*-Pentan bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt (siehe Schema 4.36).



**Schema 4.36:** Reaktion von Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit *s*-BuLi und *t*-BuLi in *n*-Pentan.

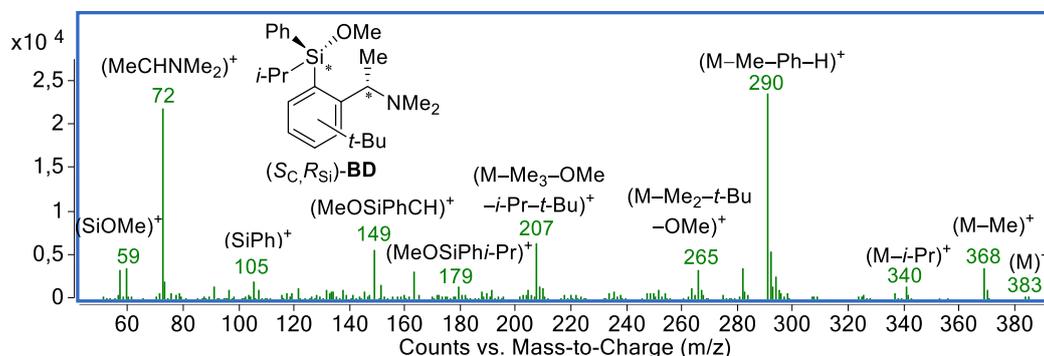
Für beide Reaktionen konnten über die GC/EI-MS-Chromatogramme nicht die gewünschten Produkte detektiert werden (siehe Abbildung 4.50).



**Abbildung 4.50:** Ausschnitte aus den GC/EI-MS-Chromatogrammen der beiden oben dargestellten Substitutionsreaktionen.

In beiden Fällen kann ein Nebenprodukt mit der Masse des Edukts zuzüglich der Masse einer Butylgruppe detektiert werden. Für *s*-Butyllithium können mehrere Nebenprodukt-Signale mit dieser Masse beobachtet werden, dies kann auf die Bildung verschiedener Konstitutions- aber auch Stereoisomere zurückgeführt werden. Für die Reaktion mit *t*-Butyllithium wurde neben dem Nebenprodukt auch zu großen Teilen noch das Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** beobachtet.

Um zu verstehen welche Konkurrenzreaktion statt der Substitution abläuft, wurden die Molekülionen im Massenspektrum des Nebenproduktes ( $S_C,R_{Si}$ )-**BD** für die Reaktion mit *t*-BuLi genauer betrachtet (siehe Abbildung 4.51).

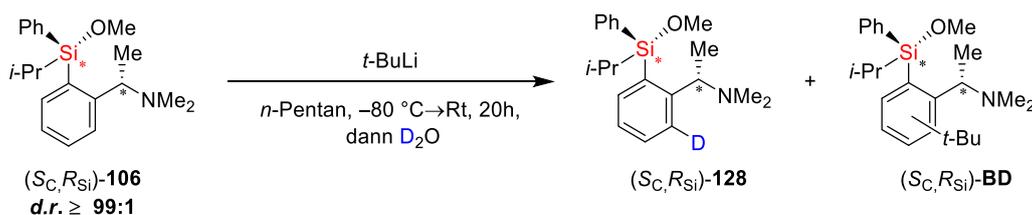


**Abbildung 4.51:** Zuordnung der Molekülionen im Massenspektrum des Nebenproduktes ( $S_C,R_{Si}$ )-**129** der Reaktion mit *t*-BuLi.

Anhand des Massenspektrums des Nebenproduktes ( $S_C,R_{Si}$ )-**BD** kann der charakteristischen Masse von 59 m/z [(SiOMe)<sup>+</sup>] gezeigt werden, dass die verbliebene Methoxygruppe nicht substituiert wurde. Ebenfalls spricht die Masse von 57 m/z [(*t*-Bu)<sup>+</sup>] für das Vorhandensein der *t*-Butylgruppe im Molekül. Des Weiteren lässt die Fragmentierung darauf schließen, dass der *t*-Butylsubstituent innerhalb des aromatischen Systems des chiralen Rückgrats lokalisiert ist. Die genaue Position kann jedoch nicht bestimmt werden kann.

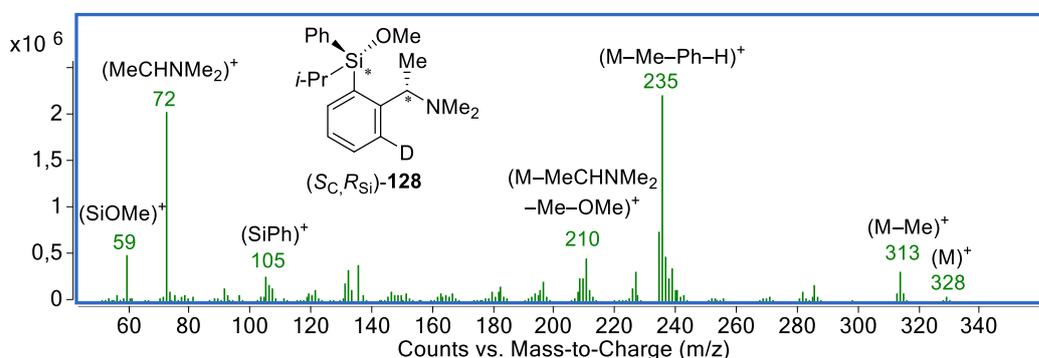
Eine mögliche Ursache, weshalb die Substitution sowohl mit dem *s*- und *t*-BuLi nicht ablief, könnte die sterische Überfrachtung am Silicium sein. Wird an dieser Stelle auch wieder der sterische Einfluss des Reagenzes anhand des WINSTEIN-HOLNESS A-Wert interpretiert, steigt dieser beim Vergleich der Methylgruppe bis zur *t*-Butylgruppe stark. Deshalb könnte die Abnahme der Nucleophilie mit steigendem sterischen Anspruch des carbanionischen Zentrums auch der Grund für das Misslingen der Reaktion darstellen.

Mit dem steigenden sterischen Anspruch erhöht sich gerade beim *s*-BuLi und *t*-BuLi die Basisität. In einem weiteren Experiment wurde nach der Reaktionszeit deuteriertes Wasser hinzugegeben, um eine mögliche Deprotonierung mithilfe von Deuterium massenspektrometrisch sichtbar zu machen (siehe Schema 4.37).



**Schema 4.37:** Reaktion von ( $S_C,R_{Si}$ )-**106** mit *t*-BuLi und anschließender Umsetzung mit D<sub>2</sub>O.

Für die Reaktion mit *t*-BuLi konnte neben dem oben dargestellten Nebenprodukt ( $S_C,R_{Si}$ )-**BD** zu großen Mengen das Edukt ( $S_C,R_{Si}$ )-**106** mit der Masse +1 detektiert werden. In Abbildung 4.52 wurden die Molekülionen der deuterierten Verbindung ( $S_C,R_{Si}$ )-**128** zugeordnet.

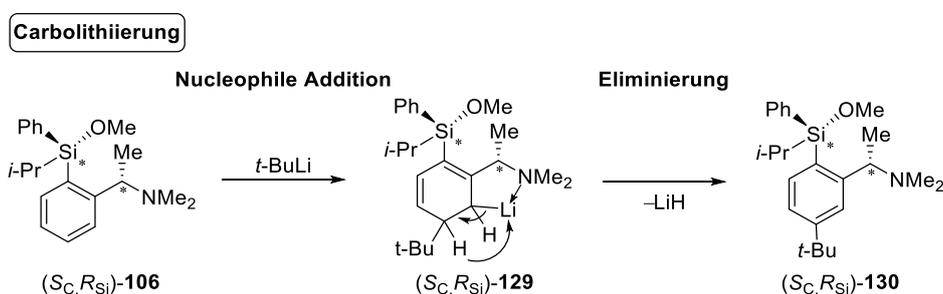


**Abbildung 4.52:** Zuordnung der Molekülionen im Massenspektrum der deuterierten Verbindung ( $S_C,R_{Si}$ )-**128** der Reaktion mit *t*-BuLi.

Analog zur Deprotonierung des reinen Aminrückgrats wird davon ausgegangen, dass durch den CIP-Effekt die Lithiierung der zweiten *ortho*-Position bevorzugt wird. Dies konnte bereits in Arbeiten von GOLZ, WALL und BARTH aus der eigenen Arbeitsgruppe beobachtet werden. Innerhalb dieser Arbeiten wurde für die Reaktion von *t*-Buli und ferrocenhaltigen Monomethoxysilanen gesehen, dass die Deprotonierung in *ortho*- und 1'-Position gegenüber der nucleophilen Substitution bevorzugt ist.<sup>[58,139]</sup>

Im Folgenden wird die mögliche Bildung des Nebenproduktes ( $S_C,R_{Si}$ )-**BD** diskutiert, da der genaue Mechanismus dieser Reaktion nicht bekannt ist. Innerhalb weiterer Arbeiten der eigenen Gruppe konnten weitere solcher Kopplungsprodukte als Nebenprodukte detektiert werden.<sup>[140,141]</sup>

Ein möglicher Mechanismus wäre die Carbolithiierung, bei welcher es zur Addition der *t*-Butylgruppe und anschließender Lithiumhydrid Abspaltung kommt (siehe Schema 4.38).

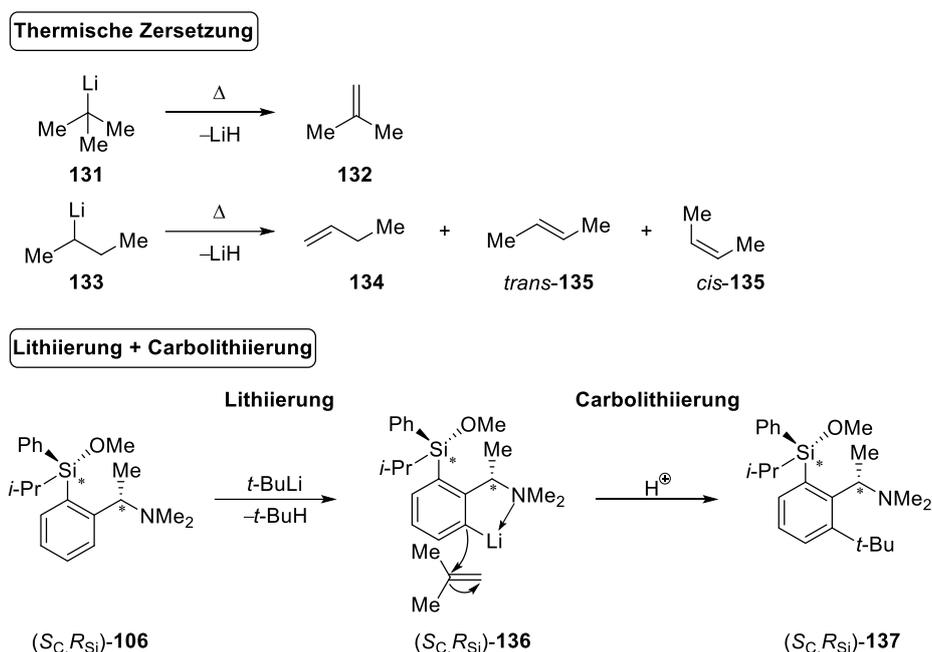


**Schema 4.38:** Möglicher Mechanismus der Carbolithiierung und anschließender Lithiumhydridabspaltung.

Der erste Elementarschritt der Reaktion, die nucleophilen Addition, wird mit einer hohen Energiebarriere verbunden sein, da das aromatische System aufgebrochen werden muss. Die

Bildung eines Li–N-Fünfrings ist begünstigt und die anschließende Rearomatisierung unter LiH-Eliminierung ist mit einem Energiegewinn verbunden.

Der zweite mögliche Mechanismus läuft über die vorherige Deprotonierung und anschließende Carbolithierung mit dem Zersetzungsprodukt von *t*-BuLi ab (siehe Schema 4.39, unten). 1950 entdeckt ZIEGLER für *n*-Butyllithium, dass eine thermische Zersetzung unter Bildung von Lithiumhydrid und 1-Buten abläuft. Dies kann für die anderen Lithiumalkyle mit Vorhandensein eines Wasserstoffatoms in  $\beta$ -Position ebenfalls beobachtet werden (siehe Schema 4.39, oben).<sup>[142]</sup> Besonders für *s*-BuLi ist bekannt, dass es noch stärker zur Zersetzung neigt als *n*-Butyllithium.<sup>[143]</sup>



**Schema 4.39:** Mögliche Zersetzungsprodukte bei der thermischen Zersetzung von *t*-BuLi und *s*-BuLi (oben) und Carbolithierung des lithiierten Silans und Isobuten **132** (unten).

Zum einen ist es möglich, dass die oben abgebildeten Zersetzungsprodukte mit der Zeit in den gelagerten Lösungen der Lithiumalkyle entstehen und zum anderen wäre denkbar, dass die Zersetzungsprodukte *in situ* während einer Deprotonierungsreaktion gebildet werden.

Gegen den zweiten Mechanismus spricht, dass bei den Reaktionen, welche mit Deuteriumoxid umgesetzt wurden, keine Masse von 57  $m/z$  [ $(t-Bu)^+$ ] + 1 detektiert werden konnte.

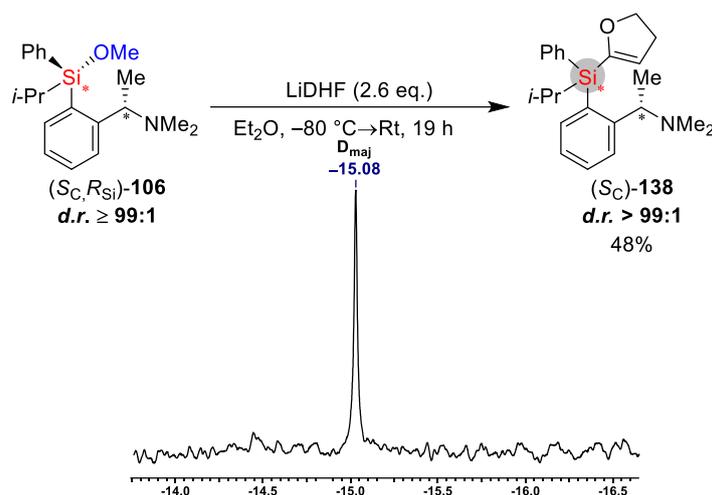
Letztlich konnte der Mechanismus zur Bildung dieser Kopplungsprodukte nicht geklärt werden und bietet Potential für weitere Untersuchungen, da diese Kopplungsprodukte bereits häufiger innerhalb von Experimenten der Arbeitsgruppe aufgetreten sind.

*Es wurde beobachtet, dass die nucleophilen Substitutionen mit sekundären und tertiären Lithiumalkylen nicht ablaufen. Für beide Reaktionen wird ein Nebenprodukt der Masse des Edukts zuzüglich der Masse einer Butylgruppe detektiert. Der Mechanismus zur Bildung dieser Kopplungsprodukte konnte nicht geklärt werden, es liegen jedoch plausible Erklärungsansätze vor. Bei der Reaktion mit *t*-BuLi konnte mithilfe von Isotopenmarkierung eine Lithiierung des Eduktes nachgewiesen werden.*

### 4.3.3 Transformationsstudien mit heterozyklischen Lithiumalkylen

Im weiteren Verlauf wurde die Dihydrofuranylgruppe in das Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** eingeführt. Die Dihydrofuranylgruppe (DHF) stellt eine aktivierte Si–C-Abgangsgruppe an Silanen dar. Der große Vorteil dieser Gruppe ist, dass sie ohne Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren von einer Reihe von Nucleophilen chemoselektiv substituiert werden kann.<sup>[64–69]</sup> Sie stellt daher eine potentielle alternative Si-Abgangsgruppe im Vergleich zu gängigen Methoxy- oder Chlorsilanen, dar. Aufgrund ihrer geringeren Elektronegativität werden definierte Reaktionswege erwartet, da pentakoordinierte Intermediate weniger stabilisiert werden sollten.

Da lithiiertes Dihydrofuran nicht kommerziell erhältlich ist, muss dieses *in situ* hergestellt werden. Hier konnte innerhalb von eigenen Vorarbeiten die Lithierungsmethode (Diethylether,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h) optimiert werden.<sup>[144]</sup> Das lithiierte DHF wurde anschließend auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit dem Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** versetzt (siehe Schema 4.40).

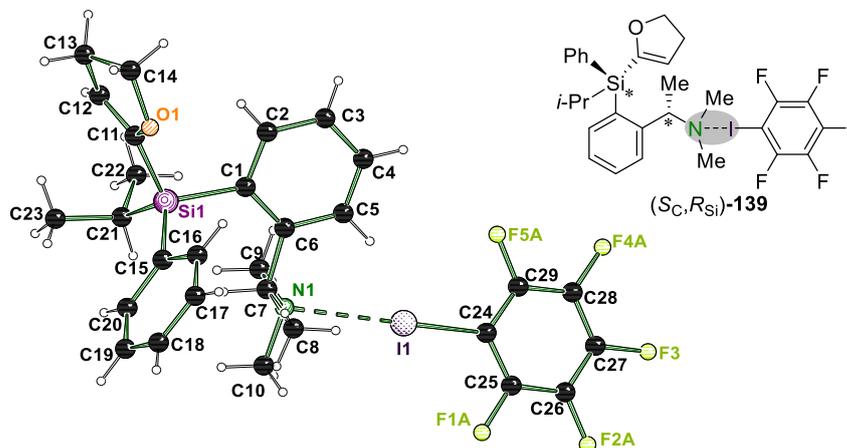


**Schema 4.40:** Nucleophile Substitution von Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit lithiiertem DHF in Diethylether. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses aus dem <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum.

Das Produkt ( $S_C$ )-**138** konnte mit einer Ausbeute von 48% isoliert und anschließend vollständig charakterisiert werden. Das Diastereomerenverhältnis wurde aus dem <sup>29</sup>Si-NMR bestimmt. Es konnte ein Diastereomerenverhältnis von größer 99:1 erhalten werden. Es wird somit erneut der vollständige Erhalt der stereochemischen Integrität am Siliciumzentrum beobachtet.

Die Diastereomerenverhältnisse erlauben noch keinen Rückschluss auf die absolute Konfiguration, weshalb eine Aufklärung durch Einkristallröntgenstrukturanalyse notwendig ist. Wie zuvor wurde die hier erhaltene Verbindung über die Halogenbrücken-Methode kristallisiert.

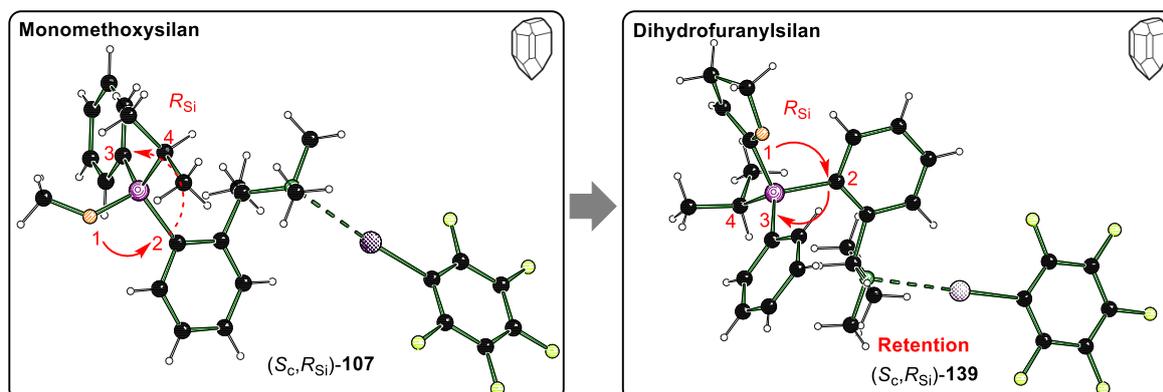
In Gegenwart von Pentafluoriodbenzol konnten Einkristalle isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Das Dihydrofuranysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**138** konnte mit Pentafluoriodbenzol als molekulares Addukt ( $S_C, R_{Si}$ )-**139** im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $C_2$  bei  $-80\text{ °C}$  in Form von farblosen Blöcken erhalten werden (siehe Abbildung 4.53).



**Abbildung 4.53:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C, R_{Si}$ )-**139**. Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Die zweite Fehlordnungslage ist für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Dargestellt ist Part 1 mit 56% Besetzung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.874(3), C24–I1 2.099(3), C24–I1–N1 176.30(15). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 22%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.31.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Halogenbrücken-Addukte, welche einen Iod-Stickstoff-Kontakt zwischen dem Aminrückgrat und der Halogenverbindung **69** ausbilden. Abgebildet wurde lediglich das Addukt mit dem kürzeren Iod–Stickstoff-Abstand. Die I1–N1-Wechselwirkung hat einen Abstand von 2.874(3) Å und die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ist mit 22% in einem typischen Bereich. Der Winkel der Halogenbrücke liegt mit 176.30(15)° ebenfalls in einem für Halogenbrücken normalen Bereich. Auch die leicht verzerrt tetraedrische Umgebung am Silicium und die Si–C-Abstände entsprechen der Norm. Die Fluoratome am PFIB **69** sind mit einer Bestzung von 56% zu 44% fehlgeordnet.

Über die CIP-Priorisierung konnte der Molekülstruktur im Festkörper **139** die  $S_C, R_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.55).



**Abbildung 4.54:** Bestimmung der absoluten Konfiguration am Silicium über die Bildung eines Halogenbrücken-Addukts.

Die abgebildete Festkörperstruktur untermauert den hochdefinierten stereospezifischen Substitutionsverlauf mit heterozyklischen Lithiumalkylen ebenfalls unter Retention der Konfiguration.

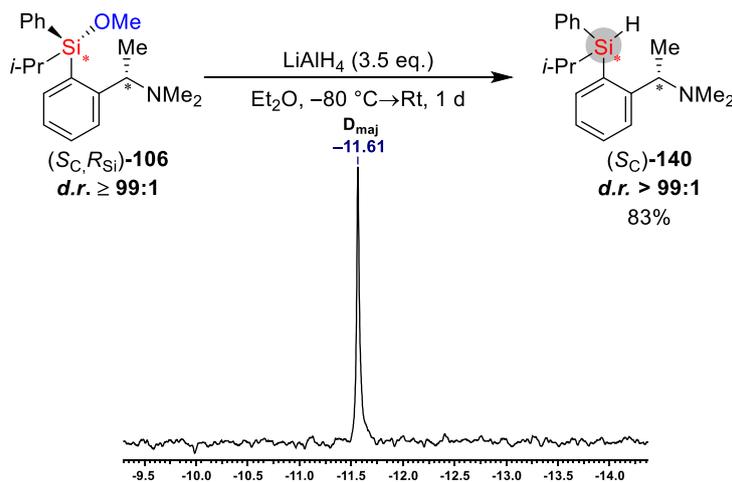
Dies zeigt den ersten Zugang zu einer stereochemisch reinen Dihydrofuranylverbindung.

*Mithilfe des lithiierten DHFs konnte ebenfalls eine Transformation an Monomethoxysilanen unter Stereospezifität und Retention der Konfiguration am Silicium beobachtet werden. Die absolute Konfiguration konnte über eine Molekülstruktur im Festkörper mithilfe der Halogenbrücken-Methode erhalten werden.*

### 4.3.4 Transformationsstudien mit Hydriden

Nachdem verschiedene Arten von Lithiumalkylen zur Untersuchung des stereochemischen Verlaufs der Substitution von Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** verwendet wurden, sollte im Folgenden die Reaktion mit Hydriden in Form von Lithiumaluminiumhydrid als Hydrid-Quelle untersucht werden.

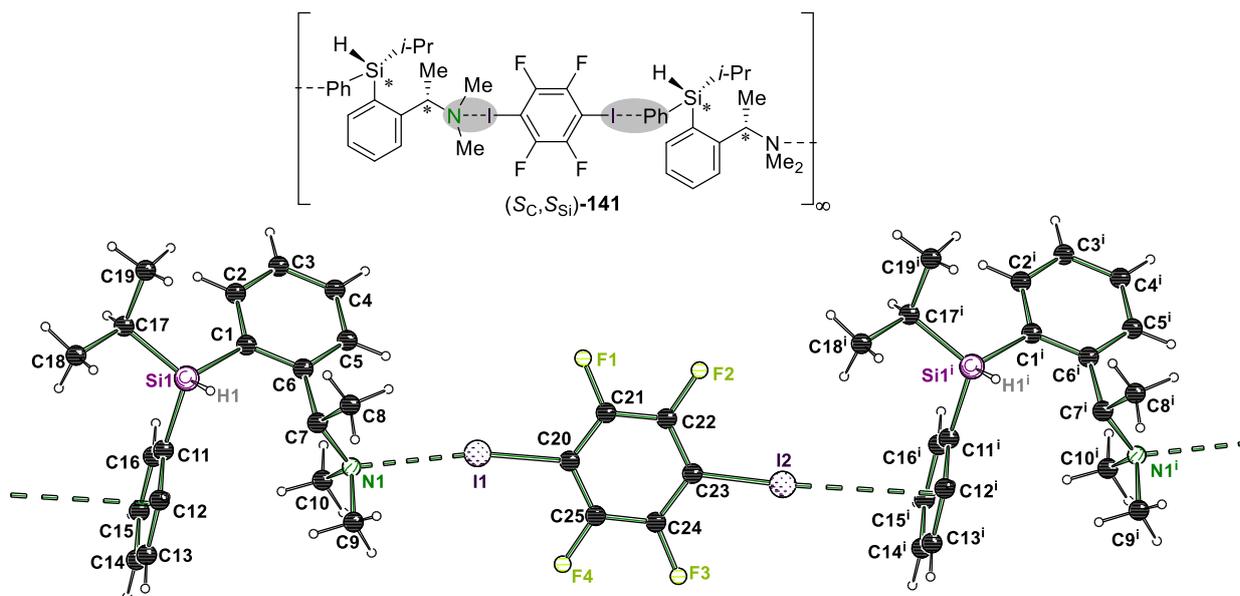
Dazu wurde zu dem Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** in Diethylether bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  Lithiumaluminiumhydrid hinzugefügt (siehe Schema 4.41).



**Schema 4.41:** Nucleophile Substitution von Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum.

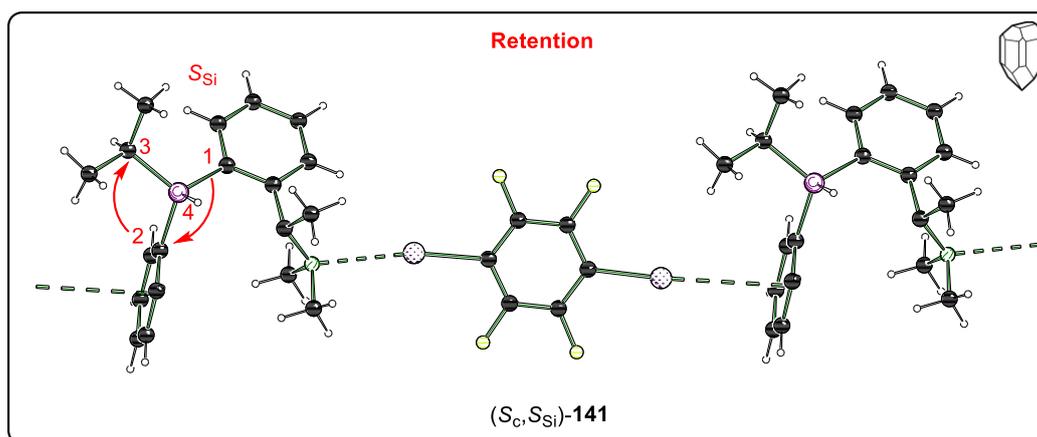
Das gewünschte Produkt ( $S_C$ )-**140** konnte mit einer Ausbeute von 83% isoliert und anschließend vollständig charakterisiert werden. Das Diastereomerenverhältnis wurde erneut über das  $^{29}\text{Si}$ -NMR bestimmt. Es konnte ein Verhältnis von größer 99:1 bestimmt werden was für den vollständigen Erhalt der stereochemischen Information am Siliciumzentrum spricht.

Wie zuvor wurde die absolute Konfiguration mithilfe der Halogenbrücken-Methode aufgeklärt. In Gegenwart von 1,4-Diiodtetrafluorbenzol konnten Einkristalle isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Festkörper ( $S_C, S_{Si}$ )-**141**, wurde im triklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $P1$  bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken erhalten (siehe Abbildung 4.55).



**Abbildung 4.55:** Molekülstruktur im Festkörper von  $(S_C, S_{Si})$ -141, die verwendete Symmetrieoperation lautet:  $i = -2+x, 1+y, z$ . Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.899(3), C20–I1 2.108(4), I2– $\pi$  3.486(2), C23–I2 2.070(5), C20–I1–N1 168.36(14), C22–I2– $\pi$  170.45(18). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 22%, I2– $\pi$  9%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.31.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich je zwei Moleküle Organosilan  $(S_C, S_{Si})$ -140 und Halogenverbindung 70. Die hier dargestellte Verbindung bildet über ein Molekül 1,4-Diiodtetrafluorbenzol ein Halogenbrücken-Addukt aus. Aufgrund der zwei Iodatome der Halogenverbindungen wird ein Koordinationspolymer ausgebildet. Es werden zwei Moleküle des Organosilans  $(S_C, S_{Si})$ -140 über das DITFB 70 miteinander verknüpft. Auf der einen Seite wird eine Halogenbrücke zwischen dem I1- und N1-Atom mit einem Abstand von 2.899(3) Å ausgebildet, während das zweite Iodatom I2 eine Wechselwirkung mit dem Phenylring am Silicium mit einem Abstand von 3.486(2) Å eingeht. Die Wechselwirkungsstärken liegen in ähnlichen Bereichen im Vergleich zu den zuvor erhaltenen Strukturen. Ebenfalls wurde eine ähnliche Verlängerung der C–I-Bindung für die I–N-Kontakte beobachtet. Innerhalb dieser Festkörperstruktur hat die I– $\pi$ -Wechselwirkung keine merkliche Verlängerung der C–I-Bindung zur Folge. Die Bindungswinkel der Wechselwirkungen sind in zu erwartenden Bereichen. Auch die Bindungslängen und -winkel am Silan stimmen mit den zuvor erhaltenen Halogenbrücken-Addukten überein. Über die CIP-Priorisierung konnte der Molekülstruktur im Festkörper die  $S_C, S_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.46). Somit kann für die Umsetzung des Monomethoxysilans  $(S_C, R_{Si})$ -106 mit Hydriden der vollständige Erhalt der absoluten Konfiguration beobachtet werden.



**Abbildung 4.56:** Bestimmung der absoluten Konfiguration am Silicium über die Bildung eines Halogenbrücken-Addukts.

Si-stereogene Monohydridosilane stellen eine sehr interessante Verbindungsklasse für Folgechemie dar. Im Vergleich zur C–H-Bindung ist das Wasserstoffatom in der Si–H-Bindung elektronegativer als das Silicium. Außerdem ist die Si–H-Bindung länger und schwächer. Diese Eigenschaften machen diese Verbindungsklasse zu reaktiven und synthetisch wertvollen Molekülen. Monohydridosilane finden vor allem in der asymmetrischen Synthese, als Vorstufen für Si-stereogene Organosilane, als chirale Auxiliare oder als chirale Reagenzien für die Erzeugung von Chiralität an Kohlenstoffzentren Anwendung. Des Weiteren können sie aber auch als molekulare Sonden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen eine wichtige Rolle spielen.<sup>[60]</sup>

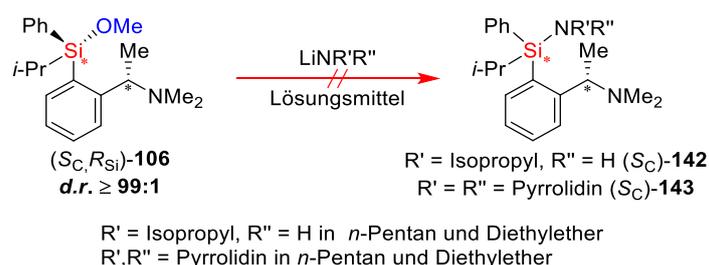
Das hier dargestellte enantiomeren- und diastereomerenreine Monohydridosilane ( $S_C, S_{Si}$ )-**140** hat großes Potential für die oben dargestellten Anwendungsgebiete und könnte in Zukunft für weiterführende Studien genutzt werden.

*Es zeigt sich, dass durch die nucleophile Substitution von Monomethoxysilanen mit Hydriden ein stereospezifischer Verlauf der Reaktion unter Retention der Konfiguration am Silicium beobachtet werden kann. Die absolute Konfiguration konnte über eine Molekülstrukturen im Festkörper mithilfe der Halogenbrücken-Methode nachgewiesen werden. Daher ist das hier untersuchte System geeignet einen Zugang zur höchst wertvollen Substanzklasse der Hydridosilane in stereochemisch reiner Form zu liefern.*

### 4.3.5 Transformationsstudien mit Lithiumamiden

Als letzte Gruppe der Nucleophile wurde die Transformation des Monomethoxysilans ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit Lithiumamiden durchgeführt. Silazane stellen eine interessante Verbindungsklasse in der Industrie dar, wo sie häufig als Präkursor für Materialien, wie Keramiken oder Oberflächenbeschichtungen verwendet werden.<sup>[145]</sup> Besonders Si-stereogene Silazane sind für die Bildung chiraler Oberflächen von großem Interesse.

Bei erster Betrachtung erscheint die Reaktivität eher ungewöhnlich, da die Si–O-Bindung gegenüber der Si–N-Bindung deutlich bevorzugt ist. Innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe konnte aber durch quantenchemische Berechnungen gezeigt werden, dass die Bildung des entstehenden Lithiumsalzes die Triebkraft der Reaktion ist. Besonders JONATHAN BAUER und LUKAS ZIBULA beschäftigten sich im Rahmen ihrer Dissertationen mit der Synthese von Silazanen ausgehend von Methoxysilanen.<sup>[70,146]</sup> Als Stickstoff-Nucleophile wurden das primäre Isopropylamid und das sekundäre lithiierte Pyrrolidin verwendet. Die Amide wurden zuvor *in situ* im jeweiligen Lösungsmittel mit *n*-Butyllithium bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  generiert und anschließend bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  mit dem Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** versetzt (siehe Schema 4.42).



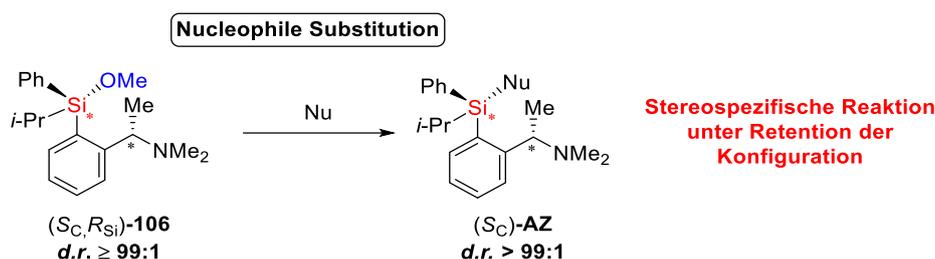
**Schema 4.42:** Reaktion von Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**106** mit Lithiumamiden in polaren und unpolaren Lösungsmitteln.

Die Reaktion wurde mittels GC/EI-MS untersucht und in beiden Fällen konnte keine Produktbildung verzeichnet werden. Eine mögliche Ursache für das Misslingen der Reaktion könnte die sterische Überfrachtung am Silicium und die Größe des Lithiumamids sein. Ebenfalls könnte die Aktivierungsenergie für die nucleophile Substitution zu hoch sein, sodass für die Reaktion mehr Energie unter Rückfluss oder durch Mikrowellenstrahlung erzielt werden könnte. JAN LUKAS KIRCHHOFF aus der eigenen Arbeitsgruppe beschäftigt sich intensiver mit der Synthese von Aminosilanen unter Mikrowellenstrahlung.

*Es konnten keine Silazane ausgehend von den verwendeten Monomethoxysilanen mit Lithiumamiden dargestellt werden.*

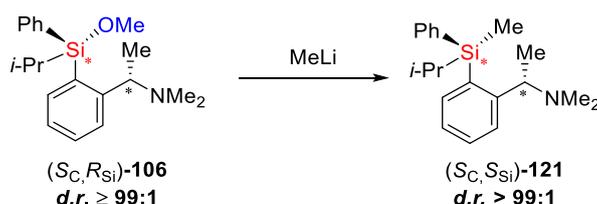
### 4.3.6 Mechanistische Betrachtung der Transformation Si-stereogener Monomethoxysilane mit verschiedenen Nucleophilen

Auf Basis der zuvor erhaltenen experimentellen Befunde der Substitutionsversuche soll mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen ein möglicher Mechanismus für die Transformation der verbliebenen Methoxygruppe postuliert werden. Es konnte für primäre Lithiumalkyle, heterozyklische Lithiumalkyle und Hydride ein stereochemisch definierter Verlauf der Substitution der Methoxygruppe unter Retention beobachtet werden (siehe Schema 4.43).



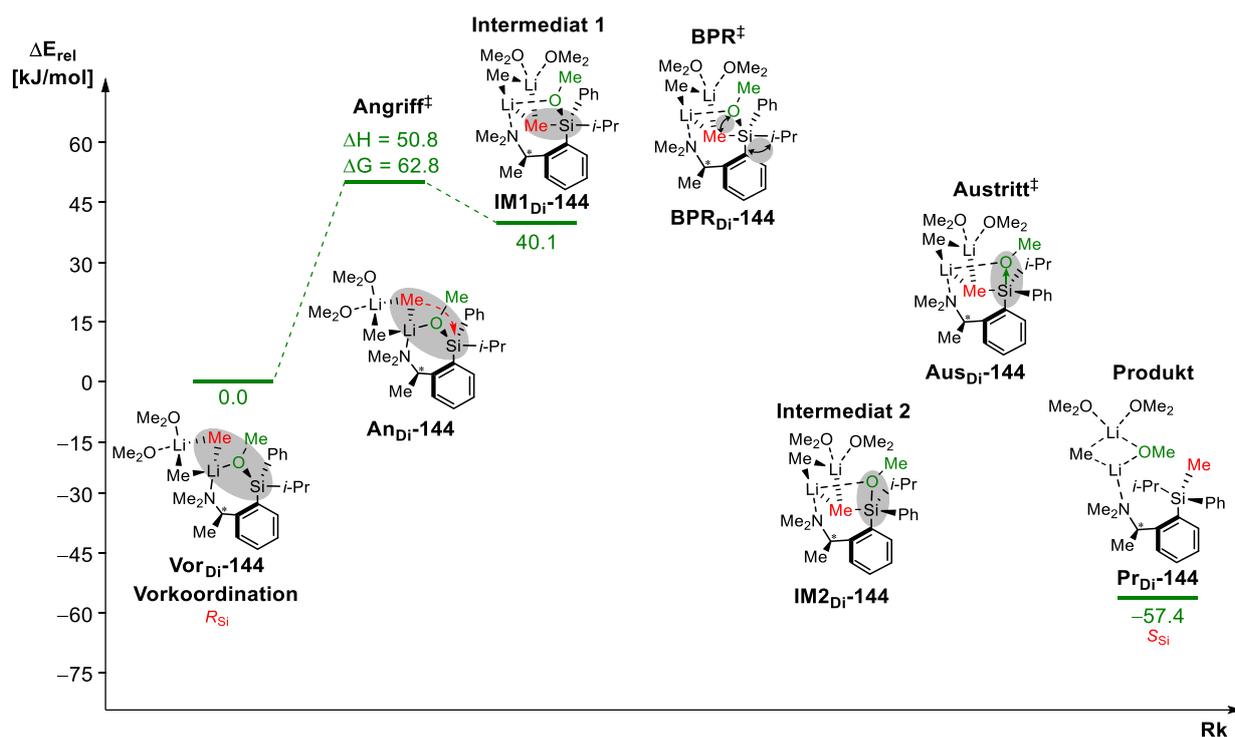
**Schema 4.43:** Stereospezifischer Verlauf der nucleophilen Substitution des Monomethoxysilans durch primäre Lithiumalkyle, heterozyklische Lithiumalkyle und Hydride unter Retention der Konfiguration.

Analog zur Desymmetrisierung unter Bildung Si-stereogener Monomethoxysilane wird für die Transformation der Methoxysilane ein analoger Mechanismus über eine innere nucleophile Substitution angenommen (siehe Kapitel 4.2.4). Als Modellsystem für die quantenchemischen Berechnungen soll die nucleophile Substitution des Monomethoxysilans  $(S_C, R_{Si})\text{-106}$  mit Methyllithium dienen, welche im Experiment unter Retention und vollständigem Erhalt der stereochemischen Information am Siliciumzentrum abläuft (siehe Schema 4.44).



**Schema 4.44:** Modellsystem zur Berechnung der stereospezifischen Transformation des Monomethoxysilans mit Methyllithium.

In Schema 4.45 ist der mögliche Mechanismus der stereospezifischen Transformation des Monomethoxysilans  $(S_C, R_{Si})\text{-106}$  für die Substitution mit Methyllithium dargestellt. Es wurde analog zu Kapitel 4.2.4 die energetisch günstigste Vorkoordination, die zum  $S_{Si}$ -konfigurierten Produkt führt, verwendet. Die quantenchemischen Berechnungen wurden auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) durchgeführt.

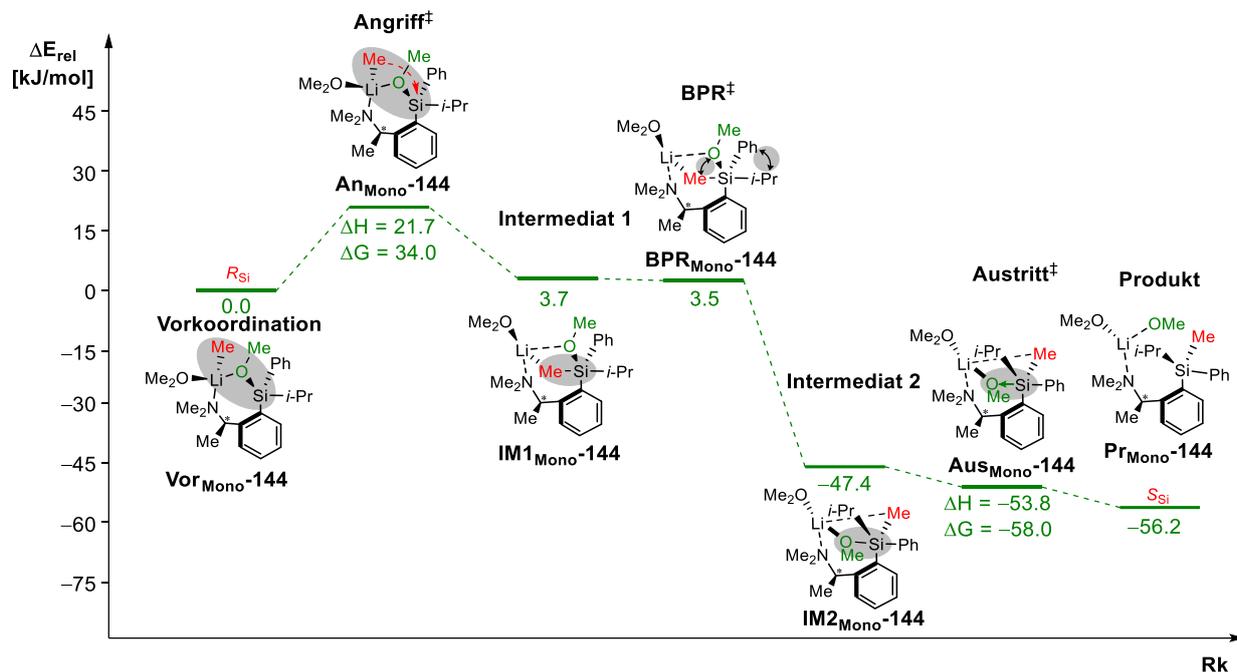


**Schema 4.45:** Reaktionsverlauf der inneren nucleophilen Substitution eines Monomethoxysilans und Bildung eines Si-stereogenen Tetraorganosilans basierend auf einem dimeren Lithiumaggregat. Die Berechnungen erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p). Angegeben sind die Geometrien und relativen Energien der stationären Punkte. Die GIBBS-Energien sind für eine Temperatur von 298 K angegeben.

Bei diesem Mechanismus wird durch die Vorkoordination des Lithiumreagenzes vorgegeben, an welcher Stelle das Nucleophil am Siliciumzentrum eintritt, nämlich in den gleichen stereochemischen Raum in dem sich die Abgangsgruppe befindet. Mit einer Barriere von 50.8 kJ/mol kann das Intermediat **IM1** (40.1 kJ/mol) ausgehend vom nucleophilen Angriff des Methanids gebildet werden. Innerhalb einer **BPR** (BERRY-Pseudorotation) wird die Methoxygruppe in axiale Position gestellt und somit **IM2** gebildet. Im nächsten Schritt kann die Methoxygruppe aus der für den Austritt bevorzugten axialen Position aus dem Intermediat austreten und es wird das gewünschte  $S_{Si}$ -konfigurierte Produkt **Pr** (-57.4 kJ/mol) gebildet.

Es konnte sowohl die BPR, das Intermediat 2 als auch der Austritt nicht als stationäre Punkte berechnet werden. Die quantenchemischen Berechnungen der vormodellierten Struktur von IM2 brach mehrere Male ab oder mündete in der Produktstruktur. Dies könnte darin begründet sein, dass die stationären Punkte energetisch sehr nah beieinander liegen, so dass sie bei der Energieoptimierung durch kleine Positionsänderung der Atomlagen, die stationären Punkte der flachen Potentialhyperfläche schnell überlaufen werden. Daraufhin wurde das System noch weiter vereinfacht, indem quantenchemische Berechnungen auf Basis des Lithium-

monomers auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p) durchgeführt wurden, da hier das Siliciumzentrum im Fokus stehen sollte und nicht die Li-Aggregate (siehe Schema 4.46).



**Schema 4.46:** Reaktionsverlauf der inneren nucleophilen Substitution eines Monomethoxysilans und Bildung eines Si-stereogenen Tetraorganosilans basierend auf einem monomeren Lithiumalkyl. Die Berechnungen erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d,p). Angegeben sind die Geometrien und relativen Energien der stationären Punkte. Die GIBBS-Energien sind für eine Temperatur von 298 K angegeben.

Die quantenchemischen Berechnungen ausgehend von dem monomeren Lithiumalkyl liefern mit einer Barriere von 21.7 kJ/mol für den axialen nucleophilen Angriff des Methanids das Intermediat **IM1** (3.7 kJ/mol). Da das Nucleofug bevorzugt axial austreten möchte, muss über eine **BPR** (BERRY-Pseudorotation), ein Austausch der axialen und äquatorialen Substituenten stattfinden. Diese Rotation läuft mit 3.5 kJ/mol barrierefrei ab. Anschließend wird mit einem deutlichen Energiegewinn von -47.4 kJ/mol das Intermediat **IM2** gebildet. **IM2** liegt mit 51.0 kJ deutlicher niedriger als **IM1**, weshalb eine Umwandlung zurück zu **IM1** nicht stattfinden kann. Auch die anschließende Abspaltung der axial befindlichen Methoxygruppe ist mit -53.8 kJ/mol gegenüber des zweiten Intermediats stark bevorzugt und mündet schließlich im  $S_{Si}$ -konfigurierte Produkt **Pr** (-56.2 kJ/mol). Mithilfe der quantenchemischen Berechnungen kann die experimentell beobachtete Stereospezifität untermauert werden, da der irreversible Schritt der BERRY-Pseudorotation in das energetisch stark bevorzugte Intermediat 2 mündet und anschließend unter Energiegewinn das  $S_{Si}$ -konfigurierte Produkt gebildet wird.

---

*Es kann eine Mechanismushypothese basierend auf quantenchemischen Berechnungen aufgestellt werden, nach der die verbliebene Methoxygruppe im Monomethoxysilan unter Retention der Konfiguration über den Mechanismus einer inneren nucleophilen Substitution ersetzt wird. Die quantenchemischen Berechnungen untermauern die experimentell beobachtete Stereospezifität, da ein irreversibler Schritt der Berry-Pseudorotation zum zweiten Intermediat führt, welches unter Energiegewinn im beobachteten Produkt mündet.*

#### **4.3.7 Zwischenfazit**

Die wichtigsten Erkenntnisse dieses Kapitels sind im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst:

- *Die nucleophile Substitution der Monomethoxysilane verläuft stereospezifisch unter Retention der Konfiguration am Silicium für primäre Lithiumalkyle, heterozyklische Lithiumalkyle und Hydride ab.*
- *Mithilfe der Halogenbrücken-Methode konnte erfolgreich die absolute Konfiguration für alle Transformationen aufgeklärt werden.*
- *Eine Substitution mit sekundären und tertiären Lithiumalkylen kann nicht beobachtet werden, stattdessen kommt es zur Deprotonierung der zweiten ortho-Position und zur Bildung eines Additions-Nebenproduktes.*
- *Es konnte eine Mechanismushypothese mithilfe von quantenchemischen Berechnungen für die Transformation der übrigen Methoxygruppe erarbeitet werden, welche den Mechanismus einer inneren nucleophilen Substitution annimmt. Die quantenchemischen Berechnungen untermauern die experimentell beobachtete Stereospezifität, da ein irreversibler Schritt der Berry-Pseudorotation zum zweiten Intermediat führt, welches unter Energiegewinn im beobachteten Produkt mündet.*

Im Folgenden sind die wichtigsten Bindungslängen und die Abweichungen der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für die in diesem Kapitel vorgestellten Halogenbrücken-Addukte aufgelistet (siehe Tabelle 4.30).

**Tabelle 4.30:** Übersicht aller C-I- und I-X-Abstände (X = C,N) und die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der XB-Addukte mit Organosilanen. Die Bindungslängen von **69** und **70** wurde aus der Dissertation von F. OTTE übernommen.<sup>[95]</sup>

Nummer	Struktur	C-I- Abstand [Å]	I-X- Abstand [Å]	Abweichung [%]
<b>69</b> <sup>[95]</sup>		2.0708(6) 2.0748(6)	–	–
<b>70</b> <sup>[95]</sup>		2.0740(5)	–	–
(S <sub>C</sub> ,S <sub>Si</sub> )- <b>122</b>		2.1128(5)	I–N 2.8511(5)	I–N 23%
(S <sub>C</sub> ,S <sub>Si</sub> )- <b>123</b>		2.1118(9)	I–N 2.8092(8)	I–N 24%
		2.0769(10)	I–π 3.4543(7)	I–π 9%
		2.1031(9)	I–N 2.8403(8)	I–N 23%
		2.0731(9)	I–π 3.3346(7)	I–π 12%
(S <sub>C</sub> ,R <sub>Si</sub> )- <b>124</b>		2.102(3)	I–N 2.854(3)	I–N 23%
		2.072(3)	I–π 3.3619(16)	I–π 12%
(S <sub>C</sub> ,R <sub>Si</sub> )- <b>139</b>		2.099(3)	I–N 2.874(3)	I–N 22%
		2.104(3)	I–N 2.919(3)	I–N 21%
(S <sub>C</sub> ,S <sub>Si</sub> )- <b>141</b>		2.108(4)	I–N 2.899(3)	I–N 22%
		2.070(5)	I–π 3.486(2)	I–π 9%
		2.096(4)	I–N 2.963(3)	I–N 20%
		2.076(5)	I–π 3.4315(18)	I–π 10%

**Tabelle 4.31:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von  $(S_C, R_{Si})$ -139 und  $(S_C, R_{Si})$ -141.

<b>Verbindung</b>	<b><math>(S_C, R_{Si})</math>-139 (B2289)</b>	<b><math>(S_C, R_{Si})</math>-141 (B2194)</b>
Empirische Formel	$C_{29}H_{31}F_5INOSi$	$C_{25}H_{27}F_4I_2NSi$
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	659.54	699.36
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>C2</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> [Å]	41.2307(13)	9.5623(5)
<i>b</i> [Å]	7.3291(3)	10.1062(6)
<i>c</i> [Å]	19.3293(6)	15.1378(9)
$\alpha$ [°]	90	82.870(2)
$\beta$ [°]	97.0480(10)	82.798(2)
$\gamma$ [°]	90	67.721(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5796.9(3)	1338.33(13)
Formeleinheit pro Zelle	8	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.511	1.735
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.201	2.436
<i>F</i> (000)	2656.0	680.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.108 × 0.1 × 0.055	0.148 × 0.139 × 0.033
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Messbereich $2\theta$ [°]	3.982 bis 61.02	4.62 bis 73.002
	$-58 \leq h \leq 58$	$-15 \leq h \leq 15$
Index-Breite	$-10 \leq k \leq 10$	$-16 \leq k \leq 16$
	$-27 \leq l \leq 27$	$-25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	178979	144894
Unabhängige Reflexe	17724 [ $R_{int} = 0.0536$ , $R_{sigma} = 0.0280$ ]	25926 [ $R_{int} = 0.0457$ , $R_{sigma} = 0.0333$ ]
Daten/Restraints/Parameter	17724/1/740	25926/3/613
Goodness-of-fit von $F^2$	1.034	1.026
Endgültige R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0305$ , $wR_2 =$ 0.0628	$R_1 = 0.0347$ , $wR_2 =$ 0.0769
Endgültige R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0382$ , $wR_2 =$ 0.0661	$R_1 = 0.0414$ , $wR_2 =$ 0.0807
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	1.56/−0.72	1.81/−1.17
Flack-Parameter	−0.032(4)	−0.012(7)

#### 4.4 Diastereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuranyl)silanen

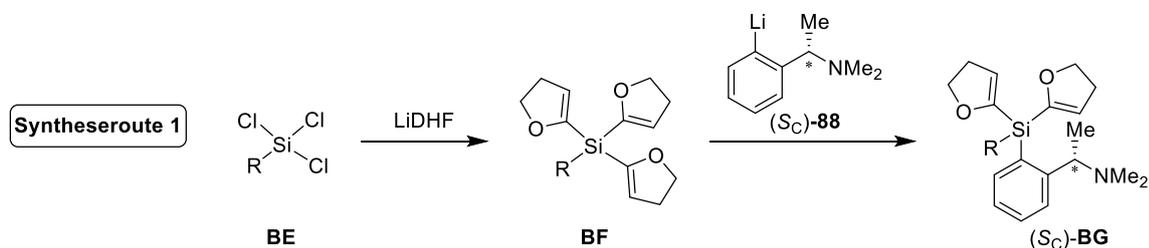
Die Dihydrofuranylgruppe (DHF) stellt eine aktivierte Si–C-Abgangsgruppe an Silanen dar, welche den großen Vorteil hat, dass diese ohne Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren von einer Reihe von Nucleophilen chemoselektiv substituiert werden kann.<sup>[64–69]</sup> Sie stellt im Vergleich zu gängigen Methoxy- oder Chlorsilanen eine potentielle alternative Si-Abgangsgruppe dar. Da durch die geringere Elektronegativität der DHF-Gruppe pentakoordinierte Intermediate weniger stabilisiert werden sollten, werden definiertere Reaktionswege erwartet.

Zuvor wurde die diastereoselektive Synthese von Methoxysilanen basierend auf dem aminhaltigen chiralen Rückgrat (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**) untersucht, die analoge Syntheseroute sollte mit Dihydrofuranylsilanen durchgeführt werden.

Die Synthesen der Dihydrofuranylsilane haben sich im Vergleich zu den Methoxysilanen als weniger robust herausgestellt. Da das Ziel dieser Arbeit jedoch in der Untersuchung der stereochemischen Verläufe der Reaktionen und nicht in deren synthetischer Optimierung bestand, wurden keine Versuche zur Verbesserung der Reaktionsbedingungen unternommen. Die erhaltenen Produktmengen waren ausreichend, um die gewünschten Einblicke zu gewähren.

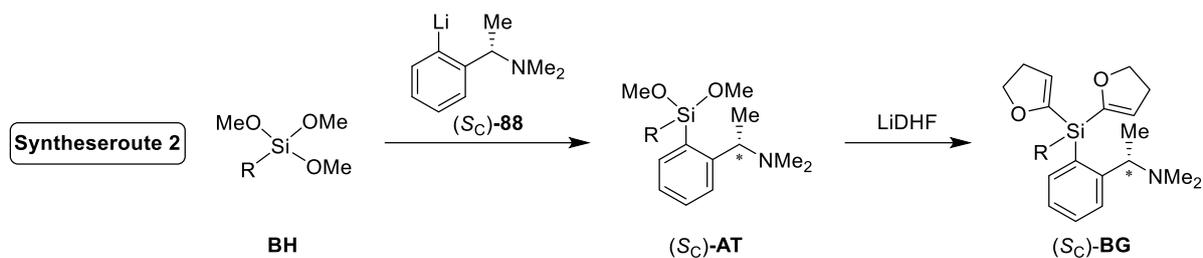
##### 4.4.1 Darstellung und Kristallisation der prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)silane

Zum Aufbau der verschiedenen Si-prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)vorstufen wurden zwei Syntheserouten verwendet. Syntheseroute 1 führt über die Bildung der Tris(dihydrofuranyl)silane **BF** ausgehend von den Trichlorsilanen **BE** und der anschließenden Umsetzung mit dem lithiierten Aminrückgrat (*S<sub>C</sub>*)-**88** zu dem gewünschten Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**BG** (siehe Schema 4.47).



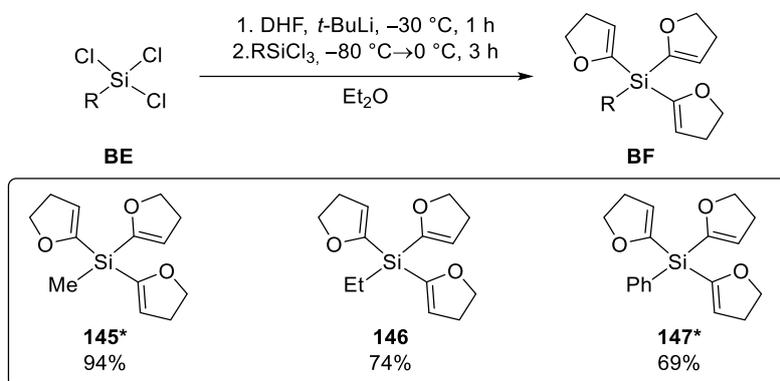
**Schema 4.47:** Syntheseroute 1 zur Herstellung der Si-prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)silane (*S<sub>C</sub>*)-**BG**. R = Organyl.

Hingegen führt Syntheseroute 2 über die Si-prostereogenen Dimethoxyvorstufen (*S<sub>C</sub>*)-**AT**, welche anschließend mit lithiiertem DHF zu den entsprechenden Si-prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)silanen (*S<sub>C</sub>*)-**BG** umgesetzt werden (siehe Schema 4.48).



**Schema 4.48:** Syntheseroute 2 zur Herstellung der Si-prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)silane ( $S_C$ )-**BG**. R = Organyl.

Begonnen bei Syntheseroute 1 wurden im Rahmen dieser Arbeit drei Tris(dihydrofuranyl)silane hergestellt, indem zuerst lithiiertes DHF *in situ* generiert wurde (siehe Schema 4.49). Die Synthese der Dihydrofuranylsilane erfolgte mit Ausbeuten bis zu 94%.

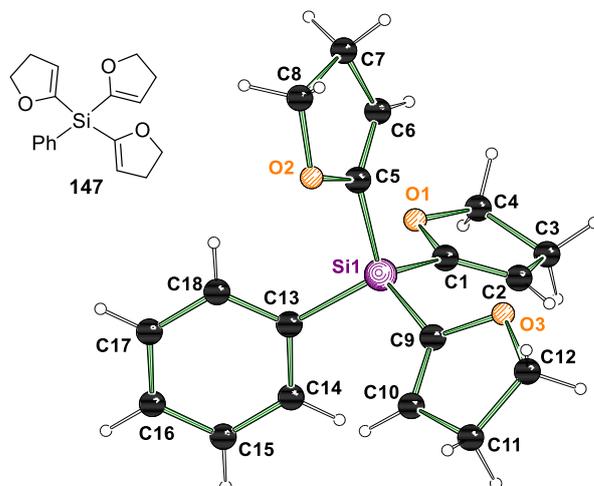


**Schema 4.49:** Darstellung der Tris(dihydrofuranyl)silane **BF** unter Angabe der isolierten Ausbeuten. Alle markierten Verbindungen(\*) wurden bereits im Rahmen der Dissertation von EVA BARTH synthetisiert und charakterisiert.<sup>[58]</sup>

Die markierten Verbindungen (\*) konnten bereits innerhalb der Arbeit von BARTH isoliert und charakterisiert werden.<sup>[58]</sup> Das Methyl(dihydrofuranyl)- **145** und Phenyl(dihydrofuranyl)silan **147** wurden bereits im Rahmen der Arbeiten von LUKEVICS über eine andere Synthesestrategie dargestellt.<sup>[147]</sup>

Die oben dargestellten Verbindungen wurden innerhalb dieser Arbeit hergestellt, aufgereinigt und durch GC/EI-MS, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Für Phenyl(dihydrofuranyl)silan **147** wurden Einkristalle isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht.

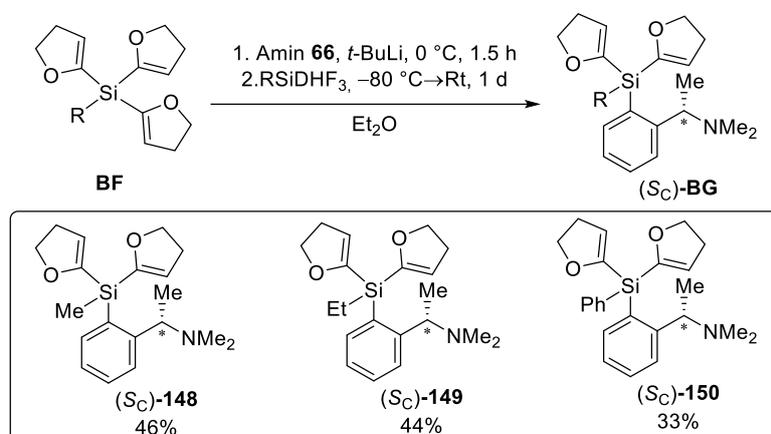
Die Molekülstruktur im Festkörper wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  bei  $-30\text{ °C}$  in Form von farblosen Blöcken erhalten (siehe Abbildung 4.57).



**Abbildung 4.57:** Molekülstruktur im Festkörper von **147**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8633(9), Si1–C5 1.8638(9), Si1–C9 1.8670(9), Si1–C13 1.8662(9), C1–C2 1.3314(12), C5–C6 1.3317(12), C9–C10 1.3348(12), C1–Si1–C5 107.26(4), C1–Si1–C9 107.99(4), C1–Si1–C13 112.97(4), C5–Si1–C9 112.15(4), C5–Si1–C13 109.53(4), C5–Si1–C13 107.01(4). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.32.

Die oben dargestellte Festkörperstruktur **147** konnte mit der Molekülstruktur im Festkörper von Methyl(dihydrofuranyl)silan **145** bereits veröffentlicht werden.<sup>[148]</sup> Die Doppelbindung im Dihydrofuranylring kann durch die C–C-Bindungslängen eindeutig zugeordnet werden. Die Bindungslängen der C=C-Doppelbindungen der DHF-Gruppe liegen zwischen 1.3314(12)–1.3348(12) Å und stimmen somit mit der Literatur überein.<sup>[149]</sup> Die Bindungslängen der Si–C-Einfachbindungen liegen in einem charakteristischen Bereich von 1.85–1.88 Å.<sup>[149]</sup> Das Siliciumzentrum ist in einer leicht verzerrten Tetraederstruktur, was zum einen an den sterischen Effekten der Substituenten liegen kann, zum anderen kann dies auch durch Packungseffekte hervorgerufen werden.

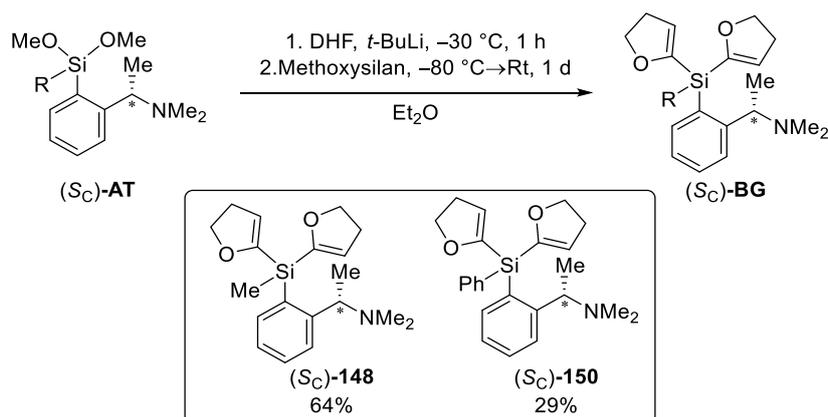
Im zweiten Schritt der Syntheseroute 1 werden die zuvor synthetisierten Tris(dihydrofuranyl)silane mit dem lithiierten Aminrückgrat (S<sub>C</sub>)-**88**, über eine Si-C- zu Si-C-Transformation, umgesetzt (siehe Schema 4.51).



**Schema 4.50:** Darstellung der Bis(dihydrofuranyl)silane (S<sub>C</sub>)-**BG** ausgehend von Tris(dihydrofuranyl)silanen **BF** unter Angabe der isolierten Ausbeuten.

Die Bis(dihydrofuranyl)silane konnten mit Ausbeuten zwischen 33%–46% isoliert werden. Im Vergleich konnten für die Dimethoxysilane Ausbeuten bis zu 82% erhalten werden, was für eine deutlich höhere Reaktivität der Methoxysilane spricht. Zur Erhöhung der Ausbeuten der Dihydrofuranylsilane könnte die Lithierungszeit des chiralen Aminrückgrats noch erhöht werden, um dadurch den Umsatz der Reaktion zu steigern.

Im Weiteren konnte über Syntheseroute 2 ausgehend von den zuvor synthetisierten Dimethoxysilanen, Methyl(dihydrofuranyl)silan (S<sub>C</sub>)-**148** und Phenyl(dihydrofuranyl)silan (S<sub>C</sub>)-**150** hergestellt werden (siehe Schema 4.51).

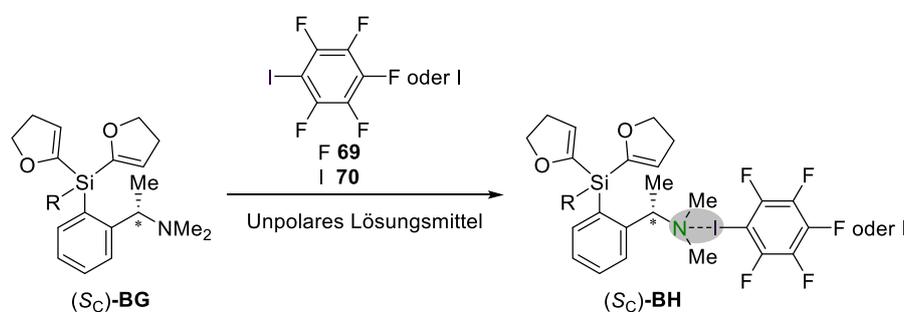


**Schema 4.51:** Darstellung der Bis(dihydrofuranyl)silane (S<sub>C</sub>)-**BG** ausgehend von Dimethoxysilanen unter Angabe der isolierten Ausbeuten.

Für Methyl(dihydrofuranyl)silan (S<sub>C</sub>)-**148** konnte im Vergleich zur Syntheseroute 1 die Ausbeute gesteigert werden. Für das Phenyl(dihydrofuranyl)silan (S<sub>C</sub>)-**150** wurde wie zuvor keine gute Ausbeute erhalten. Eine Problematik bei der Verwendung von Dihydrofuranyl-

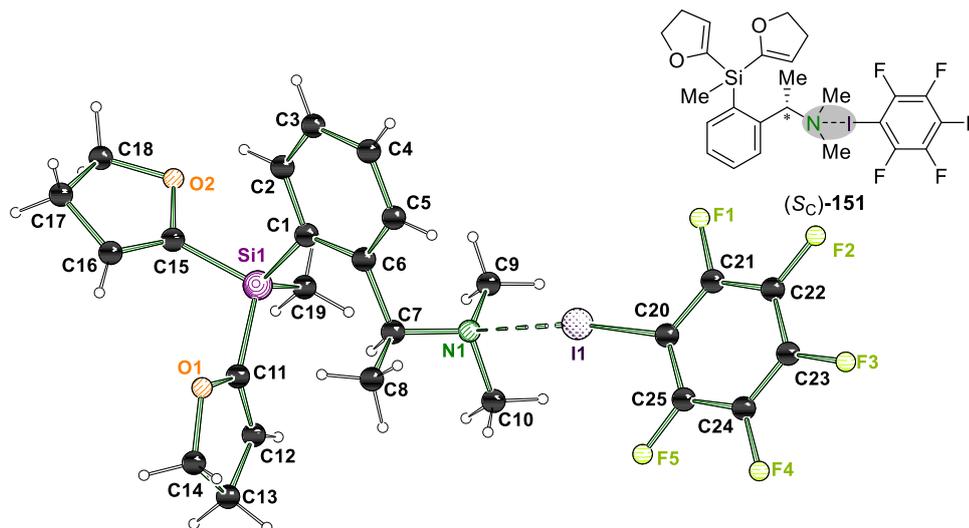
gruppen und großen Substituenten ist, dass die Massen der Verbindungen (im vgl. zu den Methoxyanaloga) sehr groß werden und daher auch die Siedepunkte zur Aufreinigung über Destillation stark steigen. Das führt dazu, dass bei hohen Temperaturen Teile der Verbindung zersetzt werden könnten. Hier müsste in Zukunft getestet werden, ob die Aufreinigung über Säulenchromatographie zielführender ist und dadurch eine Steigerung der Ausbeute erzielt werden kann.

Wie die prostereogenen Dimethoxysilane zuvor sollten die Bis(dihydrofuranyl)silane ebenfalls über die Halogenbrücken-Methode auskristallisiert werden. Dazu wurden die Dihydrofuranylsilane ( $S_C$ )-**BG** in unpolaren Lösungsmitteln gelöst und jeweils mit Pentafluoriodbenzol und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol versetzt und anschließend bei verschiedenen Temperaturen (Rt, 4 °C, -30 °C, -80 °C) gelagert. (siehe Schema 4.52).



**Schema 4.52:** Allgemeine Vorschrift zur Kristallisation der Bis(dihydrofuranyl)silane ( $S_C$ )-**BG** als Halogenbrücken-Addukte mit PFIB **69** und DITFB **70**.

Es konnten für Methyl(dihydrofuranyl)silan ( $S_C$ )-**148** und Pentafluoriodbenzol **69** in *n*-Pentan bei -30 °C Einkristalle in Form von farblosen Blöcken isoliert und einkristallröntgenstrukturanalytisch vermessen werden. Die Molekülstruktur im Festkörper ( $S_C$ )-**151** wurde im monoklinen Kristallsystem in der chirale Raumgruppe  $P2_1$  erhalten (siehe Abbildung 4.58).



**Abbildung 4.58:** Molekülstruktur im Festkörper von (Sc)-151. Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.8801(15), C20–I1 2.0944(16), C20–I1–N1 170.06(6). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: 22%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.32.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei molekulare Halogenbrücken-Addukte bestehend aus einem Silan (Sc)-148 und einer Halogenverbindung 69. Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet.

Der kürzeste Iod-Stickstoff-Abstand liegt bei 2.8801(15) Å und hat eine Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 22%. Es kann eine leichte Verlängerung der C–I-Bindung beobachtet werden und der Bindungswinkel C19–I1–N1 liegt mit 170.06(6)° in einem für Halogenbrücken typischen Bereich. Auch die Bindungslängen und -winkel am Silan entsprechen den Erwartungen.

Für die weiteren Bis(dihydrofuran-yl)silane konnten keine Halogenbrücken-Addukte erhalten werden.

---

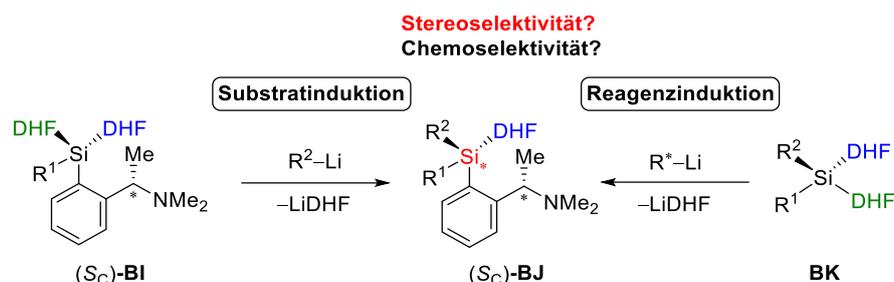
*Es konnten zwei Syntheserouten gezeigt werden über welche die Si-prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)silane synthetisiert werden konnten. Es zeigt sich eine leichte Steigerung der Ausbeute über die Synthese der Dimethoxysilane. Insgesamt müssten die Synthesen der Bis(dihydrofuranyl)silane zur Steigerung der Ausbeuten jedoch noch weiter optimiert werden, wenn die prostereogenen DHF-Silane für präparative Folgechemie genutzt werden sollten. Des Weiteren konnten die Tris(dihydrofuranyl)silane, welche für die erste Syntheseroute notwendig sind, in sehr hohen Ausbeuten isoliert werden und es konnte die Molekülstruktur im Festkörper des Phenyl(dihydrofuranyl)silan **147** erhalten werden. Diese konnte bereits veröffentlicht werden.<sup>[148]</sup> Auch die Kristallisation als Halogenbrücken-Addukt war für das Methylbis(dihydrofuranyl)silan (Sc)-**151** erfolgreich, was einen Einsatz der Halogenbrücken-Methode zur Strukturaufklärung der stereogenen DHF-Silane erwarten lässt.*

**Tabelle 4.32:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **147** und (Sc)-**151**.

<b>Verbindung</b>	<b>147 (B1807)</b>	<b>(Sc)-151 (B1904)</b>
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> Si	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> F <sub>5</sub> INO <sub>2</sub> Si
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	312.43	623.46
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n	P <sub>2</sub> <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	9.4936(6)	14.1516(8)
<i>b</i> [Å]	8.6802(7)	9.1727(5)
<i>c</i> [Å]	19.747(2)	20.1228(10)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	99.743(4)	91.742(2)
$\gamma$ [°]	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1603.8(2)	2610.9(2)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.294	1.586
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.156	1.331
<i>F</i> (000)	664.0	1248.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.000 × 0.583 × 0.362	0.188 × 0.147 × 0.111
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.354 bis 65.18	4.88 bis 80.728
	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25
Index-Breite	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-36 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Gemessene Reflexe	25027	288288
Unabhängige Reflexe	5830 [R <sub>int</sub> = 0.0297, R <sub>sigma</sub> = 0.0217]	32904 [R <sub>int</sub> = 0.0481, R <sub>sigma</sub> = 0.0297]
Daten/Restraints/Parameter	5830/0/279	32904/1/655
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.059	1.004
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0363, wR <sub>2</sub> = 0.1016	R <sub>1</sub> = 0.0271, wR <sub>2</sub> = 0.0527
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0398, wR <sub>2</sub> = 0.1050	R <sub>1</sub> = 0.0347, wR <sub>2</sub> = 0.0555
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.47/-0.23	0.65/-0.47
Flack-Parameter	–	-0.025(2)

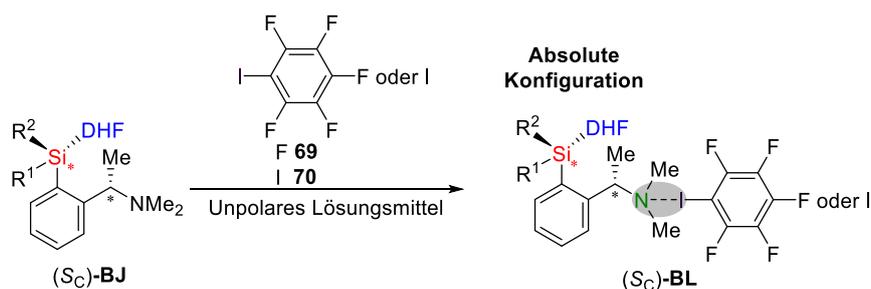
#### 4.4.2 Stereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuranyl)silanen und Kristallisation zur Aufklärung der absoluten Konfigurationen

Analog zu den Monomethoxysilanen wurden im weiteren Verlauf Si-stereogene Mono(dihydrofuranyl)silane ( $S_C$ )-**BI** über die nucleophile Substitution einer DHF-Gruppe dargestellt. Dies erfolgte über die Desymmetrisierung der prostereogenen Dihydrofuranylsilane mit Lithiumalkylen über den substrat- und reagenzinduzierten Weg (siehe Schema 4.53).



**Schema 4.53:** Untersuchung der Stereo- und Chemoselektivität der substrat- und reagenzinduzierten Desymmetrisierung von prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)silanen.

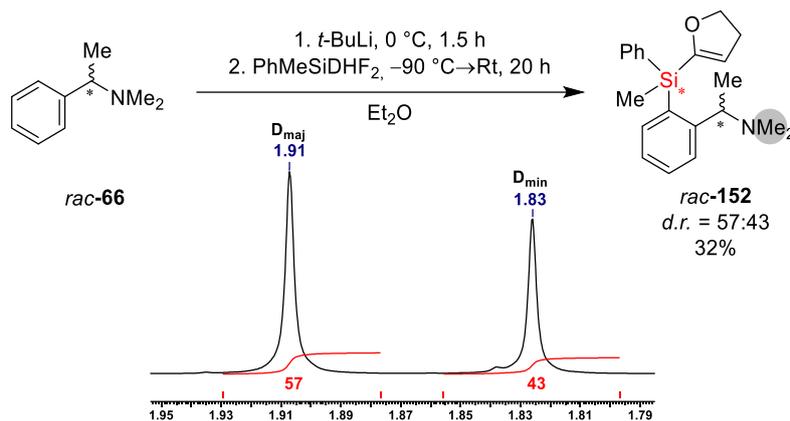
Hierbei wurde einerseits untersucht, ob die Desymmetrisierung der Dihydrofuranylgruppe chemoselektiv abläuft, und andererseits mit welcher Stereoselektivität das Si-stereogene Silan ( $S_C$ )-**BJ** erhalten werden kann. Diese Untersuchungen erfolgten mit einer Kombination aus GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie. Anschließend soll die Aufklärung der absoluten Konfiguration durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgen. Analog zu den Monomethoxysilanen sollte auch hier die Halogenbrücken-Methode zur Co-Kristallisation genutzt werden, um die absolute Konfiguration am Silicium aufzuklären (siehe Schema 4.54).



**Schema 4.54:** Aufklärung der absoluten Konfiguration der Si-stereogenen DHF-Silane ( $S_C$ )-**BJ** durch die Halogenbrücken-Methode.

#### 4.4.2.1 Reagenzinduzierte Synthese von Methylphenyl(dihydrofuranyl)silan

Vorangegangene Arbeiten von LANGENOHL zeigten, dass die reagenzinduzierte Synthese der Methoxysilane zu keiner stereochemischen Induktion am Silicium führten und die resultierenden Diastereomere in nahezu gleichen Verhältnissen ( $d.r. = 55:45$ ) gebildet wurden.<sup>[91,92]</sup> Im Folgenden wurde der reagenzinduzierte Weg auch für Dihydrofuranylsilane getestet. Für diese Testreaktion wurde das Si-prostereogene Methylphenyl(dihydrofuranyl)silan mit dem racemischen lithiierten Amin *rac*-**66** umgesetzt (siehe Schema 4.55).



**Schema 4.55:** Reagenzinduzierte Desymmetrisierung von Methylphenyl(dihydrofuranyl)silan. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Signals der Methylgruppen am Stickstoff.

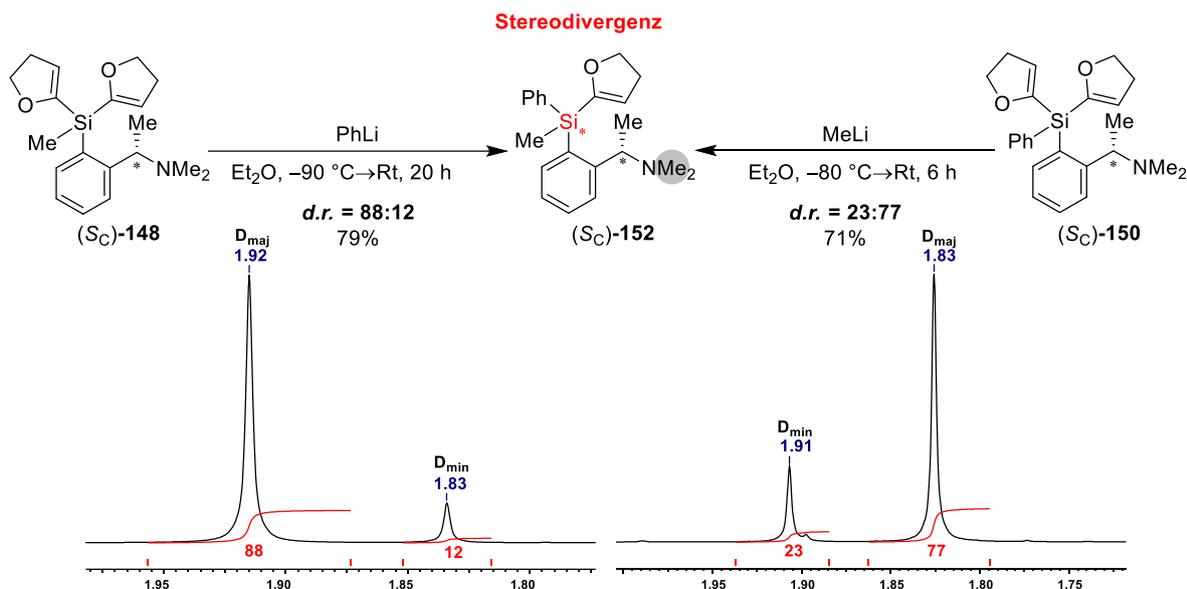
Es war möglich das gewünschte Produkt *rac*-**152** mit einer Ausbeute von 32% zu isolieren. Mithilfe des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnte anhand des Signals der Methylgruppe am Stickstoff das Diastereomerenverhältnis von 57:43 bestimmt werden. Analog zur substratinduzierten Bildung von Monomethoxysilanen wurde ein ähnlich schlechtes Verhältnis erhalten. Die sehr ähnlichen Diastereomerenverhältnisse sprechen dafür, dass die Substitution der Methoxy- und Dihydrofuranylgruppe nach einem sehr ähnlichen Mechanismus ablaufen. Diese Analogie wurde bereits in der Arbeit von BARTH beobachtet, welche bei der reagenzinduzierten Desymmetrisierung von prostereogenen Dimethoxysilanen verglichen mit Bis(dihydrofuranyl)silanen ähnliche Verhältnisse bei der Umsetzung mit lithiiertem (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) erhalten konnte.

Das GC/EI-MS-Spektrum des Rohprodukts zeigt neben dem gewünschte Si-stereogene Produkt *rac*-**152** noch deutliche Spuren an Amin *rac*-**66** und Si-prostereogener DHF-Vorstufe (jeweils 1.0 eq. eingesetzt). Ein höherer Umsatz hätte möglicherweise durch eine längere Lithiierungszeit erzielt werden können.

*Demnach wird über den reagenzinduzierten Weg, analog zu den Methoxysilanen, eine sehr geringe stereochemische Induktion verzeichnet, da lediglich ein Diastereomerenverhältnis von 57:43 erzielt wird. Des Weiteren können bei der Umsetzung von Dihydrofuranylsilanen mit dem lithiierten Amin relativ geringe Umsätze beobachtet werden, was sich in den geringen Ausbeuten der isolierten Produkte widerspiegelt.*

#### 4.4.2.2 Substratinduzierte Synthese von Methylphenyl(dihydrofuranyl)silan

Nachdem gezeigt werden konnte, dass über den reagenzinduzierten Weg nur eine sehr geringe stereochemische Induktion möglich ist, wurde analog zu den Methoxysilanen der substratinduzierte Weg untersucht. Begonnen wurde die Synthese ausgehend von dem Methylbis(dihydrofuranyl)- (*S<sub>C</sub>*)-**148** und Phenylbis(dihydrofuranyl)silan (*S<sub>C</sub>*)-**150**, welche jeweils mit dem komplementären Lithiumalkyl über eine nucleophile Substitution zu (*S<sub>C</sub>*)-**152** umgesetzt wurden (siehe Schema 4.56).



**Schema 4.56:** Desymmetrisierung der Bis(dihydrofuranyl)silan in Diethylether mit den jeweils komplementären Nucleophilen unter Stereodivergenz. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Signals der Methylgruppen am Stickstoff.

Die Reaktionen wurden in Diethylether bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Es wurde bei diesen Reaktion Diethylether verwendet, da zu diesem Zeitpunkt die Studien zum Einfluss des Lösungsmittels auf den Syntheserfolg noch nicht abgeschlossen waren. Die nucleophile Substitution in Diethylether zeigt zuvor für die Methoxysilane aber nur marginal schlechtere Diastereomerenverhältnisse als im unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan (siehe Kapitel 4.2.2.4). Für die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses wurden die basisliniengetrennten Signale der NMe<sub>2</sub>-Gruppe aus dem <sup>1</sup>H-NMR der aufgearbeiteten Produkte verwendet. Aus der Analyse der NMR-Spektren kann entnommen werden, dass die Reaktionen jeweils zugunsten des komplementären Diastereomers verlaufen. Ausgehend von Methylsilan (*S<sub>C</sub>*)-**148** mit Phenyllithium wird ein Diastereomerenverhältnis von 88:12 erhalten. Beginnend vom Phenylbis(dihydrofuranyl)silan (*S<sub>C</sub>*)-**150** wird bei der Umsetzung mit Methyllithium ein deutlich schlechteres Verhältnis von 23:77 erhalten, aber diesmal zugunsten des anderen Diastereomers. Somit verläuft die reziproke Synthese der oben dargestellten Mono(dihydro-

furanyl)silane unter Stereodivergenz. Im weiteren Verlauf wurde neben der Stereoselektivität ebenfalls die Chemoselektivität der Reaktionen betrachtet. Dazu wurden erneut die Verhältnisse von Edukt, Produkt und Nebenprodukt durch die Integralwerte der GC/EI-MS-Spektren der Rohprodukte bestimmt (siehe Tabelle 4.33).

**Tabelle 4.33:** Vergleich der verschiedenen Reaktionsbedingungen für die Desymmetrisierung von Bis(dihydrofuranyl)silanen mit MeLi und PhLi anhand der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse und der Verhältnisse von Edukt (Ed), Produkt (Pr) und zweifach substituiertem Nebenprodukt (2-fach).

Eintrag	Reagenz	Temperatur [°C]	Lösungs- mittel	Diastereomeren- verhältnis <i>d.r.</i>	Ed:Pr: 2-fach
1	MeLi	-80	Diethylether	23:77 <sup>[a]</sup>	0:98:2
2	PhLi	-90	Diethylether	88:12 <sup>[a]</sup>	0:>99:0

<sup>[a]</sup> Verhältnis nach Aufreinigung

Für die Reaktion mit Methyllithium wurde ein Diastereomerenverhältnis von 23:77 erhalten, dieses ist verglichen zur Synthese des Monomethoxysilans mit *d.r.* = 36:64 deutlich höher. Die Chemoselektivität ist mit minimaler Bildung von zweifach substituiertem Nebenprodukt ebenfalls deutlich höher gegenüber der Synthese der Methoxysilane. Nach Aufreinigung wurde das Produkt mit 71% Ausbeute erhalten und vollständig charakterisiert.

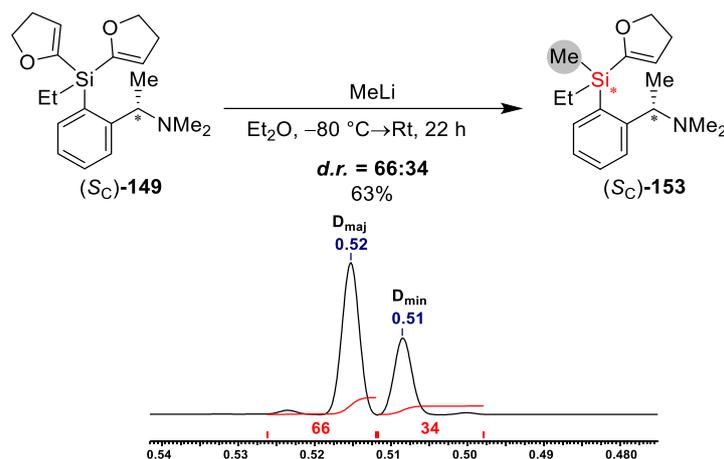
Für die Desymmetrisierung ausgehend von Phenyllithium wurde ebenfalls ein gutes Diastereomerenverhältnis von *d.r.* = 88:12 (*d.r.* = 95:5 für Methoxyanalogon) erhalten. Dies stellt das höchste Diastereomerenverhältnis dar, welches bis dato über eine diastereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuranyl)silanen erhalten werden konnte. Mit Phenyllithium konnte eine sehr hohe Chemoselektivität beobachtet werden. Durch Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 79% erhalten und vollständig charakterisiert werden. Es konnten keine Einkristalle isoliert werden und somit war kein Rückschluss auf die absolute Konfiguration möglich.

*Ausgehend von den Bis(dihydrofuranyl)silanen konnten gute Stereoselektivitäten mit Verhältnissen bis zu 88:12 erhalten werden. Dies ist das höchste Diastereomerenverhältnis, welches über eine diastereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuranyl)silanen bis dato erhalten werden konnte. Eine anschließende Aufklärung der absoluten Konfiguration durch Kristallisation war nicht möglich.*

#### 4.4.2.3 Substratinduzierte stereoselektive Synthese mit weiteren Substituenten und Nucleophilen

Im Folgenden werden noch zwei weitere Beispiele für diastereoselektive Synthesen von DHF-Silanen aufgeführt, bei denen jedoch keine wechselseitigen Reaktionen durchgeführt wurden und daher keine Aussage zur möglichen Stereodivergenz getroffen werden kann.

Als erstes wurde die Desymmetrisierung von Ethylbis(dihydrofuranyl)silan ( $S_C$ )-**149** mit Methylithium in Diethylether genauer betrachtet (siehe Schema 4.57).



**Schema 4.57:** Desymmetrisierung des Bis(dihydrofuranyl)silans ( $S_C$ )-**149** mit MeLi in Diethylether. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Methylgruppe am Silicium.

Bei der oben dargestellten Desymmetrisierung wird ein Diastereomerenverhältnis von 66:34 erhalten. Dieses Verhältnis ist im Vergleich zur Monomethoxysilanverbindung mit 83:17 signifikant geringer.

Zudem wurde ebenfalls die Chemo Selektivität der Reaktionen betrachtet. Dazu wurden die Verhältnisse von Edukt, Produkt und Nebenprodukt durch die Integralwerte der GC/EI-MS-Spektren der Rohprodukte bestimmt (siehe Tabelle 4.34).

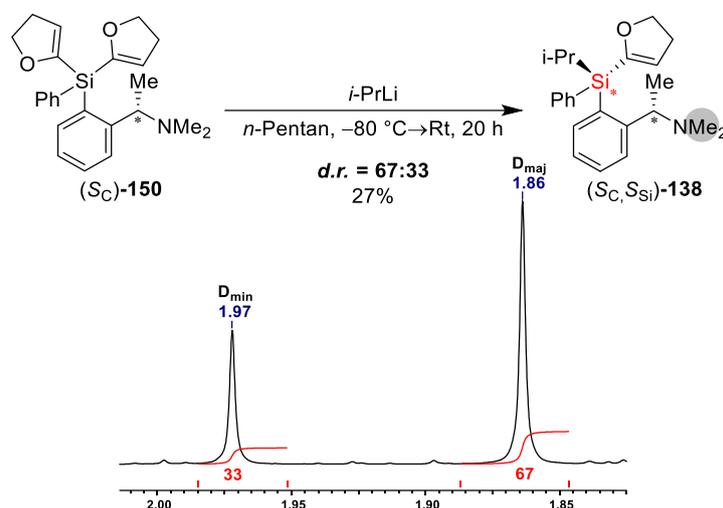
**Tabelle 4.34:** Verhältnisse von Edukt (Ed), Produkt (Pr) und zweifach substituiertem Produkt (2-fach) und Diastereomerenverhältnis für die Desymmetrisierung von Bis(dihydrofuranyl)silan mit MeLi.

Eintrag	Substituent	Reagenz	Temperatur [°C]	Lösungsmittel	Diastereomerenverhältnis <i>d.r.</i>	Ed:Pr:2-fach
1	Et	MeLi	-80	Et <sub>2</sub> O	66:34 <sup>[a]</sup>	0:>99:0

<sup>[a]</sup> Verhältnis nach Aufreinigung

Bei der Umsetzung des Ethylsilans (*S<sub>C</sub>*)-**149** mit Methylolithium kommt es selektiv zur Bildung des gewünschten Produkts. Insgesamt zeigt sich, dass die Chemoselektivität mit Methylolithium bei der Substitution der Dihydrofuranylgruppe im Vergleich zur Methoxygruppe deutlich höher ist, die Stereoselektivität der Reaktion ist dagegen deutlich geringer.

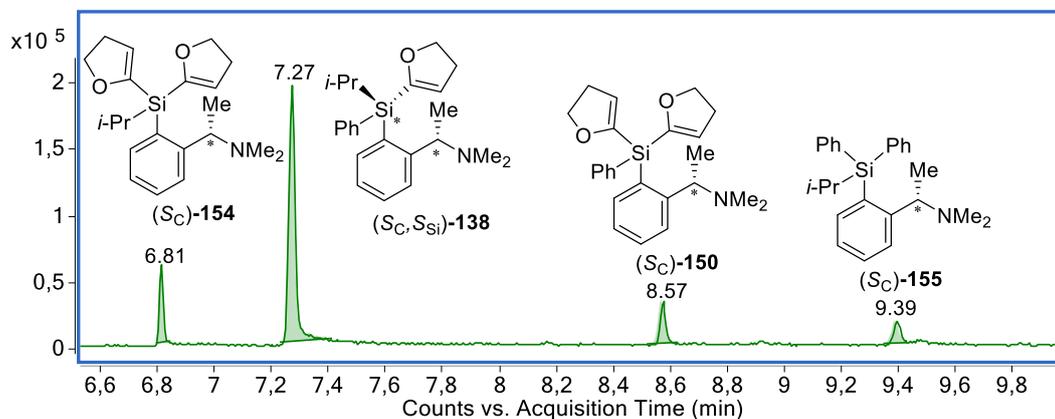
Anschließend wurde die diastereoselektive Synthese ausgehend von dem Bis(dihydrofuranyl)silan (*S<sub>C</sub>*)-**150** mit *i*-Propyllithium durchgeführt (siehe Schema 4.58).

**Schema 4.58:** Desymmetrisierung des Bis(dihydrofuranyl)silan (*S<sub>C</sub>*)-**150** mit *i*-PrLi in *n*-Pentan. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses für das Signal der Methylgruppe am Stickstoff aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Für die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses wurden die basisliniengetrenten Signale der NMe<sub>2</sub>-Gruppe aus dem <sup>1</sup>H-NMR der Rohprodukte verwendet. Bei der Substitution mit *i*-Propyllithium wird ein Diastereomerenverhältnis von 67:33 erhalten. Da die Verbindung (*S<sub>C</sub>*)-**138** bereits über einen anderen Syntheseweg synthetisiert werden konnte, wurde die absolute Konfiguration bei den vorherigen Transformationsstudien über die Halogenbrücken-Methode bestimmt. So konnte dem Hauptdiastereomer **138** bei dieser Synthese die (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Konfiguration zugeordnet werden (siehe Kapitel 4.3.3). Auch für diese Reaktion kann im Vergleich zu den Methoxysilanen eine schlechtere Stereoselektivität beobachtet werden. In Kapitel 4.2.2.4 wurde für die analoge Reaktion mit dem entsprechenden Methoxysilan ebenfalls beobachtet, dass das Diastereomer mit der *S*-Konfiguration am Silicium bevorzugt

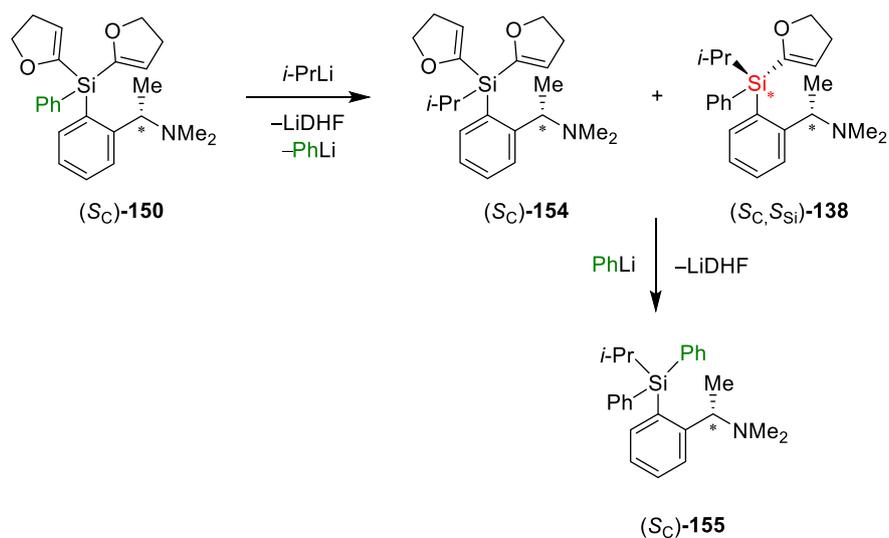
gebildet wird. Dies spricht dafür, dass der Mechanismus der nucleophilen Substitution der Methoxysilane und Dihydrofuranylsilane mit Lithiumreagenzien sehr ähnlich abläuft.

Für diese Reaktion wird jedoch eine geringe Chemoselektivität beobachtet. Das GC/EI-MS-Chromatogramm in Abbildung 4.59 zeigt neben dem Edukt ( $S_C$ )-**150** und dem gewünschten Produkt ( $S_C,S_{Si}$ )-**138** noch zwei weitere Nebenprodukte ( $S_C$ )-**154** und ( $S_C$ )-**155**.



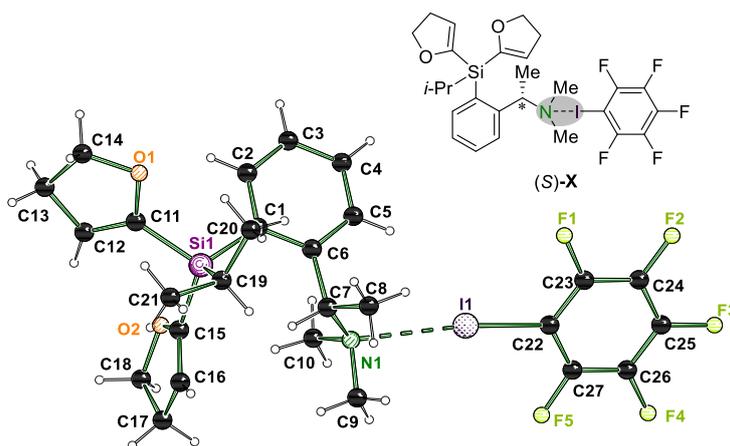
**Abbildung 4.59:** Ausschnitt aus dem GC/EI-MS-Chromatogramm der oben dargestellten Substitutionsreaktion.

Bei der Reaktion mit *i*-Propyllithium ist eine unerwartete Beobachtung aufgetreten. Neben dem Edukt ( $S_C$ )-**150** und Produkt ( $S_C,S_{Si}$ )-**138** wurde das *i*-Propyl(dihydrofuranyl)silan ( $S_C$ )-**154** und Diphenylisopropylsilan ( $S_C$ )-**155** im Chromatogramm detektiert. Die Bildung des ersten Nebenprodukts ( $S_C$ )-**154** könnte durch die eher ungewöhnliche Si–C-Bindungsspaltung der Phenylgruppe entstanden sein. Dadurch würde es zur einer *in situ* Generierung von Phenyllithium kommen, welches die Bildung des zweiten Nebenprodukts ( $S_C$ )-**155** erklären könnte (siehe Schema 4.59).



**Schema 4.59:** Erklärungsansatz zur Bildung der beiden Nebenprodukte ( $S_C$ )-**154** und ( $S_C$ )-**155**.

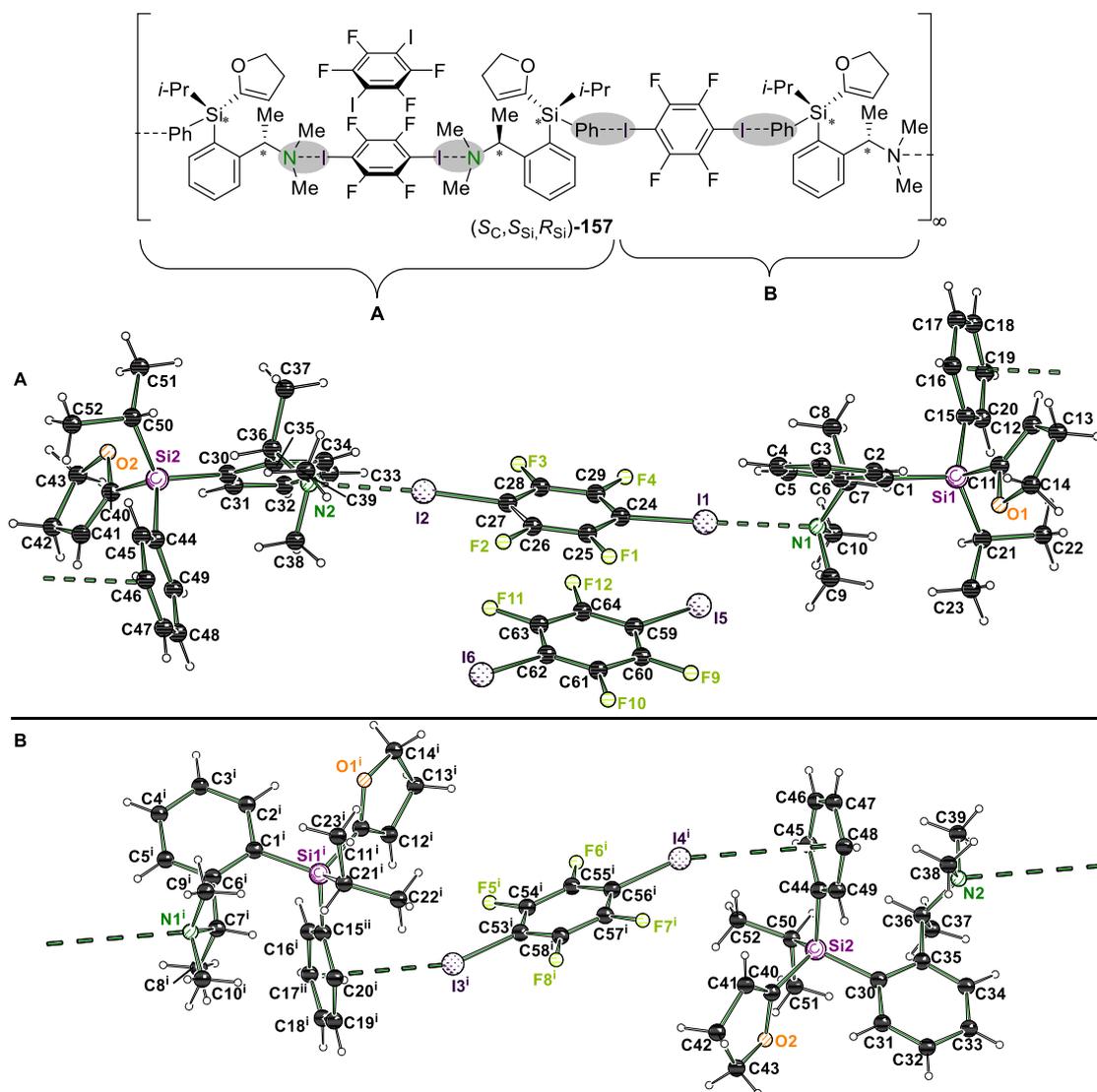
Im weiteren Verlauf konnte das Nebenprodukt (*S<sub>C</sub>*)-**154** nach säulenchromatographischer Aufreinigung über ein Halogenbrücken-Addukt (*S<sub>C</sub>*)-**156** auskristallisiert werden. Durch die Kristallisation konnte das Ergebnis aus der GC/EI-MS-Auswertung validiert werden. In Gegenwart von Pentafluoridbenzol wurden in *n*-Pentan Einkristalle in Form von farblosen Blöcken bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten (siehe Abbildung 4.60).



**Abbildung 4.60:** Molekülstruktur im Festkörper von (*S<sub>C</sub>*)-**156**. Zur Übersicht wurde nur das Halogenbrücken-Addukt mit dem kürzeren I–N-Abstand abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.890(2), C22–I1 2.107 (4), C20–I1–N1 173.49(11). Abweichung der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien: 22%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.35.

Die Molekülstruktur im Festkörper wurde im triklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe *P1* erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich jeweils zwei Moleküle des Dihydrofuranylsilans (*S<sub>C</sub>*)-**154** und der Halogenverbindung **69**, welche jeweils ein Halogenbrücken-Paar ausbilden, wovon zur vereinfachten Anschauung jedoch nur eine Halogenbrücke abgebildet ist. Die Wechselwirkungsstärke liegt im Vergleich zu den zuvor erhaltenen Strukturen in ähnlichen Bereichen. Ebenfalls wird eine typische Verlängerung der C–I-Bindung beobachtet und die Bindungswinkel sind ebenfalls in zu erwartenden Bereichen. Die Geometrie um das Siliciumzentrum ist in einer typischen verzerrten tetraedrischen Geometrie und auch die Si–C-Bindungslängen sind in gängigen Bereichen.

Das Si-stereogene Produkt ( $S_C$ )-**138** konnte ebenfalls als Halogenbrücken-Addukt ( $S_C, S_{Si}, R_{Si}$ )-**157** mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol auskristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (siehe Abbildung 4.61).



**Abbildung 4.61:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C, S_{Si}, R_{Si}$ )-**157**, die verwendete Symmetrieoperationen lauten:  $i = -1+x, -1+y, -1+z$ ,  $ii = -1+x, -3+y, -1+z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–N1 2.820(3), C24–I1 2.113(4), I2–N2 2.867(4), C27–I2 2.108(4), I3<sup>i</sup>– $\pi^i$  3.593(2), C53–I3 2.080(5), I4<sup>i</sup>– $\pi$  4.000(3), C56–I4 2.085(5),  $\pi$ – $\pi$  3.673(3), C21–I1–N1 177.39(14), C27–I2–N2 173.50(15), C53<sup>i</sup>–I3<sup>i</sup>– $\pi^i$  158.06(17), C56<sup>i</sup>–I4– $\pi$  164.92(16). Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien: I1–N1 24%, I2–N2 23%, I3– $\pi$  6%, I4– $\pi$  –5%. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.35.

In Gegenwart von DITFB wurden in *n*-Pentan Einkristalle in Form von farblosen Blöcken bei –80 °C erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei Moleküle 1,4-Diiodtetrafluorbenzol und zwei Moleküle des Silans ( $S_C, S_{Si}, R_{Si}$ )-**138**. Über die CIP-Priorisierung konnte dem einen Silan die *R*-Konfiguration und dem anderen die *S*-Konfiguration zugeordnet werden, somit kristallisieren beide Diastereomere gemeinsam aus. Die Halogenbrücke basierend auf dem 1,4-Diiodtetrafluorbenzol bildet aufgrund der zwei Iodatome ein

Koordinationspolymer aus. Innerhalb der Molekülstruktur im Festkörper werden drei verschiedene Wechselwirkungsarten beobachtet. Die erste Interaktion (**A**) ist eine I-N-Wechselwirkung bei dem der kürzeste Abstand 2.820(3) Å beträgt, mit einer Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 24%. Die zweite Interaktion (**A**) ist eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen 1,4-Diiodtetrafluorbenzol. Es kommt in 1D-Raumrichtung zum  $\pi$ - $\pi$ -Stacking [3.673(3) Å]. Jedes zweite Molekül 1,4-Diiodtetrafluorbenzol bildet über eine I-N-Wechselwirkung eine Halogenbrücke auf beiden Seiten zum Silan ( $S_C, S_{Si}, R_{Si}$ )-**138** aus, das andere Molekül 1,4-Diiodtetrafluorbenzol bildet lediglich die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung aus. Die dritte Wechselwirkungsart (**B**) ist sehr schwach ausgeprägt und unterschreitet auch nur mit dem I3-Atom die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien und hat eine Abweichung von lediglich 5%. Das I4 hat einen Abstand von 4.000(3) Å zum  $\pi$ -System und der C56<sup>i</sup>-I4- $\pi$ -Winkel beträgt 158.06(17)°. Die I4- $\pi$ -Wechselwirkung überschreitet die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien sogar um 5%. Die hier beobachteten I- $\pi$ -Wechselwirkungen sind die schwächsten innerhalb dieser Arbeit und stellen keine strukturgebende Wechselwirkung dar.

*Es wird für die Umsetzung von Ethyldihydrofuranylsilan ( $S_C$ )-**149** mit Methylolithium eine geringere Stereoselektivität im Vergleich zu der analogen Reaktion ausgehend vom Dimethoxysilan ( $S_C$ )-**90** nachgewiesen, aber es kann eine Erhöhung der Chemoselektivität festgestellt werden.*

*Für die Umsetzung mit *i*-PrLi kann im Vergleich zu den Methoxysilanen ebenfalls eine geringere Stereoselektivität nachgewiesen werden. Des Weiteren wird eine ungewöhnlich Si-Phenyl-Bindungsspaltung durch ein Lithiumalkyl beobachtet, welche zur Bereitstellung einer reaktiven Phenyllithium-Spezies führt, die ebenfalls unter Bildung von Nebenprodukten reagiert. Das Nebenprodukt konnte als Halogenbrücken-Addukt auskristallisiert werden.*

**Tabelle 4.35:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S<sub>C</sub>)-156 und (S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>,R<sub>Si</sub>)-157.

Verbindung	(S <sub>C</sub> )-156 (B2268)	(S <sub>C</sub> ,S <sub>Si</sub> ,R <sub>Si</sub> )-157 (B2283)
Empirische Formel	C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> F <sub>5</sub> INO <sub>2</sub> Si	C <sub>64</sub> H <sub>62</sub> F <sub>12</sub> I <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	651.52	1936.73
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	9.7649(9)	7.3292(11)
<i>b</i> [Å]	10.0680(7)	10.077(2)
<i>c</i> [Å]	15.8046(17)	25.148(6)
$\alpha$ [°]	86.436(4)	98.462(6)
$\beta$ [°]	82.193(4)	92.208(7)
$\gamma$ [°]	65.403(4)	110.044(9)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1399.7(2)	1717.9(6)
Formeleinheit pro Zelle	2	1
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.546	1.872
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.245	2.823
<i>F</i> (000)	656.0	930.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.193 × 0.188 × 0.169	0.145 × 0.116 × 0.086
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.45 bis 70.04	4.366 bis 61.07
	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Index-Breite	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Gemessene Reflexe	158377	130986
Unabhängige Reflexe	24605 [R <sub>int</sub> = 0.0403, R <sub>sigma</sub> = 0.0278]	20838 [R <sub>int</sub> = 0.0409, R <sub>sigma</sub> = 0.0276]
Daten/Restraints/Parameter	24605/3/693	20838/3/803
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.018	1.100
Endgültige R-Werte [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0299, wR <sub>2</sub> = 0.0696	R <sub>1</sub> = 0.0265, wR <sub>2</sub> = 0.0473
Endgültige R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0356, wR <sub>2</sub> = 0.0730	R <sub>1</sub> = 0.0312, wR <sub>2</sub> = 0.0491
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.98/-0.69	0.98/-0.99
Flack-Parameter	-0.024(3)	-0.014(5)

---

### 4.4.3 Zwischenfazit

Die wichtigsten Erkenntnisse dieses Kapitels sind im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst:

- *Es konnten zwei Syntheserouten zur Darstellung der Si-prostereogenen Bis(dihydrofuran-2-yl)silane erarbeitet werden.*
- *Die Festkörperstruktur von Phenyltris(dihydrofuran-2-yl)silan konnte bereits veröffentlicht werden.*
- *Über den reagenzinduzierten Weg wurde nur eine sehr geringe stereochemische Induktion beobachtet (d.r. = 57:43).*
- *Es wurde bei der wechselseitigen Synthese eine Stereodivergenz, analog zu den Methoxysilanen, nachgewiesen.*
- *Mithilfe der Halogenbrücken-Methode konnten zwei Si-prostereogene Bis(dihydrofuran-2-yl)silane erfolgreich strukturell aufgeklärt werden.*
- *Für das Si-stereogene Phenylisopropyl-DHF-Silan gelang die Zuordnung des Haupt- und Minderdiastereomers durch die bereits bekannten absoluten Konfigurationen aus dem vorherigen Kapitel 4.3.3.*
- *Die Analogie in der absoluten Konfiguration der Hauptdiastereomere zwischen den Methoxy- und DHF-Silanen spricht dafür, dass der Mechanismus der nucleophilen Substitution der Methoxy- und Dihydrofuran-2-ylsilane sehr ähnlich abläuft.*
- *Es wurde eine ungewöhnlich Si-Phenyl-Bindungsspaltung durch ein Lithiumalkyl beobachtet.*
- *Es konnte über eine diastereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuran-2-yl)silanen das bis jetzt beste Diastereomerenverhältnis mit 88:12 erhalten werden.*

Im Folgenden sind die wichtigsten Bindungslängen und die Abweichungen der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für die in diesem Kapitel vorgestellten Halogenbrücken-Addukte aufgelistet (siehe Tabelle 4.36).

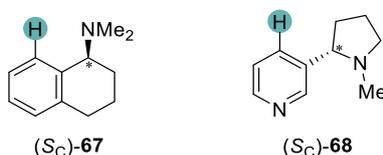
**Tabelle 4.36:** Übersicht aller C-I- und I-X-Abstände (X = C,N) und die Abweichung der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der XB-Addukte mit Monomethoxysilanen. Die Bindungslängen von **69** und **70** wurde aus der Dissertation von F. OTTE übernommen.<sup>[95]</sup>

Nummer	Struktur	C-I- Abstand [Å]	I-X- Abstand [Å]	Abweichung [%]
<b>69</b> <sup>[95]</sup>		2.0708(6) 2.0748(6)	–	–
<b>70</b> <sup>[95]</sup>		2.0740(5)	–	–
(Sc)- <b>151</b>		2.0944(16) 2.0892(15)	I-N 2.8801(15) I-N 2.9864 (13)	I-N 22% I-N 19%
(Sc)- <b>156</b>		2.107(4) 2.101(4)	I-N 2.890(2) I-N 2.924(2)	I-N 22% I-N 21%
(Sc)- <b>157A</b>		2.113(4) 2.108(4)	I-N 2.820(3) I-N 2.867(4) $\pi$ - $\pi$ 3.673(3)	I-N 24% I-N 23%
(Sc)- <b>157B</b>		2.080(5) 2.085(5)	I- $\pi$ 3.593(2) I- $\pi$ 4.000(3)	I- $\pi$ 6% I- $\pi$ -5%

## 4.5 Stereoselektive Synthese basierend auf weiteren sterisch anspruchsvollen chiralen Aminrückgraten

In Kapitel 4.2 wurde bereits intensiv die diastereoselektive Synthese für eine Reihe an Monomethoxysilanen basierend auf dem chiralen Rückgrat (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**) in sehr guten Diastereomerenverhältnissen verzeichnet. Darauf aufbauend wurde im Weiteren die Einsetzbarkeit zweier weiterer chiraler Rückgrate, dem (*S<sub>C</sub>*)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtyl-*N,N*-dimethylamin (**67**, (*S<sub>C</sub>*)-THNA, links) und dem (*S<sub>C</sub>*)-Nikotin (**68**, rechts) in analogen Reaktionen betrachtet (siehe Abbildung 4.62).

### Untersuchung diastereoselektive Synthese



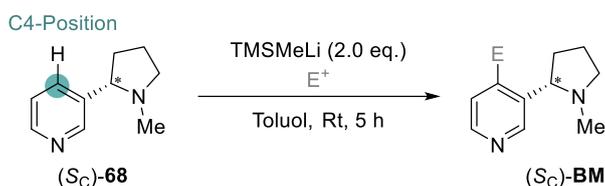
**Abbildung 4.62:** Chirale Rückgrate (*S<sub>C</sub>*)-THNA **67** (links) und (*S<sub>C</sub>*)-Nikotin **68** (rechts) für die Untersuchungen zur diastereoselektiven Synthese von Monomethoxysilanen.

Es wurden die beiden starrereren Aminrückgrate (*S<sub>C</sub>*)-**67** und (*S<sub>C</sub>*)-**68** verwendet, um zu untersuchen, ob aufgrund der geringeren Flexibilität und des höheren sterischen Anspruchs eine verbesserte Koordination erreicht werden kann. Dies könnte zu noch definierteren Mechanismen und höheren Stereoselektivitäten führen, so dass vor allem auch mit weniger sterisch anspruchsvollen Substituenten und Nucleophilen am Silicium hohe Diastereomerenverhältnisse erhalten werden können. Aufgrund der Aminfunktionalitäten sind beide chiralen Rückgrate auch dazu geeignet als Halogenbrücken-Addukte auszukristallisieren, um die absolute Konfiguration am Silicium aufzuklären. Basierend auf dem (*S<sub>C</sub>*)-Nikotin konnte innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe bereits ein Siliciumderivat auskristallisiert werden.<sup>[141]</sup> Dahingegen konnten für das THNA (*S<sub>C</sub>*)-**67** nur die primären Amine als Halogenbrücken-Addukte kristallisiert werden (siehe Kapitel 4.1.2).

### 4.5.1 Darstellung prostereogener Dimethoxysilane basierend auf (*S<sub>C</sub>*)-Nikotin

(*S<sub>C</sub>*)-Nikotin ist ein natürlich vorkommendes Alkaloid, welches für die Behandlung von neurodegenerativen Erkrankungen verwendet werden kann. Jedoch bringt die Anwendung von Nikotin viele Nebenwirkungen, wie Abhängigkeit und intrinsische Toxizität mit sich. Daher ist besonders die Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Nikotinderivaten, mit möglicherweise schwächeren Nebenwirkungen von besonderem Interesse.<sup>[150]</sup>

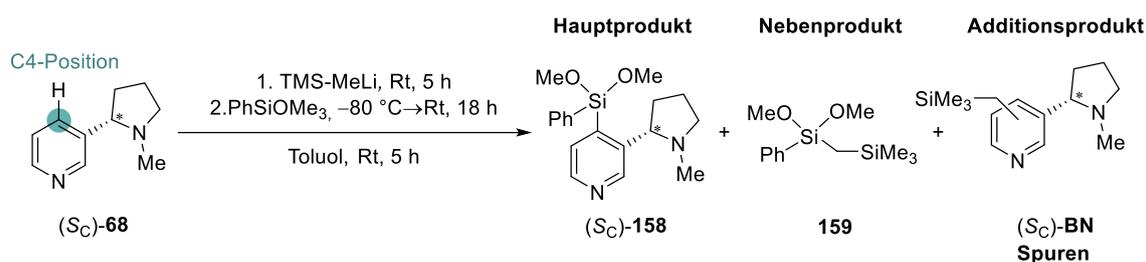
Innerhalb dieser Arbeit sollten basierend auf (*S*<sub>C</sub>)-Nikotin Monomethoxysilane über diastereoselektive Synthesen hergestellt werden und die Stereoselektivität der Reaktion genauer betrachtet werden. Je nach Synthesebedingungen kann Nikotin positionselektiv deprotoniert werden. REBECCA SCHEEL hat sich innerhalb ihrer Dissertation intensiv mit der Deprotonierung von Nikotin unter Mikrowellenstrahlung befasst. Dort kann ein Überblick über die Regioselektivität der Deprotonierung mit verschiedenen Reagenzien gewonnen werden.<sup>[141]</sup> Innerhalb dieser Arbeit soll das verwendete siliciumbasierte Elektrophil in C4-Position eingeführt werden, damit sich das Siliciumzentrum in räumlicher Nähe zum schon vorhandenen Stereozentrum befindet (siehe Schema 4.60).



**Schema 4.60:** Selektive Deprotonierung und Umsetzung von (*S*<sub>C</sub>)-Nikotin mit TMS-MeLi in Toluol bei Raumtemperatur nach GROS *et al.*<sup>[150]</sup>

Die C4-Position kann in Gegenwart von (Trimethylsilyl)-methylolithium (TMS-MeLi) in Toluol bei Raumtemperatur deprotoniert und mit einem Elektrophil funktionalisiert werden. Die höchsten Umsätze wurden bei einer Reaktionszeit von 5 Stunden und mit 1.5–2.0 Äquivalenten TMS-MeLi erzielt.<sup>[150]</sup>

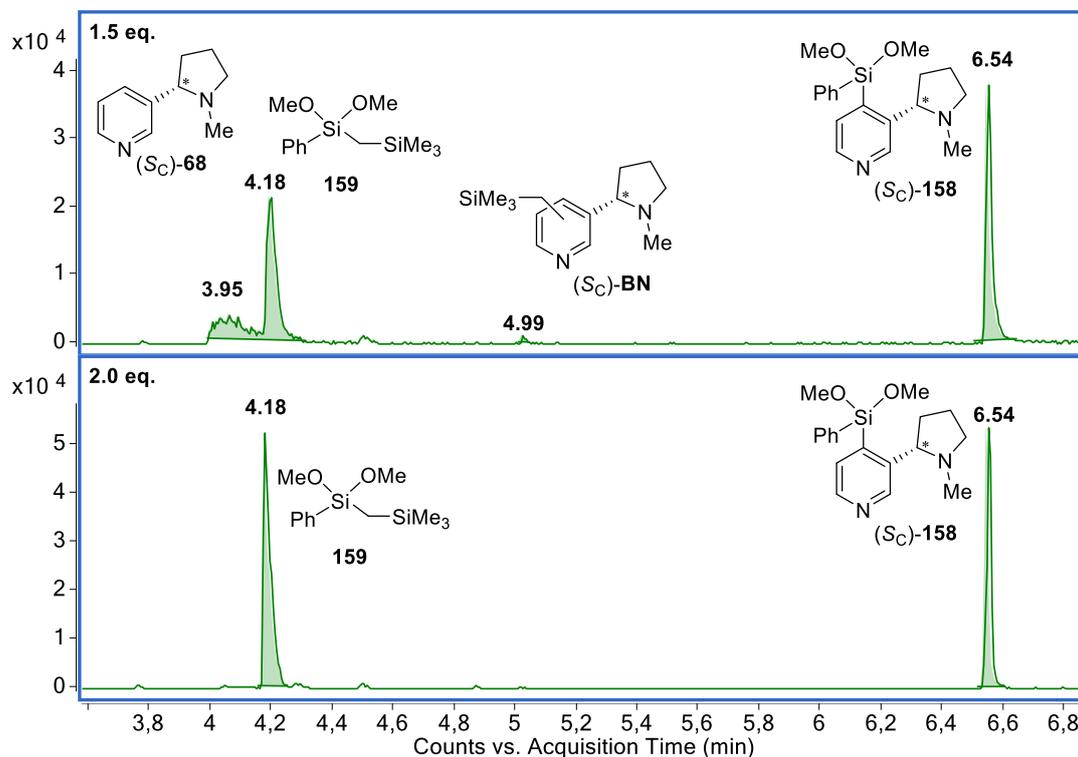
Zum Aufbau des Si-prostereogenen Dimethoxysilans (*S*<sub>C</sub>)-158 wurde (*S*<sub>C</sub>)-Nikotin 68 mit 1.5 eq. und 2.0 eq. TMS-MeLi in Toluol deprotoniert und mit Phenyltrimethoxysilan umgesetzt (siehe Schema 4.61).



**Schema 4.61:** Darstellung der Si-prostereogenen Dimethoxyvorstufe (*S*<sub>C</sub>)-158 basierend auf (*S*<sub>C</sub>)-Nikotin 68.

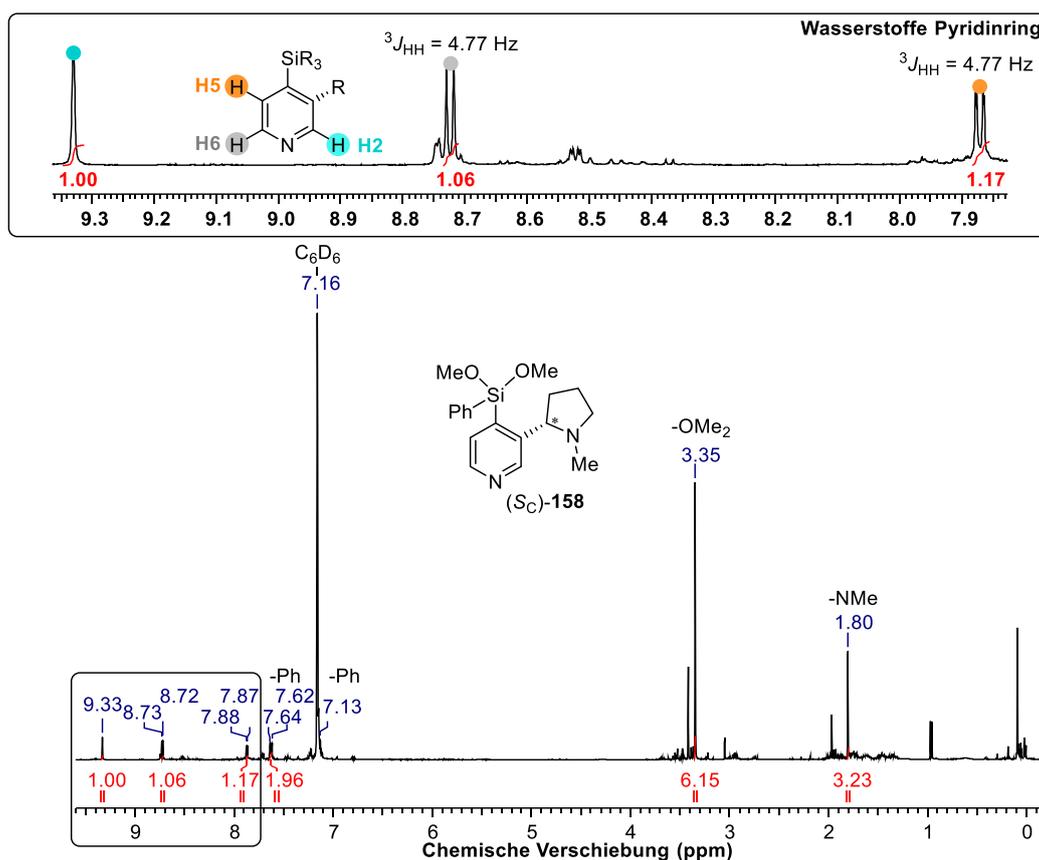
In Abbildung 4.63 sind die Ausschnitte der GC/EI-MS-Chromatogramme der Rohprodukte nach wässriger Aufarbeitung der oben dargestellten Reaktion nach Verwendung von 1.5 eq. (unten) und 2.0 eq. TMS-MeLi (oben) dargestellt. Für beide Reaktionen kann neben dem gewünschten Produkt (*S*<sub>C</sub>)-158, das Nebenprodukt 159, welches aus der Substitution des Phenyltrimethoxysilan mit TMS-MeLi entstanden ist, detektiert werden. Für die Reaktion mit 1.5 eq. TMS-MeLi kann in Spuren das Additionsprodukt (*S*<sub>C</sub>)-BN beobachtet werden. Es ist

bekannt, dass bei der Verwendung von Lithiumalkylen mit Pyridinen eine nucleophile Addition unter Lithiumhydridspaltung ablaufen kann.<sup>[151]</sup>



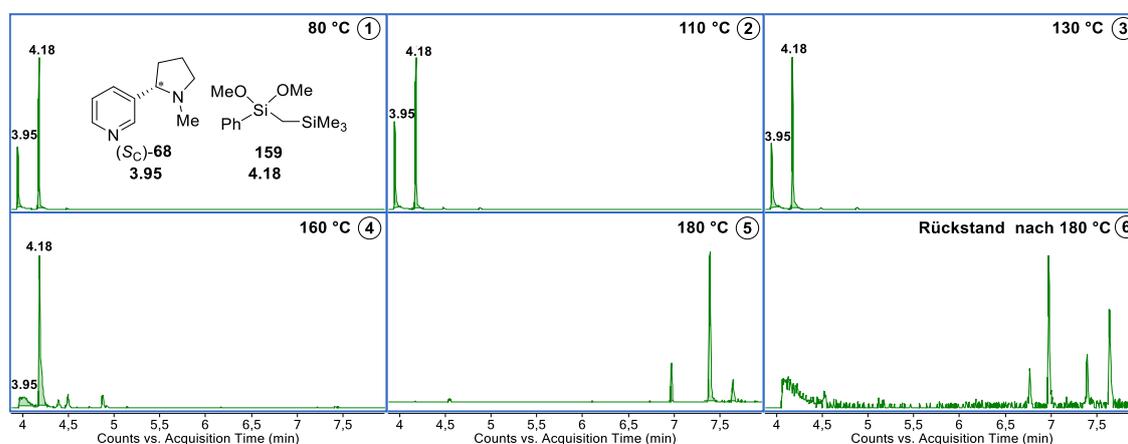
**Abbildung 4.63:** Ausschnitte der GC/EI-MS-Chromatogramme der Rohprodukte der oben dargestellten Reaktionen mit 1.5 eq. und 2.0 eq. TMS-MeLi.

Es wird in Gegenwart von weniger Äquivalenten Lithiumalkyl auch weniger Nebenprodukt **159** detektiert. Dafür kommt es bei 2.0 eq. TMS-MeLi zum vollständigen Umsatz des Nikotins. Des Weiteren kann auch über das Rohprodukt-NMR die Bildung des Produktes bestätigt werden (siehe Abbildung 4.64). Es können eindeutig die Signale der Methoxygruppe und der Methylgruppe am Stickstoff im Pyrrolidinring zugeordnet werden. Des Weiteren konnten die aromatischen Wasserstoffatome des Pyridinrings zugeordnet werden. Das Wasserstoffatom am C2-Atom bildet ein Singulett und ist aufgrund der direkten Nachbarschaft zum Stickstoff am weitesten im Tieffeld zu finden. Das C6-Wasserstoffatom bildet aufgrund der Kopplung mit dem C5-Wasserstoff ein Duplett mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{HH}} = 4.77$  Hz. Das C6-Wasserstoffatom befindet sich aufgrund seiner Nähe zum Stickstoff ebenfalls im tieffeldigen Bereich. Das Signal für das C5-Wasserstoffatom, welches ebenfalls ein Duplett mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{HH}} = 4.77$  Hz ausbildet, befindet sich im Vergleich zu den beiden stickstoffnahen Wasserstoffatomen weiter im Hochfeld.



**Abbildung 4.64:** Rohprodukt-NMR für die Umsetzung von lithiertem Nikotin (Sc)-68 mit Trimethoxyphenylsilan.

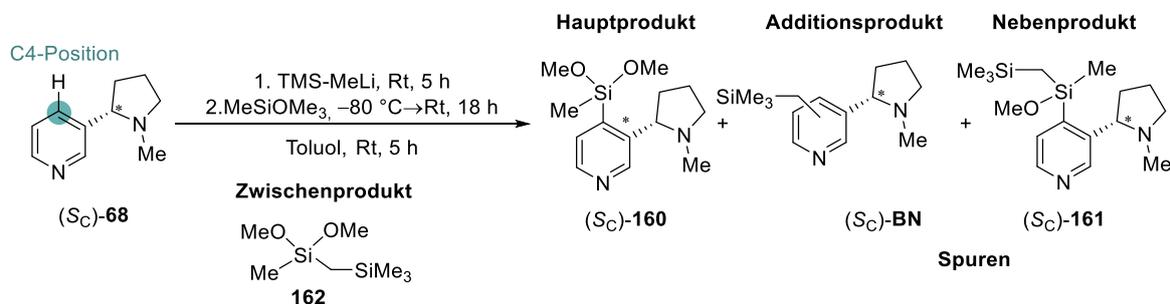
Nachdem das gewünschte Produkt (Sc)-158 erfolgreich gebildet werden konnte, sollte dieses über Kugelrohrdestillation aufgereinigt werden. Es wurde zuerst die Reaktion mit 2.0 eq TMS-MeLi, bei welcher ein vollständiger Umsatz des Nikotins (Sc)-68 beobachtet wurde, aufgereinigt. Die einzelnen Fraktionen, welche bei verschiedenen Destillationstemperaturen aufgefangen wurden, wurden über GC/EI-MS-Messungen analysiert (siehe Abbildung 4.65, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar).



**Abbildung 4.65:** Untersuchung der einzelnen Fraktionen über GC/EI-MS-Messungen bei der Aufreinigung des Produkts (Sc)-158 über Kugelrohrdestillation (Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar).

Es wird beobachtet, dass bei Temperaturen zwischen 80–160 °C Nikotin ( $S_C$ )-**68** und das Nebenprodukt **159** detektiert werden können (siehe Fraktion 1–4). Hierbei ist ungewöhnlich, dass in vier Fraktionen das Edukt Nikotin ( $S_C$ )-**68** vorhanden ist, obwohl im Rohprodukt kein Edukt mehr detektiert werden konnte. Des Weiteren wird ab Fraktion 5 die Bildung von Nebenprodukten, welche im Rohprodukt nicht vorlagen, beobachtet. Die Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden. Es wird in keiner Fraktion das gewünschte Produkt ( $S_C$ )-**158** detektiert. Es wurde zuletzt der Rückstand der Destillation über GC/EI-MS untersucht, hier wurde ebenfalls kein Produkt ( $S_C$ )-**158** detektiert. Das Fehlen des Produkts ( $S_C$ )-**158** in allen Fraktionen der Destillation, sowie der Nachweis des Edukts ( $S_C$ )-**68** in großen Mengen spricht dafür, dass das Produkt bei der Kugelrohrdestillation zersetzt wurde. Diese Annahme wird durch die Beobachtung unterstützt, dass das Rohprodukt sich beim Erwärmen braun verfärbt hat. Es ist bekannt das für Pyridin-Derivate die Silicium-Kohlenstoffbindung, welche sich direkt am aromatischen Ring befindet, labil gegenüber hohen Temperaturen und basischen Bedingungen ist.<sup>[152–154]</sup>

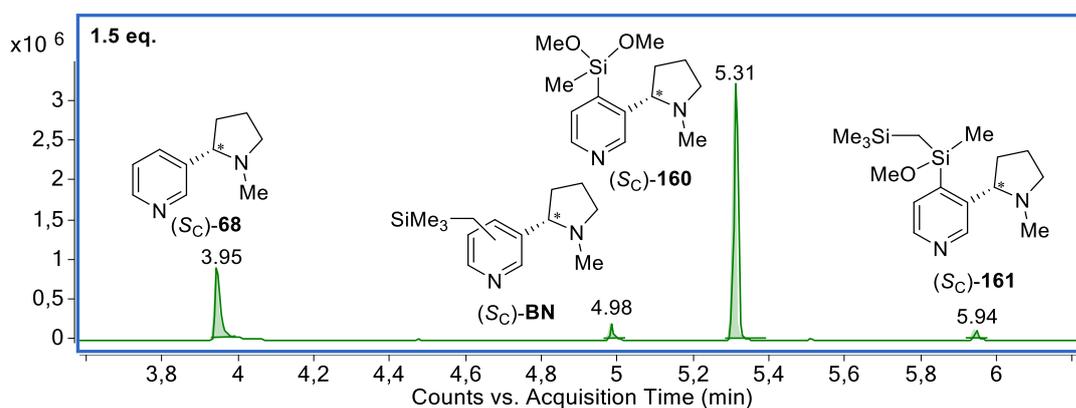
Die Reaktion mit 1.5 eq TMS-MeLi, bei der neben dem gewünschten Produkt( $S_C$ )-**158**, Nebenprodukt **159**, Nikotin ( $S_C$ )-**68** und Spuren von Additionsprodukt ( $S_C$ )-**BN** zu verzeichnen waren, sollte im Folgenden säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Hierbei konnte lediglich das Nikotin ( $S_C$ )-**68** und das Additionsprodukt ( $S_C$ )-**BN** isoliert werden. Es ist möglich, dass die funktionellen Gruppen des Zielprodukts ( $S_C$ )-**158** eine starke Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial eingegangen sind und daher nicht von der Säule eluiert sind oder es auf der Säule zur Zersetzung des Produkts ( $S_C$ )-**158** kam. Somit konnte kein Si-prostereogenes Dimethoxysilan zum Aufbau von stereogenen Silanen gewonnen werden. Als nächstes wurde ( $S_C$ )-Nikotin **68** mit 1.5 eq. TMS-MeLi in Toluol deprotoniert und mit Methyltrimethoxysilan umgesetzt (siehe Schema 4.62).



**Schema 4.62:** Darstellung der Si-prostereogenen Dimethoxyvorstufe ( $S_C$ )-**160** basierend auf ( $S_C$ )-Nikotin **68**.

In Abbildung 4.66 ist der Ausschnitt des GC/EI-MS-Chromatogramms aus dem Reaktionsgemisch nach 17 h Reaktionszeit der oben dargestellten Reaktion mit 1.5 eq. TMS-MeLi

dargestellt. Für die Synthese des Si-prostereogenen Silans kann neben dem gewünschten Produkt (S<sub>C</sub>)-**160** nicht umgesetztes Nikotin (S<sub>C</sub>)-**68** beobachtet werden. Des Weiteren wird in Spuren das Additionsprodukt (S<sub>C</sub>)-**BN** detektiert. Es werden ebenfalls Spuren eines weiteren Nebenprodukts (S<sub>C</sub>)-**161** nachgewiesen, welches über das Zwischenprodukt **162**, dass aus der Substitution des TMS-MeLi und dem Trimethoxysilan, und anschließender Umsetzung mit dem lithiierten Nikotin entstanden ist.



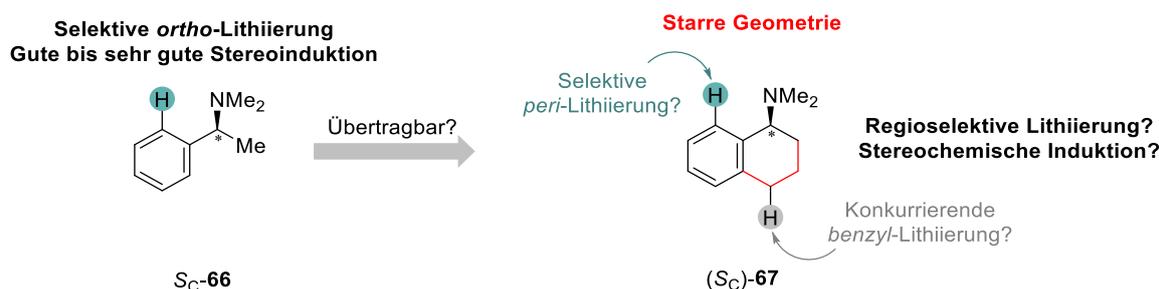
**Abbildung 4.66:** Ausschnitt des GC/EI-MS-Chromatogramms aus dem Reaktionsgemisch nach 17 h Reaktionszeit der oben dargestellten Reaktion mit 1.5 eq. TMS-MeLi.

Anschließend wurde die Reaktionslösung wässrig aufgearbeitet und das organische Rohprodukt mittels GC/EI-MS untersucht. Das gewünschte Produkt (S<sub>C</sub>)-**160** kann nicht mehr detektiert werden und es wird zu großen Teilen Nikotin (S<sub>C</sub>)-**68** beobachtet. Möglicherweise kam es in Gegenwart von Wasser zur Hydrolyse des Methoxysilans zum entsprechenden Silanol, da durch die Stickstoffatome das Wasser räumlich vorkoordiniert werden kann.<sup>[152,153]</sup> Es zeigt sich, dass die Synthesen basierend auf dem Nikotin (S<sub>C</sub>)-**68** im Vergleich zu den Methoxysilanen in Kapitel 4.2 mit dem Rückgrat (S<sub>C</sub>)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin **66** sich als weniger robust herausgestellt haben. Zum einen konnten die gewünschten Si-prostereogenen Dimethoxysilane nicht selektiv hergestellt werden und zum anderen waren die genutzten Aufreinigungsmethoden nicht zur Isolierung der Produkte geeignet. Um das nikotinbasierte chirale Rückgrat für die Fragestellungen im Rahmen dieser Arbeit nutzen zu können, wäre einiges an Optimierungsarbeit für die Selektivität der Synthese und die Aufarbeitung und Reinigung nötig. Da der Fokus dieser Arbeit nicht speziell auf dem Nikotinrückgrat lag, wurden keine weiteren Optimierungsversuche unternommen.

*Es war möglich in Gegenwart von TMS-MeLi Nikotin (Sc)-68 an der C4-Position zu lithiierten und mit einem Trimethoxysilan zu funktionalisieren. Neben der Bildung des gewünschten Produkts wurden weitere Substitutions- und Additionsnebenprodukte detektiert. Eine Isolierung der gewünschten Produkte mit den getesteten Reinigungsmethoden war nicht erfolgreich, daher wurden die Studien an diesem System nicht weiterverfolgt.*

## 4.5.2 Untersuchung der Regioselektivität der Lithiierung von THNA

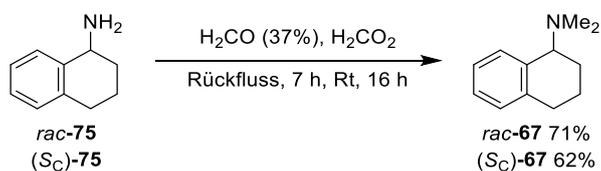
Nachdem Untersuchungen zur diastereoselektiven Synthese basierend auf dem chiralen Rückgrat Nikotin ( $S_C$ )-**68** nicht möglich waren, sollen in weiteren Untersuchungen zur stereoselektiven Synthese basierend auf dem chiralen Rückgrat ( $S_C$ )-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl-*N,N*-dimethylamin **67** durchgeführt werden. Dieses System ist strukturell sehr ähnlich zum ( $S_C$ )-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin **66** und soll aufgrund seiner starren Geometrie, welche möglicherweise zu definierteren Mechanismen führen könnte, hinsichtlich der Stereoselektivität genauer untersucht werden (siehe Abbildung 4.67).



**Abbildung 4.67:** Untersuchungen zur diastereoselektiven Synthese von Monomethoxysilanen basierend auf dem chiralen Rückgrat ( $S_C$ )-THNA **67** in Analogie zu ( $S_C$ )-**66**.

Zuerst wurden Studien hinsichtlich der regioselektiven Lithiierung in *peri*-Position durchgeführt. Die Benennung ist ein Spezialfall für Naphthalinderivate, welche in der 1,8-Position substituiert sind. Anschließend wurden die prostereogenen Siliciumvorstufen synthetisiert und in einem weiteren Schritt erfolgte die Untersuchung der Desymmetrisierung des Siliciums hinsichtlich der Chemo- und Stereoselektivität.

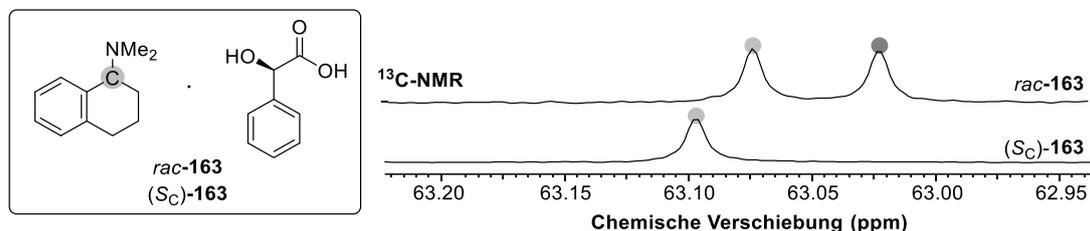
Die primären Amine Tetrahydro-1-naphthylamin *rac*- und ( $S_C$ )-**75** wurden über eine ESCHWEILER-CLARKE-Reaktion methyliert, um die gewünschten tertiären Amine *rac*- und ( $S_C$ )-**67** zu erhalten (siehe Schema 4.63).



**Schema 4.63:** Synthese von THNA *rac*- und ( $S_C$ )-**67** über eine ESCHWEILER-CLARKE-Reaktion.

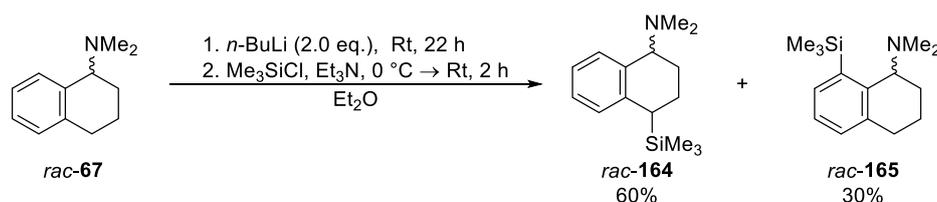
Anschließend wurde die Enantiomerenreinheit des chiralen Amins ( $S_C$ )-(**67**) mittels (*R*)-Mandelsäure überprüft, indem die NMR-Signale der enantiomerenreinen Verbindung mit der racemischen Verbindung verglichen wurden. Durch Zugabe des chiralen Additivs sollte die racemische Verbindung *rac*-**67** unter Adduktbildung im NMR einen doppelten Signalsatz liefern, während für die enantiomerenreine Verbindung nur ein Signalsatz beobachtet werden

sollte (siehe Abbildung 4.68). Da keine Aufspaltung im  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen werden konnte, wurde das  $\text{CH-NMe}_2$ -Signal aus dem  $^{13}\text{C-NMR}$  verwendet. Für das Amin-Addukt ( $S_C,R_C$ )-**163** wurde im Vergleich zum racemischen Addukt *rac*-**163** lediglich ein einfacher Signalsatz beobachtet, was die Enantiomerenreinheit von ( $S_C$ )-**67** mit  $> 99:1$  bestätigt.



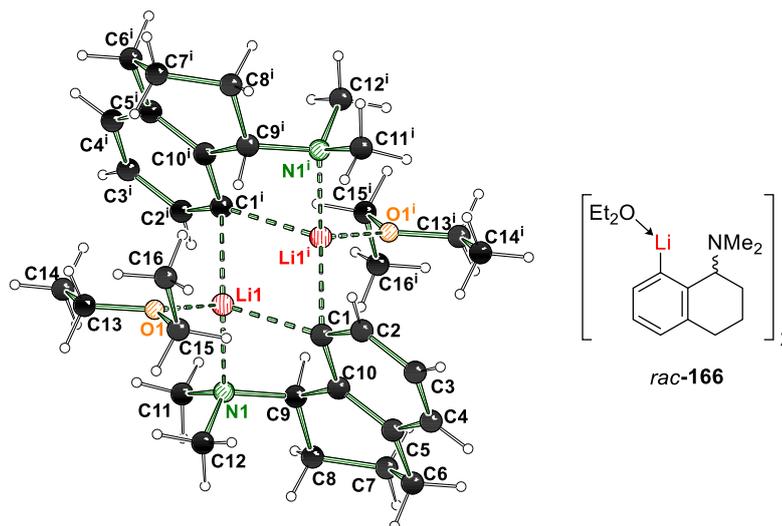
**Abbildung 4.68:** Ausschnitte der  $^{13}\text{C}$ -Spektren zur Identifizierung der Enantiomerenreinheit mittels ( $R_C$ )-Mandelsäure.

Aus der Literatur ist die Lithiierung von *rac*-THNA **67** in Gegenwart von *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan bekannt. SAEGUSA *et al.* konnten das benzylsubstituierte Produkt mit 60% und das perisubstituierte Produkt mit 30% Ausbeute erhalten (siehe Schema 4.64).<sup>[155]</sup>



**Schema 4.64:** Aus der Literatur bekannte Lithiierung von *rac*-THNA von SAEGUSA *et al.*<sup>[155]</sup>

Die selektive Lithiierung in *peri*-Position stellt im weiteren Verlauf somit eine besondere Herausforderung dar, weil diese bislang in der Literatur nur als Mindermengenprodukt bekannt ist. Basierend auf dem strukturell ähnlichen Rückgrat ( $S_C$ )-**66** aus den vorherigen Kapiteln sollte jedoch eine Lithiierung aufgrund der Vorkoordination der Aminfunktion, durch den CIP-Effekt in *peri*-Position analog zur *ortho*-Lithiierung möglich sein. Um Einblicke in die Lithiierungsreaktion besonders im Hinblick auf die Regioselektivität zu erhalten, sollten zunächst die lithiierten Spezies kristallographisch untersucht werden. Diese Kristallisationsversuche wurden analog zur Lithiierung des zuvor verwendeten chiralen Rückgrats **66** (siehe 4.2.1) mit der racemischen und enantiomerenreinen Verbindung **67** durchgeführt. Dazu wurde das Amin *rac*- und ( $S_C$ )-**67** in Diethylether gelöst und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  *t*-Butyllithium hinzugefügt. Für ( $S_C$ )-**67** konnte keine Kristallbildung verzeichnet werden. Für *rac*-**67** konnten nach 24 h bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  Einkristalle isoliert werden, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper der lithiierten Verbindung **166** ist in Abbildung 4.69 dargestellt.



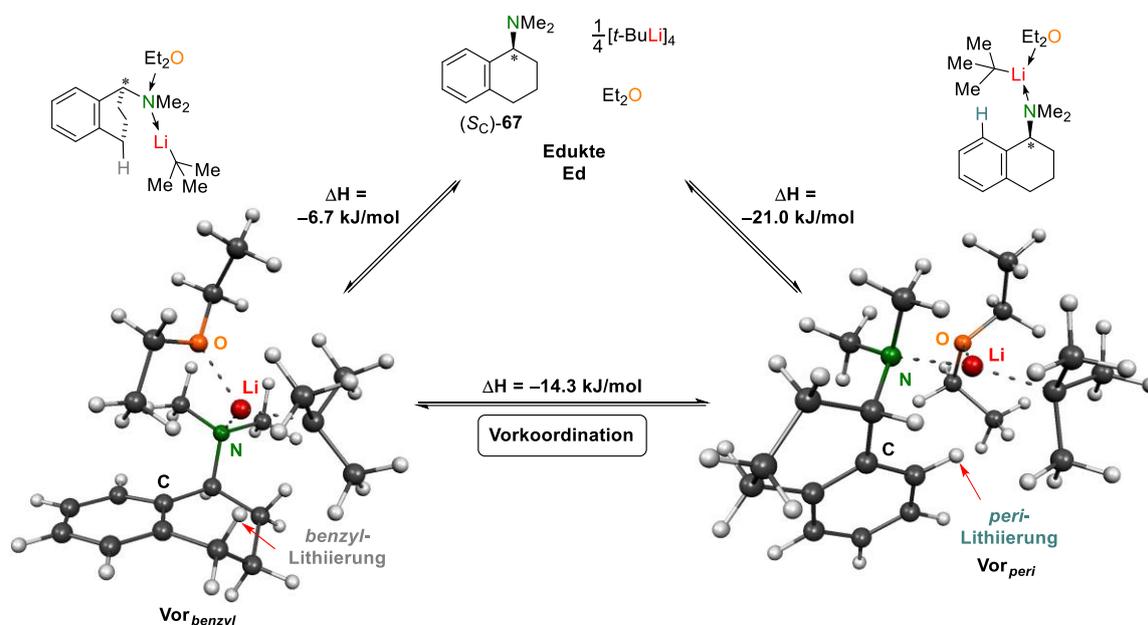
**Abbildung 4.69:** Molekülstruktur im Festkörper von *rac*-166. Die Symmetrieoperation zur Erzeugung des ganzen Moleküls lautet:  $i = -x, 1-y, 1-z$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–Li1' 2.459(4), O1–Li1 2.004(2), N1–Li1 2.120(3), C1–Li1 2.189(3), C1–Li1' 2.258(3). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.38.

Die Verbindung *rac*-166 kristallisiert aus Diethylether in der Raumgruppe  $P1$  in Form von farblosen Blöcken. In der asymmetrischen Einheit befindet sich nur eine Hälfte des Moleküls und die zweite Molekülhälfte lässt sich durch das vorhandene Inversionszentrum erzeugen. Die hier abgebildete Molekülstruktur im Festkörper zeigt die *peri*-Lithiierung des *rac*-THNA. Es konnte bereits ein ähnliches dimeres Strukturmotiv für ( $S_C$ )-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin **66** im Rahmen der Dissertation von F. LANGENOHL beobachtet werden.<sup>[91]</sup> Es wird basierend auf den carbanionischen Zentren und den Lithiumkationen ein zentraler Vierring gebildet. Die Lithiumkationen werden jeweils durch Diethylether koordinativ abgesättigt. Der Lithium–Lithium-Abstand ist mit 2.459(4) Å deutlich länger als der Abstand der literaturbekannten Verbindung [2.273(4) Å], was auf die geringere Flexibilität der Struktur aufgrund des zweiten Ringes zurückzuführen ist. Die Li–C,N,O-Abstände liegen in ähnlichen Bereichen wie bei der bekannten Verbindung.<sup>[91]</sup>

Durch die Struktur im Festkörper kann veranschaulicht werden, dass eine Lithiierung in *peri*-Position analog zum bereits etablierten Amin **66** möglich ist. Die Struktur zeigt, dass das Lithiumkation durch den Aminsubstituenten vorkoordiniert wird. Das carbanionische Zentrum wird in räumliche Nähe zur *peri*-Position gebracht, so dass dort eine Lithiierung stattfinden kann.

Ausgehend von der erhaltenen Molekülstruktur im Festkörper wurden quantenchemische Berechnungen zu den konkurrierenden Deprotonierungsreaktionen der Benzyl- und *peri*-Position am chiralen Amin ( $S_C$ )-**67** durchgeführt. Zur Vereinfachung wurde die Deprotonierung an einem Monomer berechnet. Die Berechnungen wurden auf dem theoretischen

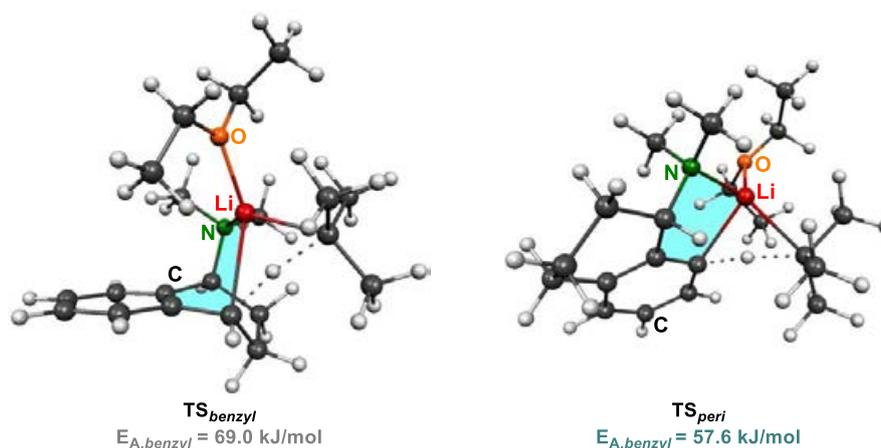
Niveau M062X/6-31+G(d,p) durchgeführt. Es wurde zu Beginn die Geometrie der Edukte **Ed** und die Vorkoordination **Vor** unter Zuhilfenahme der Molekülstruktur im Festkörper optimiert. In der Molekülstruktur im Festkörper von *rac*-**166** konnte beobachtet werden, dass das Amin das Lithiumatom koordiniert, dies wurde bei der Vorkoordination beider möglichen Geometrien berücksichtigt (siehe Schema 4.65). Das carbanionische Zentrum wird in beiden Fällen in räumliche Nähe zu dem zu abstrahierenden Wasserstoffatomen gebracht.



**Schema 4.65:** Quantenchemische Berechnungen der Vorkoordination von *t*-Buli, THNA und Diethylether und Vergleich der Vorkoordination der Lithiierung an *peri*- und Benzylposition [M062X/6-31+G(d,p)].

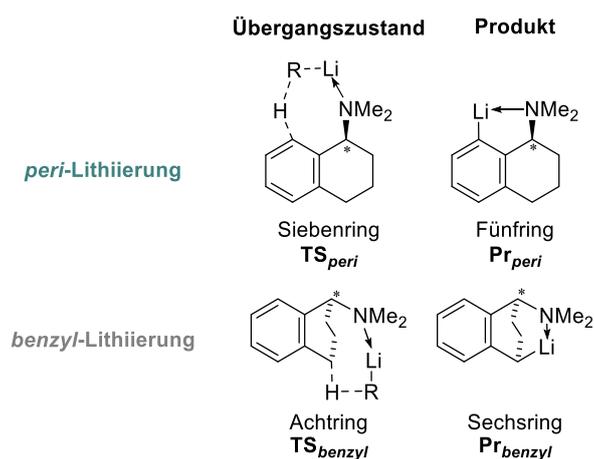
Es zeigt sich, dass der Prälithiierungskomplex der *peri*-Position energetisch um  $-14.3$  kJ/mol niedriger liegt, als der Komplex der Benzylposition. Vermutlich ist die Bildung der Vorkoordination in *peri*-Position präferiert, da hier das Wasserstoffatom am Aromaten deutlich fixierter ist, als das H-Atom in Benzylposition, welches an einem teilflexiblen Ring sitzt. Der flexiblere Cyclohexylring kann durch Rotationen mit relativ niedrigen Barrieren andere Konformationen einnehmen, weshalb eine Vorkoordination der Benzylposition vermutlich energetisch ungünstiger ist.

Daraufhin wurden die beiden Übergangszustände **TS** der Deprotonierung ausgehend von den beiden Prälithiierungskomplexen modelliert und durch eine QST3-Rechnung optimiert. Durch die quantenchemischen Berechnungen konnten die experimentellen Befunde untermauert werden: Die Aktivierungsbarriere für die Deprotonierung der *peri*-Lithiierung ist mit  $57.6$  kJ/mol gegenüber der *benzyl*-Lithiierung ( $E_{A,benzyl} = 69.0$  kJ/mol) deutlich geringer, so dass die *peri*-Lithiierung unter kinetischer Kontrolle bevorzugt stattfindet (siehe Abbildung 4.70).



**Abbildung 4.70:** Strukturen und Aktivierungsenergien der Deprotonierung in Benzylposition und *peri*-Position [M062X/6-31+G(d,p)].

Einen Erklärungsansatz bieten die innerhalb der Übergangszustände gebildeten Ringstrukturen, weshalb diese und die daraus resultierenden Produkte im Folgenden genauer betrachtet werden (siehe Abbildung 4.71).

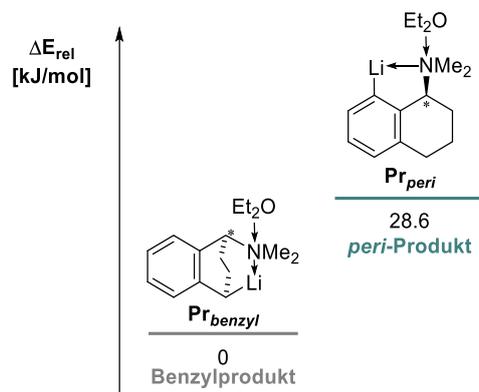


**Abbildung 4.71:** Gebildete Ringstrukturen während des Übergangszustandes und des resultierenden lithiierten Produktes.

Für die Lithiierung in *peri*-Position wird im Übergangszustand ein Siebenring gebildet und im Produkt ein Fünfring erhalten. Für die Lithiierung in benzylischer Position wird im Übergangszustand hingegen ein Achtring und im resultierenden Produkt ein Sechsring identifiziert. Insgesamt werden für die Lithiierung in Benzylposition sowohl im Übergangszustand als auch im resultierenden Produkt höhere Ringspannungen beobachtet, die zu der berechneten Erhöhung der Deprotonierungsbarriere führen können.

Anschließend wurde ebenfalls die Thermodynamik der Reaktion betrachtet. Hierzu wurden die Energien der berechneten Produkte **Pr** miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass das benzylisch lithiierte Produkt energetisch um 28.6 kJ/mol günstiger ist. Dies ist mit der

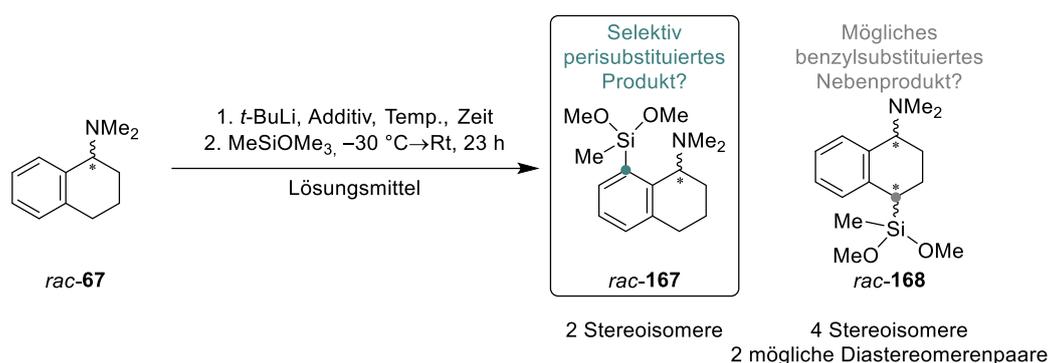
besseren Stabilisierung der negativen Ladung durch die größere Delokalisierung über den Aromaten erklärbar.



**Abbildung 4.72:** Vergleich der berechneten Reaktionsenthalpien der Produktstrukturen [M062X/6-31+G(d,p)].

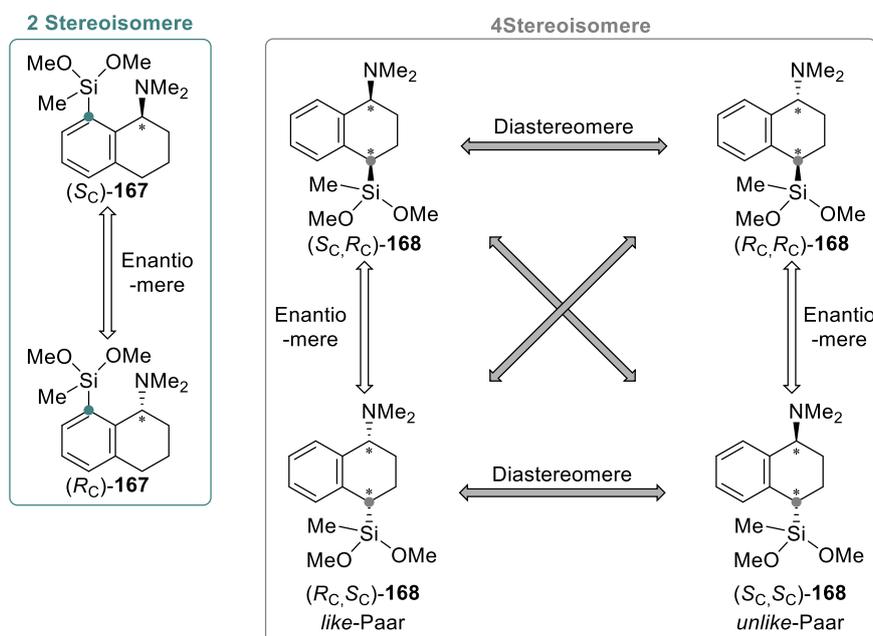
Es konnte die Enantiomerenreinheit des Amins **67** bestätigt werden. Die Möglichkeit zur Lithiierung der *peri*-Position konnte durch die Isolierung der lithiierten Spezies im Festkörper gezeigt werden. Die quantenchemischen Berechnungen zur Regioselektivität der Lithiierung von (*S*<sub>C</sub>)-THNA **67** zeigen, dass der Übergangszustand der *peri*-Lithiierung energetisch günstiger ist als die Deprotonierung der Benzylposition. Die Barrieren unterscheiden sich jedoch nicht sehr stark voneinander (ca. 11 kJ/mol). Dennoch sollte eine Bevorzugung der Deprotonierung unter kinetischer Kontrolle möglich sein.

Nachdem die Kristallisationsversuche und die quantenchemischen Berechnungen der Deprotonierung gezeigt haben, dass die *peri*-Position unter kinetischer Kontrolle bevorzugt lithiiert werden sollte, wurde im Folgenden die regioselektive Lithiierung in *peri*-Position und anschließende Umsetzung mit einem Elektrophil untersucht und optimiert. Hierzu wurden Trimethoxysilane als Elektrophile eingesetzt, um die gewünschten prostereogenen Vorstufen zu erhalten, die für die weitere stereoselektive Synthese notwendig sind. Zu Beginn wurde das racemische Amin *rac*-67 als Testsystem in Kombination mit GC/EI-MS-Untersuchungen zur Evaluierung der Reaktionsbedingungen verwendet (siehe Schema 4.66).



**Schema 4.66:** Untersuchung der Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Synthese prostereogener Dimethoxysilane.

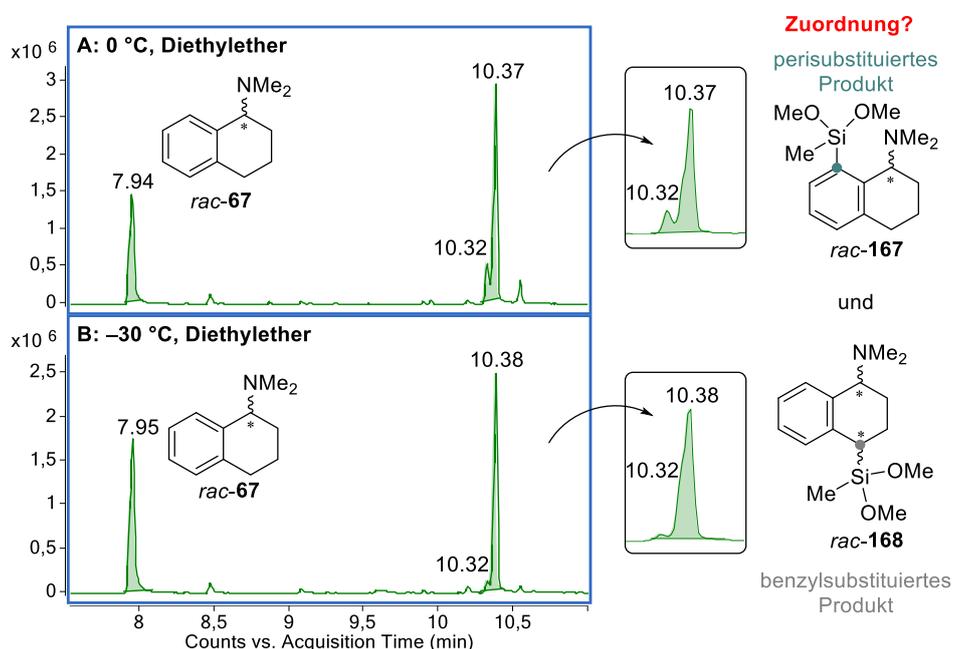
Insgesamt können unter Beachtung aller möglichen Stereoisomere bei den oben dargestellten Reaktionsprodukten sechs Isomere gebildet werden (siehe Schema 4.67).



**Schema 4.67:** Mögliche Isomere bei der Synthese der prostereogenen Dimethoxysilane unter Beachtung der perisubstituierten Produkte und benzylsubstituierten Nebenprodukte.

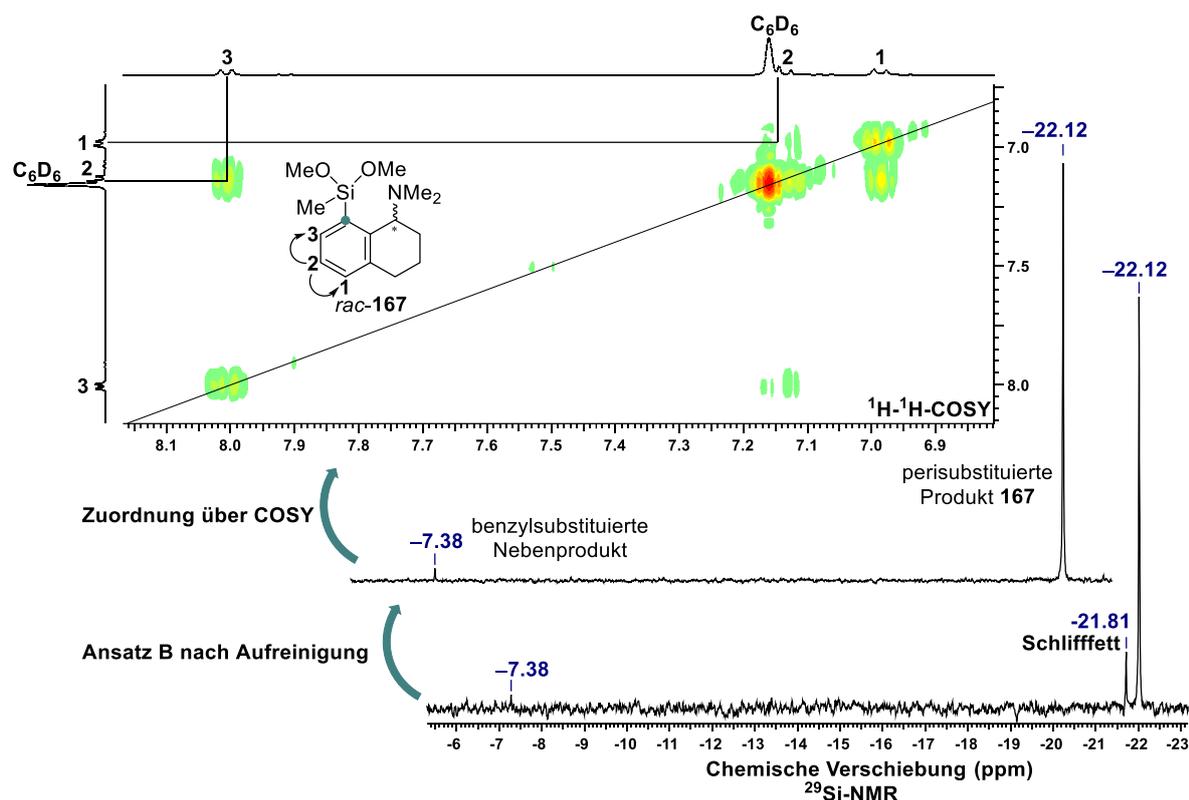
Insgesamt sind bei dieser Reaktion somit drei Produktsignale bei der Untersuchung mittels GC/EI-MS möglich, zum einen ein Signal für das gewünschte perisubstituierte Produkt *rac*-**167** und zum anderen zwei Signale für das benzylsubstituierten Produkt **168**, bei welchem sowohl die Bildung des *like*- als auch des *unlike*-Diastereomerenpaares möglich ist.

Es wurden verschiedene Reaktionsbedingungen untersucht, um eine Optimierung der Reaktionskinetik zur Deprotonierung in *peri*-Position zu erreichen. Zu Beginn wurde die Lithiierung mit 1.3 eq. *t*-BuLi in Diethylether bei 0 °C (Ansatz A) und –30 °C (Ansatz B) für 2.5 h durchgeführt. Anschließend wurde die lithiierte Spezies bei –30 °C mit dem Trimethoxysilan versetzt und bei Raumtemperatur für 23 h zur Reaktion gebracht. Die Untersuchungen der Reaktionen erfolgten mittels GC/EI-MS des Rohproduktes (siehe Abbildung 4.73).



**Abbildung 4.73:** Ausschnitte aus dem Gaschromatogramm aus den Rohprodukten der Lithiierung *rac*-THNA und anschließender Umsetzung mit Methyltrimethoxysilan bei 0 °C und –30 °C in Diethylether.

Die Gaschromatogramme zeigen, dass neben dem Edukt zwei Produktsignale zu verzeichnen sind. Zuvor wurde schon gezeigt, dass bei dieser Reaktion insgesamt drei Produktsignale möglich sind. Die beiden Produktsignale können aufgrund ihrer Fragmentierungsmuster im Massenspektrum nicht allein den einzelnen Positionsisomeren zugeordnet werden, da diese sehr ähnlich sind. Deswegen musste zur genauen Bestimmung der Positionsisomere eine Analyse durch NMR-Spektroskopie hinzugezogen werden (siehe Abbildung 4.74).



**Abbildung 4.74:** Ausschnitte aus den  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektren von Rohprodukt B zur Aufklärung der Molekülstruktur über NMR-Spektroskopie.

Nach Aufreinigung des Rohprodukts B über Kugelrohrdestillation konnte mithilfe des aromatischen Bereiches im  $^1\text{H}$ -NMR gezeigt werden, dass im großen Überschuss das gewünschte perisubstituierte Produkt gebildet wurde. Es wurden drei aromatische Wasserstoffatome detektiert und mithilfe des COSY-Spektrums konnte festgestellt werden, dass diese in direkter Nachbarschaft angeordnet sind. Das große Signal im Hochfeld des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums konnte somit dem perisubstituierten Produkt *rac*-167 und das schwächere tieffeldverschobene Signal dem benzylsubstituierten Produkt *rac*-168 zugeordnet werden. Beim direkten Vergleich von Ansatz A und B wird deutlich, dass bei tieferen Temperaturen die Bildung des in Benzylposition funktionalisierten Produkts *rac*-168 benachteiligt ist. Dies stimmt mit den quantenchemischen Berechnungen überein, die zeigen, dass die *peri*-Position unter kinetischer Kontrolle bevorzugt wird.

Da bei beiden Reaktionen in Diethylether noch Amin **67** und benzylisches Produkt **168** vorlagen und eine isolierte Ausbeute von nur 33% (davon 3% *m/m* benzylsubstituierten Produkt und 8% *m/m* Amin; tatsächliche Ausbeute: 29%) erhalten wurde, wurden im Folgenden noch andere Reaktionsbedingungen zur Optimierung untersucht. Alle Lithierungen wurden mit *t*-BuLi (Eintrag A und B 1.3 eq., Eintrag C–F: 1.0 eq) durchgeführt. Die weiteren Reaktionsbedingungen und die Verhältnisse zwischen Amin und dem benzylsubstituierten

und perisubstituierten Produkt können Tabelle 4.37 entnommen werden. Die Verhältnisse wurden über den Vergleich der Integrale aus den Rohprodukt-NMRs bestimmt.

**Tabelle 4.37:** Verhältnisse zwischen Amin **68** und dem benzylsubstituierten und perisubstituierten Produkt nach Reaktionen unter verschiedenen Bedingungen, bestimmt aus den Rohprodukt-NMRs.

Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Ergebnisse
A	Et <sub>2</sub> O	0 °C	2.5 h	perisub. Produkt (54%), benzylsub. Produkt (6%), Amin (40%)
B	Et <sub>2</sub> O	-30 °C	2.5 h	perisub. Produkt (54%), benzylsub. Produkt (2%), Amin (44%)
C	<i>n</i> -Pentan	-50 °C→Rt	21.5 h	perisub. Produkt (10%), benzylsub. Produkt (13%), Amin (77%)*
D	THF	-50 °C→0 °C	3.5 h	keine Produktbildung
E	Et <sub>2</sub> O	-50 °C→0 °C	3.5 h	perisub. Produkt (61%), benzylsub. Produkt (4%), Amin (34%)
F	<i>n</i> -Pentan + TMEDA	-50 °C→0 °C	3.5 h	keine Produktbildung*

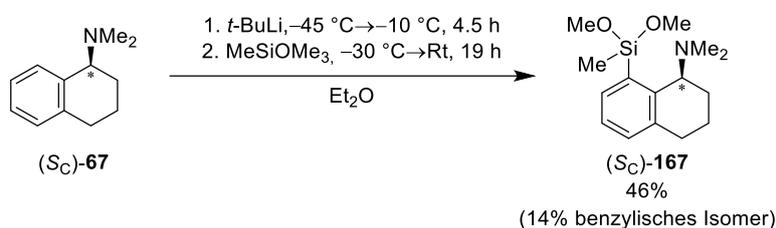
\*Bildung von *t*-BuMeSiOMe<sub>2</sub> durch Substitution von Trimethoxysilan mit *t*-BuLi, detektiert über GC/EI-MS

Für die Reaktionen in Diethylether kann beobachtet werden, dass mit der Versuchsdurchführung, beginnend bei tiefen Temperaturen und langsamem Auftauen über 3.5 h die besten Ergebnisse erzielt werden konnten (Eintrag E). Im Rohprodukt konnte die Ausbeute des gewünschten perisubstituierten Produktes auf 61% erhöht werden und ebenfalls auch der höchste Umsatz des Amins beobachtet werden. Dagegen wurde für die Versuchsdurchführung in THF keine Produktbildung verzeichnet (Eintrag D). Hier wäre zu erwarten gewesen, dass sich die Reaktivität ähnlich zu Diethylether verhält. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Zersetzung von THF durch die Reaktion mit dem Lithiumalkyl bevorzugt abläuft und somit eine Lithiierung nicht stattfinden kann. Des Weiteren wurde für die Versuchsdurchführungen in *n*-Pentan eine Substitution des Methoxysilans mit *t*-BuLi beobachtet (Eintrag C und F). Unter Eintrag C wurden nur 10% perisubstituiertes und 13% benzylsubstituiertes Produkt verzeichnet und für Versuchsdurchführung F konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass die Reaktivität für die Lithiierung in *n*-Pentan, auch in Gegenwart von TMEDA, abnimmt und somit nach Zugabe des Silans eine Substitution zwischen Methoxysilan und Lithiumalkyl stattfindet, wie in den GC/EI-MS-Chromatogrammen beobachtet werden kann.

Die quantenchemische Analyse der Regioselektivität der Lithierung von THNA zeigte eine Bevorzugung der *peri*-Position unter kinetischer Kontrolle. Im entsprechenden Experiment zeigte die Lithierung mit *t*-Butyllithium in Diethylether bei tiefen Temperaturen und einer längeren Reaktionszeit die besten Umsätze. Dennoch kann eine Lithierung in Benzylposition nicht gänzlich unterdrückt werden, da die Energiebarrieren der Deprotonierung sehr nah beieinander liegen, wie die quantenchemischen Berechnungen zeigen.

### 4.5.3 Synthese der Si-prostereogenen Vorstufen basierend auf (*S<sub>C</sub>*)-THNA

Die Reaktionsbedingungen mit den besten Umsätzen (tiefe Temperaturen, längere Reaktionszeit, Diethylether) wurden im Weiteren für die Synthese des enantiomerenreinen Si-prostereogenen Silans (*S<sub>C</sub>*)-**167** verwendet (siehe Schema 4.68).

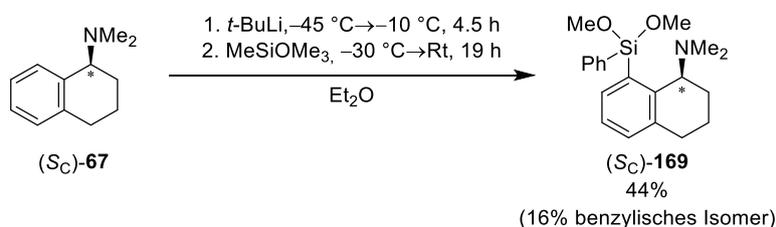


**Schema 4.68:** Synthese des enantiomerenreinen Dimethoxysilans (*S<sub>C</sub>*)-**167**.

Das in *peri*-Position substituierte Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**167** konnte nicht in Reinform erhalten werden, da noch 3% *m/m* Amin (*S<sub>C</sub>*)-**67** und 14% *m/m* benzylisches Produkt (*S<sub>C</sub>*)-**168** vorhanden waren. Somit entsprach die tatsächliche Ausbeute 46% im Produktgemisch.

Da das Ziel dieser Arbeit in der Untersuchung der stereochemischen Verläufe der Reaktionen und nicht in deren synthetischer Optimierung bestand, wurden an dieser Stelle keine Versuche zur Verbesserung der Reaktionsbedingungen unternommen. Die erhaltenen Mengen waren ausreichend um die gewünschten Einblicke zu gewähren.

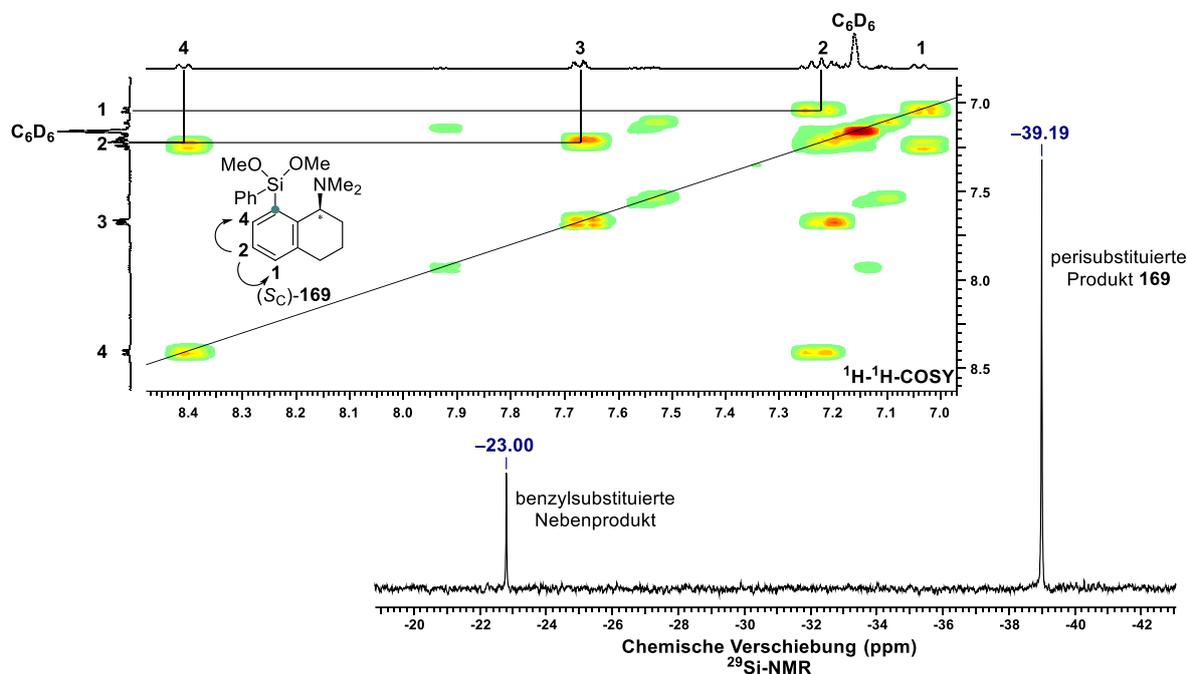
Analog dazu wurde das THNA-Phenyldimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**169** unter der gleichen Versuchsdurchführung synthetisiert (siehe Schema 4.69).



**Schema 4.69:** Synthese des enantiomerenreinen Methoxysilans (*S<sub>C</sub>*)-**169**.

Bei der Synthese des Phenyldimethoxysilans (*S<sub>C</sub>*)-**169** wurden nach Aufarbeitung der Reaktion wieder beide Positionsisomere beobachtet. Analog zum Methylmethoxysilane (*S<sub>C</sub>*)-**167**

konnte das perisubstituierte Produkt durch das  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum dem Hauptmengenisomer eindeutig zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.75). Ebenfalls wird beobachtet, dass das Signal des perisubstituierten Produkts im  $^{29}\text{Si}$ -NMR im hochfeldverschobenen Bereich liegt.



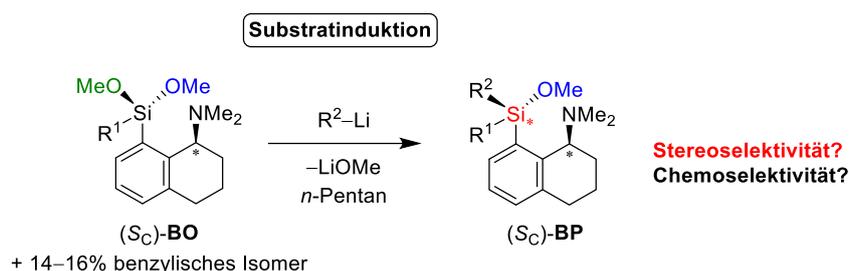
**Abbildung 4.75:** Ausschnitte aus den  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektren zur Zuordnung der Isomere über NMR-Spektroskopie.

Neben Spuren von Amin **67** konnten die Isomere mit einem Verhältnis von 84:16 zugunsten des perisubstituierten Isomers erhalten werden. Die tatsächliche Ausbeute des Produktes in *peri*-Position entspricht somit 44% im Produktgemisch. Der Versuch einer Kristallisation der hier synthetisierten Dimethoxysilane über die Halogenbrücken-Methode war nicht zielführend.

*Es wurden die gewünschten Si-prostereogenen Dimethoxysilane mit Ausbeuten von 44–46% synthetisiert. Neben Spuren von THNA sind nach Kugelrohrdestillation zwischen 14–16% benzylsubstituiertes Produkt vorhanden. Da das Ziel dieser Arbeit in der Untersuchung der stereochemischen Verläufe der Reaktionen und nicht in deren synthetischer Optimierung bestand, wurden an dieser Stelle keine weiteren Versuche zur Verbesserung der Reaktionsbedingungen unternommen und die Si-prostereogenen Verbindungen als Produktgemische für die weitere Untersuchung der Desymmetrisierung verwendet.*

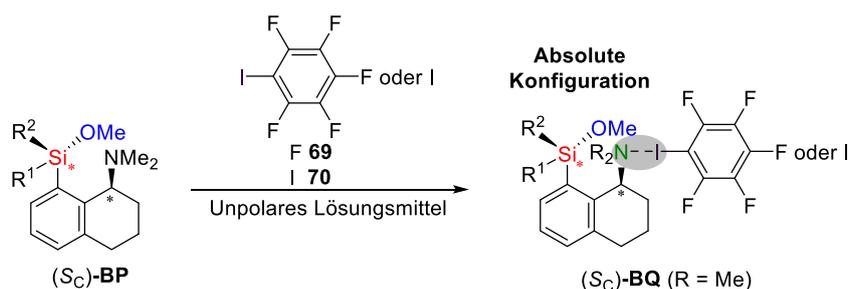
#### 4.5.4 Stereoselektive Synthese von Monomethoxysilanen basierend auf (S<sub>C</sub>)-THNA

Im Weiteren erfolgte die Desymmetrisierung der prostereogenen Dimethoxysilane über die nucleophile Substitution einer Methoxygruppe mit Lithiumalkylen. Die Reaktionen wurden wieder unter dem Gesichtspunkt der Stereo- und Chemoselektivität untersucht (siehe Schema 4.70). Dazu wurde im Vergleich zu Amin (S<sub>C</sub>)-66 das starrere Aminrückgrat (S<sub>C</sub>)-67 verwendet, um zu untersuchen, ob aufgrund der geringeren Flexibilität und der damit gegebenenfalls definierteren Koordination, höhere Stereoselektivitäten erzielt werden können.



**Schema 4.70:** Untersuchung der Stereo- und Chemoselektivität der substratinduzierten Desymmetrisierung von Dimethoxysilanen basierend auf (S<sub>C</sub>)-THNA 67

Hierbei wurde betrachtet, ob die Desymmetrisierung der Methoxygruppe chemoselektiv abläuft und mit welchem Diastereomerenverhältnis das Si-stereogene Monomethoxysilan (S<sub>C</sub>)-BP gebildet wird. Die Untersuchungen erfolgten mit einer Kombination aus GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie. Anschließend sollte die Aufklärung der absoluten Konfiguration durch Einkristallröntgenstrukturanalyse mithilfe der Halogenbrücken-Methode erfolgen (siehe Schema 4.71).

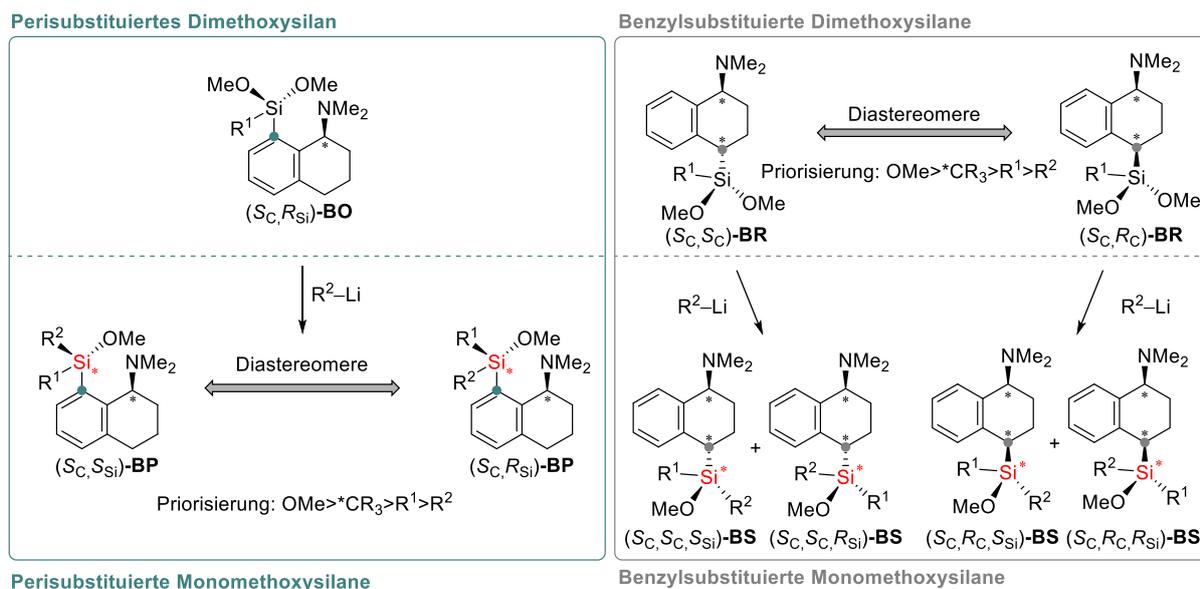


**Schema 4.71:** Aufklärung der absoluten Konfiguration der Si-stereogenen Silane durch die Halogenbrücken-Methode.

In Kapitel 4.1 konnte die Halogenbrücken-Methode beschrieben werden und in Kapitel 4.2 und 4.3 konnte diese bereits erfolgreich zur Konfigurationsaufklärung der Si-stereogener Silane genutzt werden.

Da bei der Synthese der Monomethoxysilane (S<sub>C</sub>)-BP nur das enantiomerenreine chirale Rückgrat (S<sub>C</sub>)-67 verwendet wurde, ist lediglich die Bildung zweier der theoretisch denkbaren

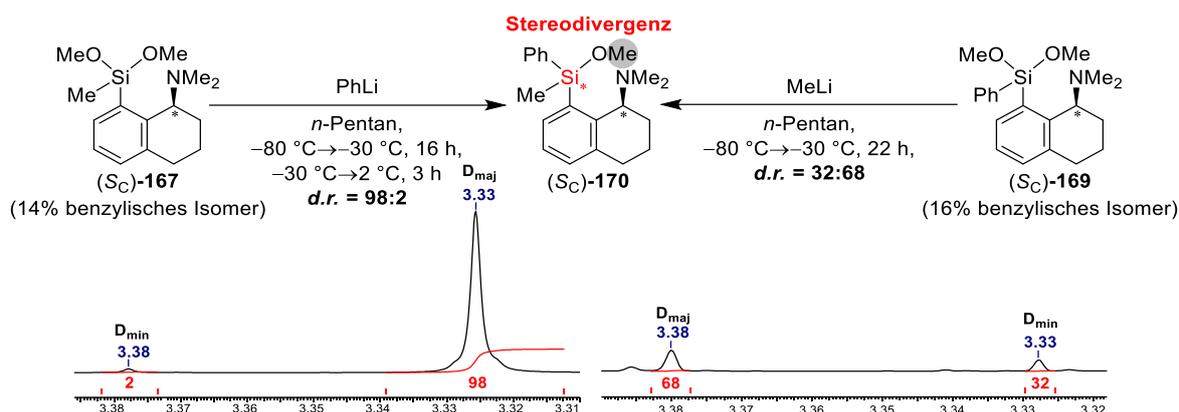
vier Diastereomere des perisubstituierten Produkts ( $S_C$ )-**BP** möglich (siehe Schema 4.72, links). Da noch benzylsubstituiertes Amin ( $S_C$ )-**BR** vorliegt und bei der Synthese der Dimethoxysilane basierend auf dem ( $S_C$ )-THNA **67** schon zwei Diastereomere gebildet werden können, sind nach der Desymmetrisierung vier Diastereomere ( $S_C$ )-**BS** möglich (siehe Schema 4.72, rechts). Da die Synthese des perisubstituierten Produkts Ziel dieser Arbeit war, sollen die einzelnen Diastereomere des benzylichen Nebenprodukts im Weiteren nicht genauer untersucht werden.



**Schema 4.72:** Darstellung der möglichen Diastereomere der perisubstituierten Monomethoxysilane (oben) und der perisubstituierten Dimethoxy- und Monomethoxysilane (unten).

Für die Desymmetrisierung fiel die Wahl des Lösungsmittels auf *n*-Pentan, da die Studien aus Kapitel 4.2 zeigten, dass in unpolaren Lösungsmitteln die besten Stereoselektivitäten erzielt werden konnten.

Begonnen wurde die substratinduzierte Synthese ausgehend von dem Methyl dimethoxy- ( $S_C$ )-**167** und Phenyl dimethoxysilan ( $S_C$ )-**169**, welche jeweils mit dem komplementären Lithiumalkylreagenz (Methylolithium und Phenyllithium) über eine nucleophile Substitution am Silicium umgesetzt wurden (siehe Schema 4.73).

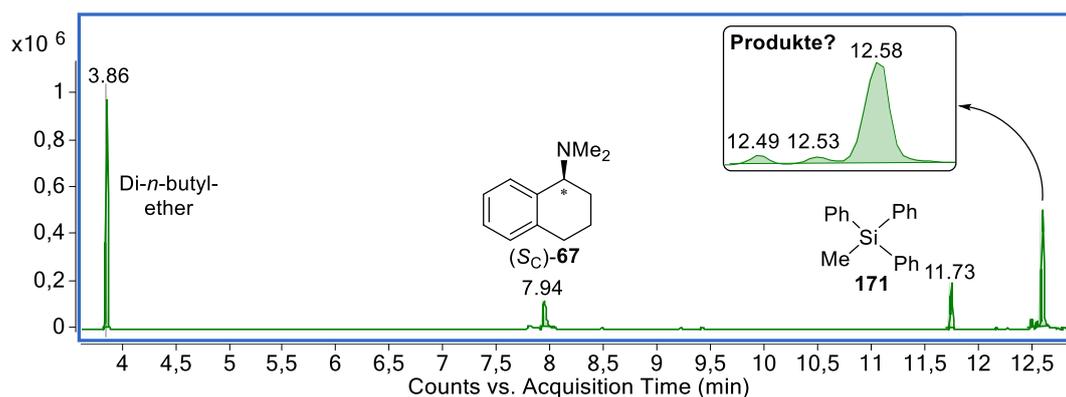


**Schema 4.73:** Desymmetrisierung der Dimethoxysilane in *n*-Pentan mit den jeweils komplementären Nucleophilen. Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse aus den Signalen der Methoxygruppen am Silicium im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Für die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse wurden die basisliniengetretenen Signale der Si–OMe Gruppe aus dem  $^1\text{H-NMR}$  der Rohprodukte verwendet (wie die Zuordnung der verschiedenen Diastereomeren zu den Signalen im  $^1\text{H-NMR}$  erfolgte, wird im Nachfolgenden genau beschrieben). Aus der Analyse der NMR-Spektren kann entnommen werden, dass die Reaktionen jeweils zugunsten des entgegengesetzten Diastereomers verlaufen. Ausgehend von Methylsilan **(Sc)-167** mit Phenyllithium wird ein sehr hohes Diastereomerenverhältnis von 98:2 erhalten (Verhältnis wurde nach Kugelrohrdestillation bestimmt). Beginnend von Phenylsilan **(Sc)-169** wird bei der Umsetzung mit Methylithium ein deutlich schlechteres Verhältnis von 32:68 (Rohprodukt) erhalten, diesmal jedoch zugunsten des anderen Diastereomers. Somit verläuft die reziproke stereoselektive Synthese des oben dargestellten Monomethoxysilans unter Stereodivergenz.

Im weiteren Verlauf wurde die Chemoselektivität der Reaktionen betrachtet. Dazu wurden die GC/EI-MS-Chromatogramme der beiden Rohprodukte genauer untersucht und es erfolgte auch eine Zuordnung der Signale im  $^1\text{H-NMR}$  zu den Diastereomeren des perisubstituierten Produkts **(Sc)-170**.

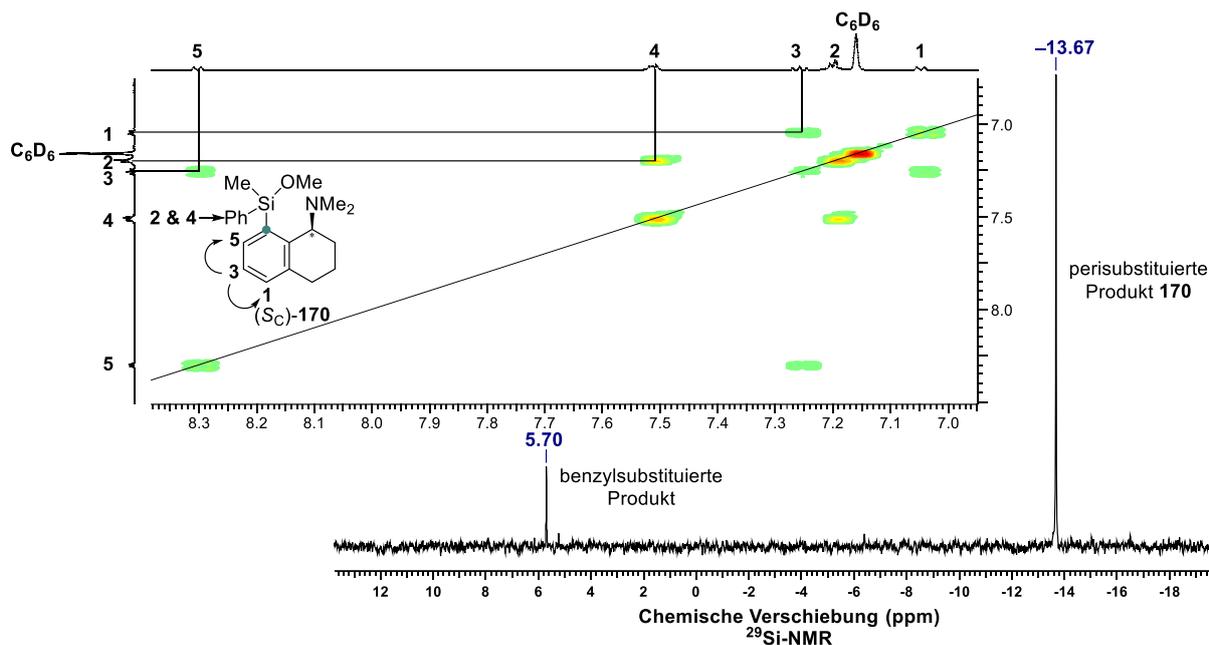
Für die Reaktion von Methyltrimethoxysilan **(Sc)-167** mit Phenyllithium konnte neben den Produktsignalen ein Nebenprodukt **171** beobachtet werden. (siehe Abbildung 4.76).



**Abbildung 4.76:** Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm des Rohprodukts der Synthese von Methyltrimethoxysilan (Sc)-**167** mit Phenyllithium.

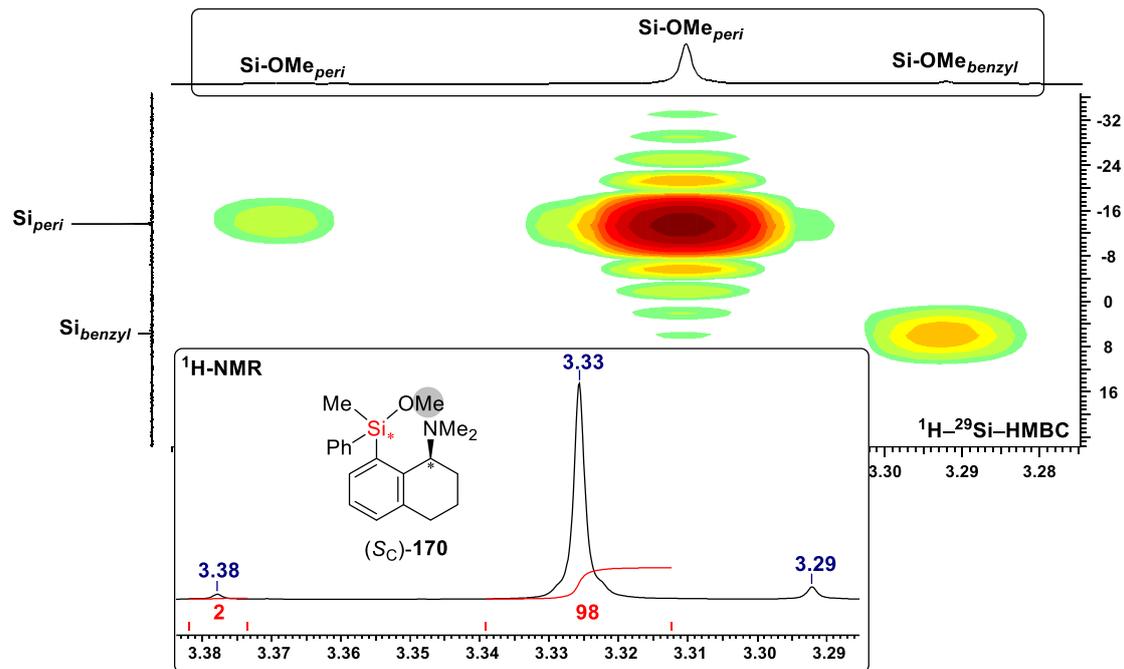
Als Nebenprodukt wurde das Methyltriphenylsilan **171** beobachtet, welches nur aus einer Si-C-Bindungsspaltung entstehen konnte. Das Lithiumalkyle Benzylgruppen am Silicium spalten können ist bereits bekannt und wurden von KOLLER aus der eigenen Arbeitsgruppe intensiv untersucht.<sup>[78,79]</sup> Es wäre denkbar, dass die benzyliche Si-C-Bindung durch Phenyllithium gespalten wird, da die negative Ladung durch den Aromaten stabilisiert werden kann. Diese Theorie wird dadurch gestützt, dass das Verhältnis zwischen benzyli-substituiertem und perisubstituiertem THNA-Derivat von Dimethoxysilan (Sc)-**167** zu Monomethoxysilan (Sc)-**170** zugunsten des perisubstituierten Produkts steigt (peri:benzyl → Dimethoxysilan: 86:14; Monomethoxysilan: 95:5). Die Verhältnisse wurden aus den NMR-Spektren der Produkte nach Kugelrohrdestillation bestimmt. Zwar könnte durch die Reinigung das Isomerenverhältnis verändert werden, allerdings ist dies bei der Destillation von Isomeren eher unwahrscheinlich, sodass zumindest die Tendenz ableitbar ist. Die Spaltung der Si-C-Bindung eröffnet die Möglichkeit das benzyliche Nebenprodukt gezielt zu entfernen.

Insgesamt sind bei der Desymmetrisierung der Dimethoxysilane sechs Stereoisomere denkbar (siehe Schema 4.72). Im Gaschromatogramm wurden drei Signale mit den entsprechenden Massen der Produkte beobachtet. Wie zuvor wurde zur Identifizierung des Hauptmengenisomers das  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR herangezogen. Es konnte über den aromatischen Bereich das gewünschte perisubstituierte Produkt (Sc)-**170** dem Hauptmengenisomer zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.77). Analog zu den Dimethoxysilanen wird beobachtet, dass das Signal des perisubstituierte Produkts im  $^{29}\text{Si}$ -NMR im hochfeldverschobenen Bereich liegt.



**Abbildung 4.77:** Ausschnitte aus den  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektren zur Zuordnung des benzylsubstituierten Isomers über NMR-Spektroskopie.

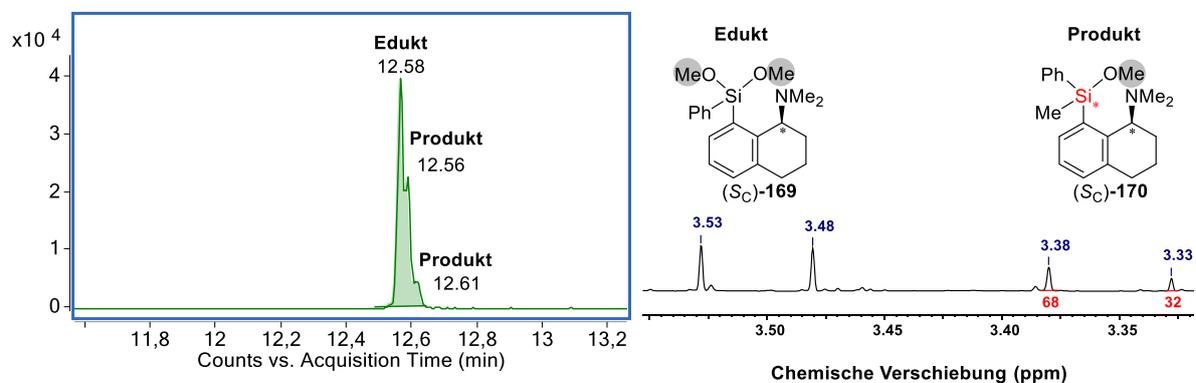
Die Herausforderung war, im Folgenden eine eindeutige Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu den einzelnen Stereoisomeren vorzunehmen, um das Diastereomerenverhältnis des perisubstituierten Produkts ( $S_C$ )-**170** zu ermitteln. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR wurden nur zwei Signale anstatt der erwarteten drei Signale beobachtet, wobei das größere Signal dem gewünschten perisubstituierten Produkt ( $S_C$ )-**170** und das kleinere dem benzylsubstituierten Produkt zugeordnet wurde. Im  $^1\text{H}$ -NMR wurden drei basisliniengetrennte Signale von den Methoxygruppen der Isomere beobachtet. Mithilfe des  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMBC konnten die drei Signale der Methoxygruppen aus dem  $^1\text{H}$ -NMR den beiden  $^{29}\text{Si}$ -Signalen zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.78).



**Abbildung 4.78:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektren zur Zuordnung der Isomere über NMR-Spektroskopie nach der Desymmetrisierung von Dimethoxysilan mit Phenyllithium.

Somit lässt sich aus dem HMBC-Spektrum entnehmen, dass zwei der drei Signale den diastereotopen Methoxygruppen der perisubstituierten Verbindung ( $S_C$ )-**170** zugeordnet werden können. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte anschließend ein sehr gutes Diastereomerenverhältnis von 98:2 bestimmt werden. Im Vergleich zu dem im Vorherigen untersuchten Monomethoxysilan ( $d.r.$  = 93:7) basierend auf dem chiralen Rückgrat ( $S_C$ )- $N,N$ -Dimethyl-1-phenylethan-1-amin ( $S_C$ )-**66** konnte mit dem starren Rückgrat ein erhöhtes Diastereomerenverhältnis erzielt werden.

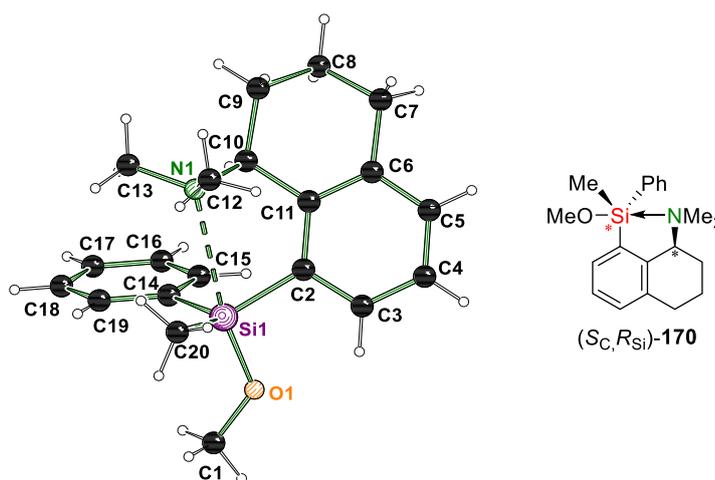
Für die reziproke Reaktion von Phenyltrimethoxysilan ( $S_C$ )-**169** mit Methyllithium konnten in der GC-EI/MS neben großen Mengen an Edukt, zwei Signale mit den Massen der entsprechenden Produkte beobachtet werden (siehe Abbildung 4.79, links).



**Abbildung 4.79:** Ausschnitt aus dem GC-EI/MS-Chromatogramm (links) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (rechts) des Rohprodukts aus der Synthese von Phenyltrimethoxysilan ( $S_C$ )-**169** mit Methyllithium.

Aufgrund der Zuordnung der Diastereomere bei der Synthese mit Phenyllithium im  $^1\text{H-NMR}$  konnte für diese Reaktion analog eine Zuordnung erfolgen und das Diastereomerenverhältnis mit 32:68 bestimmt werden (siehe Abbildung 4.79, rechts). Auch hier wird eine leichte Erhöhung des Diastereomerenverhältnisses im Vergleich zur analogen Reaktion mit dem flexibleren chiralen Rückgrat ( $d.r. = 37:63$ ) beobachtet. Da sich Produkt und Edukt in ihren Massen kaum unterscheiden, besitzen sie sehr ähnliche Siedepunkte und Retentionszeiten, was die Möglichkeiten zur Reinigung erschwert. Das Rohprodukt wurde daher keiner Reinigung unterzogen.

Nach Kugelrohrdestillation kristallisierte das Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**170** ausgehend von der Synthese mit Phenyllithium nach Abkühlen aus und wurde mit einer Ausbeute von 29% (5% benzylisches Isomer) isoliert. Es konnten Einkristalle in Form von farblosen Nadeln erhalten werden, welche einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Molekülstruktur im Festkörper des Si-stereogenen Monomethoxysilans ( $S_C, R_{Si}$ )-**170** ist in Abbildung 4.80 dargestellt.



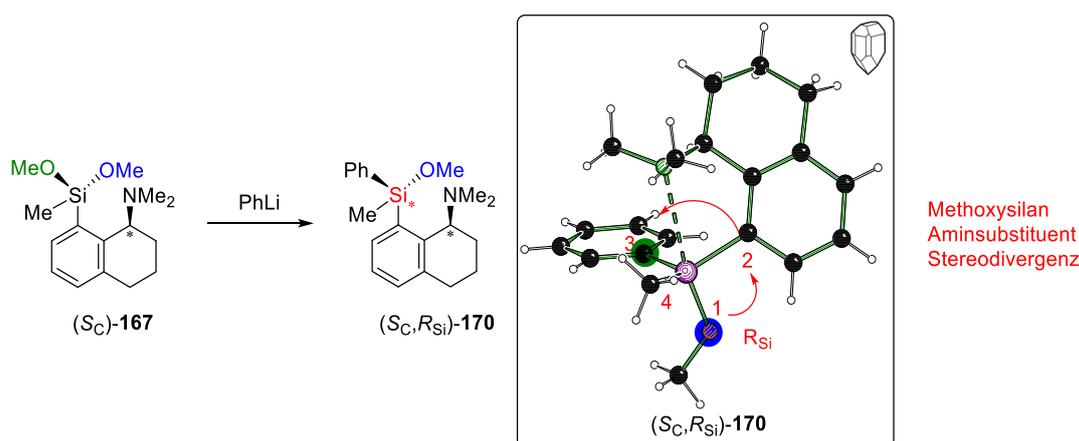
**Abbildung 4.80:** Molekülstruktur im Festkörper von ( $S_C, R_{Si}$ )-**170**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C2 1.8853(13), Si1–O1 1.6772(12), Si1–N1 2.8166(13), C14–Si1–C2 113.13(5), C14–Si1–C20 113.59(7), C20–Si1–C2 119.49(7), O1–Si1–C2 99.30(6), O1–Si1–C14 104.31(6), O1–Si1–C20 104.12(8), N1–Si1–C2 71.03(5), N1–Si1–C20 80.23(7), N1–Si1–C14 81.45(5), N1–Si1–O1 170.22(5). Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.38.

Die Verbindung ( $S_C, R_{Si}$ )-**170** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $C_2$ . In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül des Methoxysilans ( $S_C, R_{Si}$ )-**170**. In der Festkörperstruktur konnte die Wechselwirkung des Aminhenkels in axialer Position zum Siliciumzentrum beobachtet werden, was die erste pentakoordinierte Verbindung in dieser Arbeit darstellt. Die *apicophilicity* benennt das Phänomen, dass elektronegative Substituenten in trigonal bipyramidalen Strukturen bevorzugt die axiale Position einnehmen.<sup>[24]</sup> Dies kann bei der oben gezeigten Struktur beobachtet werden. Dort

steht die Methoxygruppe und der Aminosubstituent axial, während sich die organischen Gruppen in der äquatorialen Ebene befinden.

Der Si–N-Abstand ist mit 2.8166(13) Å deutlich länger als eine kovalente Si–N-Bindung (1.69–1.81 Å). Die bereits bekannten Strukturen mit höherkoordinierten Si–N-Wechselwirkungen mit entsprechenden Naphtyl- und Aminomethyl(phenyl)-Derivaten liegen in einem Bereich von 1.96–2.75 Å für die entsprechenden pentakoordinierten Verbindungen. Beispiele einer heptakoordinierten Verbindung zeigen Si–N-Abstände in einem Bereich von 2.98–3.04 Å.<sup>[156,157,158]</sup> Die Winkel zwischen N1–Si1–C2/C14/C20 sind mit 71.03(5)–81.45(5)° deutlich kleiner als die erwarteten 90° einer trigonal-bipyramidalen Struktur, was ebenfalls dafür spricht, dass es sich nur um eine sehr schwache Wechselwirkung handelt. Auch der Winkel der beiden axialen Substituenten ist mit 170.22(5)° deutlich kleiner als der Idealwert mit 180°. Insgesamt liegt die Molekülstruktur im Festkörper in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Geometrie vor, welche zeigt, dass die tetraedrische Geometrie durch die Wechselwirkung der Si–N-Koordination leicht aufgeweitet wurde. Innerhalb des eigenen Arbeitskreises konnte LANGENOHL pentakoordinierte Chlorsilanstrukturen basierend auf dem Aminomethyl(phenyl)-Rückgrat isolieren, welche deutlich kürzere Abstände der koordinierenden Partner zeigen. Die Abstände sind kürzer, da die Elektronendichte durch mehr elektro-negative Substituenten besser stabilisiert werden kann.

Über die CIP-Priorisierung konnte der Molekülstruktur im Festkörper die  $S_C, R_{Si}$ -Konfiguration zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.81).



**Abbildung 4.81:** Bestimmung der absoluten Konfiguration am Silicium aus der Molekülstruktur im Festkörper von (S<sub>C</sub>, R<sub>Si</sub>)-170.

Analog zu den mechanistischen Überlegungen zuvor, kann auch für dieses System gezeigt werden, dass die *pro-R*-Methoxygruppe (grün) bevorzugt substituiert wird. Dies stellt somit das dritte System dar, bei welchem die diastereoselektive Synthese über eine Reaktion von

---

Methoxysilanen mit Lithiumalkylen unter Einfluss eines Amins substituenten unter Stereodivergenz verläuft. Um die mechanistische These anhand dieses Systems zu validieren und zu verallgemeinern müssten weitere Desymmetrisierungen untersucht und konfiguell aufgeklärt werden.

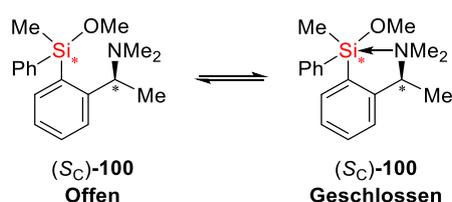
*Die Desymmetrisierung von Methylmethoxysilan mit Phenyllithium zeigte eine Diastereoselektivität von 96%. Das benzylsubstituierte Nebenprodukt konnte auch in diesem Schritt nicht vollständig abgetrennt werden. Anschließend konnte über die Molekülstruktur im Festkörper nach Kristallisation die absolute Konfiguration des Siliciums ( $R_{Si}$ ) erhalten werden.*

*Die Desymmetrisierung von Phenylmethoxysilan mit Methyllithium lieferte als Hauptmengen-isomer das ( $S_C, S_{Si}$ )-konfigurierte Silan mit einem Verhältnis von 32:68. Es wurde für die Reaktion keine gute Chemoselektivität beobachtet.*

*Durch die erhaltene absolute Konfiguration können Rückschlüsse auf den ablaufenden Mechanismus gezogen werden. Es wird analog zur aufgestellten Mechanismushypothese, basierend auf dem Aminomethyl(phenyl)-Rückgrat beobachtet, dass die gleiche Methoxygruppe (*pro-R*-Methoxygruppe) substituiert wird und die wechselseitigen diastereoselektiven Synthesen unter Stereodivergenz ablaufen. Dies stellt somit das dritte System dar, bei welchem die diastereoselektive Synthese über eine Reaktion von Methoxysilanen mit Lithiumalkylen unter Einfluss eines Amins substituenten unter Stereodivergenz verläuft.*

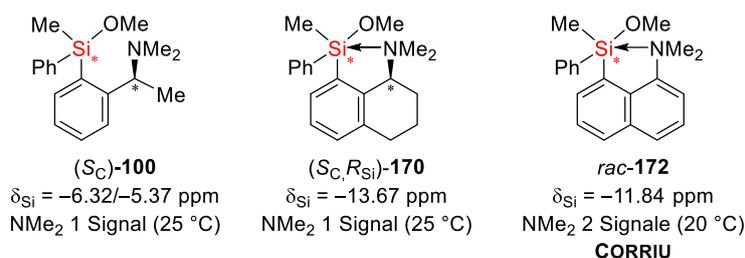
#### 4.5.5 Betrachtung der pentakoordinierten Silane in Lösung

Es konnte zuvor ein pentakoordiniertes Monomethoxysilan ( $S_C, R_{Si}$ )-**170** einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Im Folgenden wurden die synthetisierten Si-stereogenen und Si-prostereogenen Silane basierend auf dem chiralen Rückgrat ( $S_C$ )-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtyl-*N,N*-dimethylamin ( $S_C$ )-**67** mit literaturbekannten Verbindungen verglichen und deren Verhalten in Lösung bezüglich der Ausbildung und Auflösung pentakoordinierter Spezies genauer betrachtet. Die Arbeitsgruppen um CORRIU, BASSINDALE und AUNER haben sich intensiv mit höher koordinierten Siliciumverbindungen beschäftigt und diese mithilfe von NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.<sup>[135,158,159,160]</sup> Diese konnten das Vorhandensein einer Si–N-Koordination mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR in Lösung genauer untersuchen. In Gegenwart einer stereochemischen Sonde, beispielsweise einem konfigurativen stabilen stereogenen Kohlenstoffzentrum am Rückgrat, kann durch Koordination der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe, die diastereotopie Aufspaltung der Methylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR beobachtet werden. Wenn der Wechsel zwischen tetra- und pentakoordinierter Struktur langsam genug verläuft, kann dieser Austausch in der NMR Zeitskala erfasst werden (siehe Abbildung 4.11). Insgesamt zeigt sich, dass der Nachweis von pentakoordinierten Si-Spezies über  $^1\text{H}$ -NMR limitiert ist. Zum einen tritt diese Aufspaltung häufig nur bei niedrigen Temperaturen zum Vorschein. Zum anderen kann nicht zwischen einem schnellen Austausch der tetra- und pentakoordinierten Struktur oder dem Fehlen einer pentakoordinierten Spezies unterschieden werden, wenn es bei tiefen Temperaturen nicht zur Aufspaltung der diastereotopen Signale kommt.<sup>[157]</sup>



**Schema 4.74:** Beispiel für ein Gleichgewicht zwischen der tetra- und pentakoordinierten Struktur ( $S_C$ )-**100**.

Des Weiteren kann ein Zusammenhang der Si–N-Wechselwirkung und der Verschiebung im  $^{29}\text{Si}$ -NMR gezeigt werden. Die fünffachkoordinierte Verbindung zeigt im Vergleich zur nicht koordinierten Form eine deutliche Hochfeld-Verschiebung. Im Weiteren wurden die  $^1\text{H}$ -Verschiebungen der Methylgruppen am Stickstoff und die  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen zweier in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen (links und mitte) und einer literaturbekannten Verbindung (rechts) verglichen (siehe Abbildung 4.82).<sup>[159]</sup>

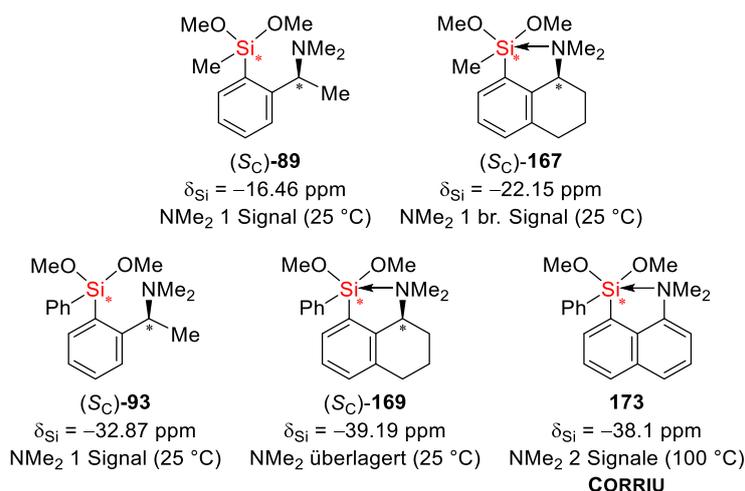


**Abbildung 4.82:** <sup>29</sup>Si-NMR Verschiebung der oben abgebildeten Verbindungen und Aufspaltungen der NMe<sub>2</sub>-Signale.<sup>[159]</sup>

Für die literaturbekannte Struktur *rac*-**172** können für die Methylgruppen am Stickstoff bei einer Temperatur von 20 °C zwei Signale beobachtet werden.<sup>[159]</sup> Dies spricht für das Vorhandensein einer pentakoordinierten Spezies in Lösung. Die Verschiebung im <sup>29</sup>Si-NMR liegt bei -11.84 ppm. Für die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen  $(S_C)$ -**100** und  $(S_C,R_{Si})$ -**170** kann im <sup>1</sup>H-NMR jeweils nur ein Signal für die Methylgruppen am Stickstoff beobachtet werden, das Signal im <sup>29</sup>Si-NMR liegt bei Verbindung  $(S_C,R_{Si})$ -**170** jedoch in einem deutlich hochfeldigeren Bereich. Es ist im Verschiebungsbereich von *rac*-**172** zu finden, was für das Vorliegen einer pentakoordinierten Spezies in Lösung spricht. Ebenfalls konnte für Verbindung  $(S_C,R_{Si})$ -**170** im <sup>13</sup>C-NMR eine Signalverbreiterung für die NMe<sub>2</sub>-Gruppe detektiert werden, was für eine eingeschränkte Rotation der Methylgruppen am Stickstoff spricht. Für Verbindung  $(S_C)$ -**100** ist die <sup>29</sup>Si-NMR Verschiebung in einem tieffeldigeren Bereich zu finden und im <sup>13</sup>C-NMR wird keine Signalverbreiterung der NMe<sub>2</sub>-Gruppe beobachtet.

Aufgrund des Ringsystems ist Verbindung  $(S_C,R_{Si})$ -**170** deutlich starrer, als Verbindung  $(S_C)$ -**100**. Beim geschlossenen Ringsystem geht durch die Koordination aufgrund der eingeschränkten Rotationsfreiheitsgrade nicht so viel Entropie verloren, wie bei  $(S_C)$ -**100**. Der Energiegewinn ist durch die Koordination des Aminsubstituenten bei  $(S_C,R_{Si})$ -**170** somit größer als der Entropieverlust. Bei  $(S_C)$ -**100** hingegen ist der Energiegewinn durch die Koordination geringer als der Entropieverlust.

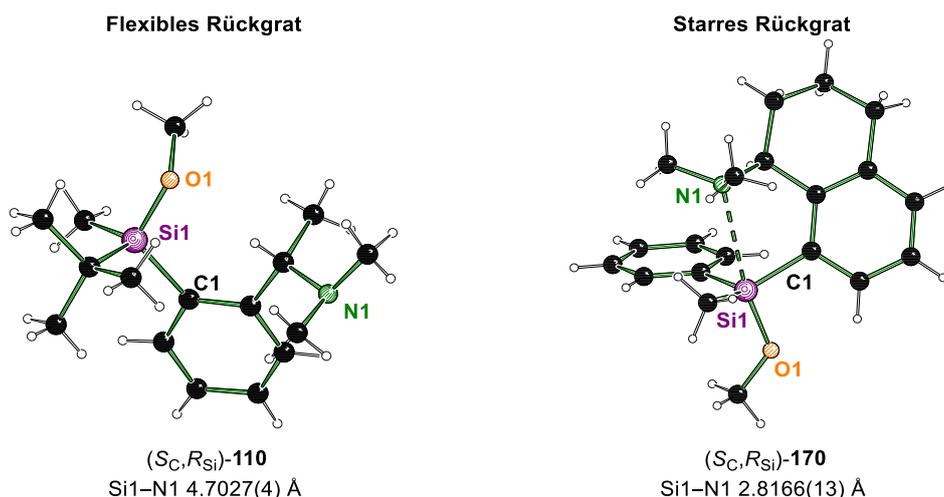
Des Weiteren wurden die NMR-Verschiebungen der beiden Dimethoxysilane  $(S_C)$ -**167** und  $(S_C)$ -**169** basierend auf dem chiralen THNA-Rückgrat im Vergleich zu den Aminomethyl-(phenyl)-Derivaten  $(S_C)$ -**89** und  $(S_C)$ -**93** genauer betrachtet, da sie aufgrund einer weiteren elektronegativen Gruppe ebenfalls pentakoordinierte Verbindungen ausbilden sollten (siehe Abbildung 4.83). Diese wurden mit einem literaturbekannten Dimethoxysilan **173** von CORRIU und Mitarbeitern verglichen.<sup>[159]</sup>



**Abbildung 4.83:** <sup>29</sup>Si-NMR Verschiebung der Dimethoxysilane und Aufspaltungen der NMe<sub>2</sub>-Signale.<sup>[159]</sup>

Die chemische Verschiebung der NMe<sub>2</sub>-Gruppe im <sup>1</sup>H-NMR zeigt für das Methyl-dimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**167** ein verbreitertes Signal. Das spricht dafür, dass ein Gleichgewicht zwischen der tetra- und pentakoordinierten Spezies in Lösung bei 25 °C vorliegt. Für das Phenyl-dimethoxysilan (*S<sub>C</sub>*)-**169** kann keine Aussage getroffen werden, da das NMe<sub>2</sub>-Signal durch CH<sub>2</sub>-Protonen überlagert wird. Für die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung zeigt sich bei beiden Verbindungen Dimethoxysilane (*S<sub>C</sub>*)-**167** und (*S<sub>C</sub>*)-**169** im Vergleich zu den Aminomethyl-(phenyl)-Derivaten (*S<sub>C</sub>*)-**89** und (*S<sub>C</sub>*)-**93** eine Verschiebung ins Hochfeld, was ebenfalls für das Vorliegen einer pentakoordinierten Spezies spricht. Auch ein Vergleich mit der literaturbekannten Verbindung Phenyl-dimethoxysilan **173** zeigt, dass die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung von (*S<sub>C</sub>*)-**169** in einem ähnlichen Bereich liegt.<sup>[159]</sup> Ebenfalls konnte für Verbindung (*S<sub>C</sub>*)-**167** und (*S<sub>C</sub>*)-**169** im <sup>13</sup>C-NMR eine Signalverbreiterung für die NMe<sub>2</sub>-Gruppe beobachtet werden, was für eine eingeschränkte Rotation der Methylgruppen am Stickstoff spricht.

Auch hier wird aufgrund der Starrheit des Naphthalinsubstituenten angenommen, dass beim geschlossenen Ringsystem durch die Koordination aufgrund der eingeschränkten Rotationsfreiheitsgrade nicht so viel Entropie verloren geht, wodurch eine pentakoordinierte Verbindung vorliegt (siehe Abbildung 4.84). Bei den Aminomethyl(phenyl)-Derivaten liegt eine größere Rotationsfreiheit des Rückgrats vor und wie die Molekülstruktur im Festkörper von  $(S_C, R_{Si})$ -**110** aus Kapitel 4.2.2.5 und Abbildung 4.84 zeigt, findet auch im Festkörper keine Koordination des Aminrückgrats in Richtung des Siliciumzentrums statt.



**Abbildung 4.84:** Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von  $(S_C, R_{Si})$ -**110** und  $(S_C, R_{Si})$ -**170**.

Die Kristallisation der Silane basierend auf dem Naphthylderivat als Halogenbrücken-Addukte konnte nicht beobachtet werden. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass die Koordination des Siliciums gegenüber der Wechselwirkung mit der Halogenverbindung bevorzugt ist.

*Es wird die Bildung eines pentakoordinierten Silans im Festkörper beobachtet. Die chemischen Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR deuten darauf hin, dass die Silane basierend auf dem Naphthylderivat auch in Lösung als pentakoordinierte Spezies vorliegen.*

*Dieses System bietet Potential den Einfluss der Koordination des Aminsubstituenten an das Silicium auf die Bildung von Si-stereogenen Silanen und den stereochemischen Verlauf der Transformation der verbliebene Methoxygruppe genauer zu untersuchen.*

*Die Beobachtung, dass pentakoordinierte Spezies vorliegen, stützt die Annahme, dass aufgrund der starren Geometrie des Aminrückgrats definiertere Mechanismen beobachtet werden können.*

---

#### 4.5.6 Zwischenfazit

Die wichtigsten Erkenntnisse dieses Kapitels sind im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst:

- *Es konnte die Molekülstruktur im Festkörper für das in peri-Position lithiierte Amin rac-166 einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.*
- *Quantenchemischen Berechnungen zeigten, dass der Übergangszustand der peri-Lithiierung energetisch günstiger ist, als die Deprotonierung der Benzylposition.*
- *In Diethylether bei tiefen Temperaturen und mit *t*-Butyllithium als Lithierungsreagenz wurde die beste Positionselektivität für die Lithierung desamins 67 in peri-Position beobachtet.*
- *Es wurde bei der wechselseitigen komplementären Synthese eine Stereodivergenz beobachtet. Es konnte somit experimentell eine kinetisch kontrollierte Reaktionsführung belegt werden.*
- *Durch die Desymmetrisierung von Methylmethoxysilan (S<sub>C</sub>)-167 mit Phenyllithium konnte ein sehr gutes Diastereomerenverhältnis von 98:2 erhalten werden.*
- *Durch Kristallisation des Si-stereogenen Silans 170 konnte die Molekülstruktur im Festkörper erhalten und die absolute Konfiguration (R<sub>Si</sub>) aufgeklärt werden.*
- *Es wurde das dritte System beobachtet, bei welchem mit einem Aminosubstituenten und der Reaktion von Methoxysilanen mit Lithiumalkylen die diastereoselektive Synthese unter Substitution der analogen Methoxygruppe verläuft.*
- *Es wurde die Bildung pentakoordinierter Silane im Festkörper und Lösung beobachtet.*
- *Dieses System bietet Potential, den Einfluss der Koordination des Aminosubstituenten an das Silicium auf die Bildung von Si-stereogenen Silanen sowie den stereochemischen Verlauf der Transformation der übrigen Methoxygruppe genauer zu untersuchen.*

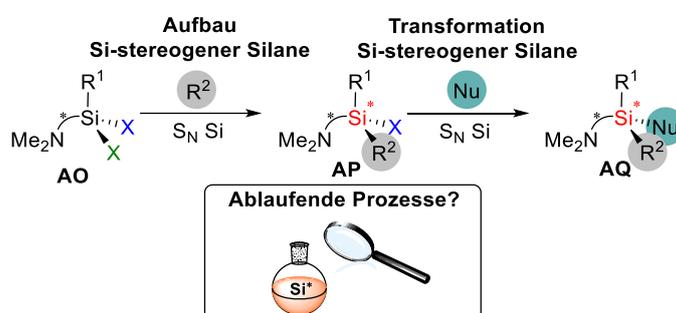
**Tabelle 4.38:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von *rac*-**166** und (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-**170**.

<b>Verbindung</b>	<i>rac</i> - <b>166</b> (B2575)	( <i>S<sub>C</sub></i> , <i>R<sub>Si</sub></i> )- <b>170</b> (B2609)
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> LiNO	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NOSi
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	255.32	325.51
Temperatur [K]	100.0	100.0
Kristallsystem	Triklin	Monoklim
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2
<i>a</i> [Å]	8.692(3)	16.304(4)
<i>b</i> [Å]	10.112(2)	8.3922(17)
<i>c</i> [Å]	10.128(4)	13.965(6)
$\alpha$ [°]	69.298(15)	90
$\beta$ [°]	78.893(16)	104.243(12)
$\gamma$ [°]	69.237(11)	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	776.3(4)	1852.1(10)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.092	1.167
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.066	0.132
<i>F</i> (000)	280.0	704.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.278 × 0.21 × 0.207	0.95 × 0.36 × 0.11
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.532 bis 57.41	5.292 bis 80.536
	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29
Index-Breite	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	14572	84994
Unabhängige Reflexe	4028 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0379, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0347]	11575 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0492, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0326]
Daten/Restraints/Parameter	4028/0/176	11575/1/316
Goodness-of-fit von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.053	1.038
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0554, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1405	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0429, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1004
Endgültige <i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0698, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1541	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0569, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1098
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.49/-0.22	0.40/-0.19
Flack-Parameter	-	-0.04(3)

## 5 Zusammenfassung

Chirale Organosiliciumverbindungen sind im Gegensatz zu den Kohlenstoffanaloga in der Natur nicht vorhanden, können aber über verschiedene Synthesewege zugänglich gemacht werden. Vor über 100 Jahren wurde die erste Si-stereogene Verbindung synthetisiert und mittlerweile besitzen chirale Organosilane ein großes Anwendungspotential als Sila-Pharmaka, siliciumhaltige Materialien oder als Auxiliare in der organischen Synthesechemie. Dennoch ist die Erzeugung funktionalisierter Silane für nachfolgende Transformationen in hochgradig stereoselektiver Weise aus synthetischer Sicht immer noch eine große Herausforderung.

Innerhalb dieser Arbeit sollten über **substratinduzierte diastereoselektive Synthesen** Organosilane mit möglichst **hohen Diastereomerenüberschüssen** erzeugt werden. Nach Synthese und konfigurerer Aufklärung der Si-stereogenen Silane sollte in direktem Anschluss die intensive Untersuchung des **stereochemischen Verlaufs** der Substitution der **verbliebenen funktionellen Gruppen** stattfinden (siehe Schema 5.1).



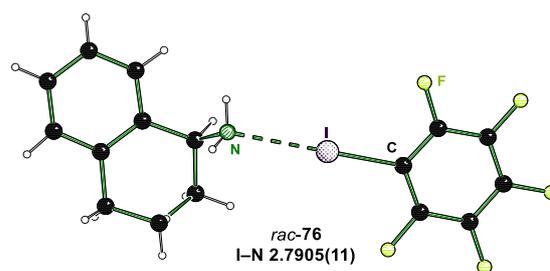
**Schema 5.1:** Untersuchung der ablaufenden Prozesse der nucleophilen Substitution am Silicium beim Aufbau und der Transformation Si-stereogener Verbindungen.

Die Bestimmung der **absoluten Konfigurationen** der stereogenen Siliciumzentren sollten über die **Co-Kristallisation** mit der **Halogenbrücken-Methode** als nicht-kovalente Derivatisierung durchgeführt werden. Anschließende **quantenchemische Berechnungen** des Mechanismus unterstützen die **Prognose** des stereochemischen Verlaufs von Synthesen vor deren Durchführung.

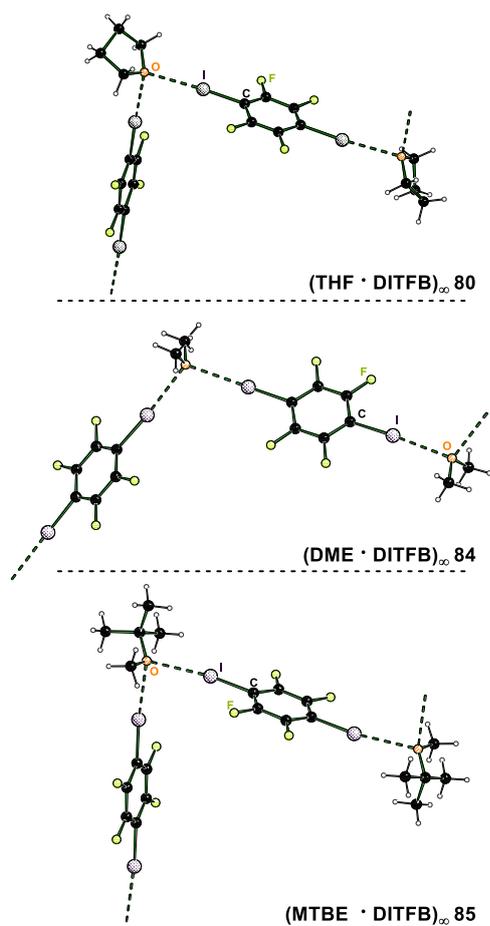
## 5.1 Halogenbrücken-Methode

Innerhalb dieser Arbeit konnte die Co-Kristallisation von chiralen Molekülen mit perfluorierten Halogenverbindungen als sogenannte **Halogenbrücken-Methode** etabliert werden. Das Prinzip der Halogenbrücken-Methode ist die **Kristallisation** von **Stereoisomeren** in Gegenwart einer Halogenverbindung. Dies soll Einkristalle liefern, welche **einkristallröntgenstrukturanalytisch** vermessen werden können und anschließend die **absolute Konfiguration** liefern. Aufgrund der **nicht-kovalenten Wechselwirkungen** können die vermessenen Einkristalle anschließend einfach wieder in Lösung gebracht werden. Dadurch kann eine **einfache Rückbestimmung** durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfolgen. Der große Vorteil dieser Methode ist einerseits, dass bei der Kristallisation **reaktive Gruppen** (wie z.B. Si-OMe, Si-H) **toleriert** werden, welche möglicherweise bei Standard-Derivatisierungsmethoden, wie z.B. der Quaternisierung von Stickstoffzentren, nicht erhalten bleiben würden. Der zweite Vorteil ist, dass durch Lösen der Kristalle wieder beide Ausgangskomponenten vorliegen und voneinander getrennt werden können. Zusätzlich ist, wie oben beschrieben, eine einfache Rückbestimmung von Diastereomeren im NMR möglich. Der dritte Vorteil bei der Verwendung der Halogenbrücken-Methode ist, dass aufgrund der hohen Elektronendichte der schweren Atome (wie z.B. Iod), vorausgesetzt die Kristalle weisen die entsprechende Güte auf, **Datensätze mit sehr guter Qualität** erhalten werden können, welche für Elektronendichte-Verfeinerungen mit dem *Multipole Model* (MM) geeignet sind. Neben der Aufklärung der absoluten Konfiguration von chiralen Verbindungen ist die Halogenbrücken-Methode auch zur **Strukturaufklärung** achiraler Verbindungen geeignet. Innerhalb dieser Arbeit konnten **12 Si-stereogene Organosilane** mithilfe der **Halogenbrücken-Methode** auskristallisiert und vermessen werden. Für **9** dieser Verbindungen konnte die **absolute Konfiguration** bestimmt werden. Für weitere **17 Verbindungen** konnten

Strukturaufklärungen im Festkörper erfolgen, davon sind **7 Festkörperstrukturen Si-prostereogener Silane**, **3 Festkörperstrukturen** seltener Halogenbrücken zwischen perfluorierten Iodbenzolderivaten und **primären Aminen** und **5 Festkörperstrukturen** beinhalte einen **I-O-Wechselwirkung**. Eine der drei Festkörperstrukturen mit **primären**



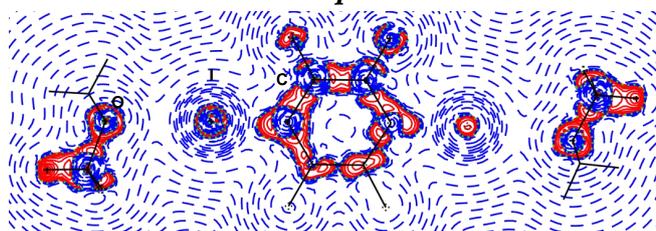
**Abbildung 5.1:** Kürzeste bekannte Halogenbrücke zwischen perfluorierten Iodbenzolderivaten und primären Aminen.



**Abbildung 5.2:** Dreizentrische Halogenbrücken basierend auf bifurkierten (gegelbten) Sauerstoff-Akzeptoratomen.

**Aminen** bildet die **kürzeste bekannte I-N-Wechselwirkung** zwischen perfluorierten Iodbenzolderivaten und primären Aminen aus (siehe Abbildung 5.1). Durch einen Zufallsfund konnten zwei Halogenbrücken zwischen 1,4-Diiodtetrafluorbenzol und Tetrahydrofuran erhalten werden. Es konnte ein molekulares lineares Addukt in einem 2:1-Aggregat erhalten werden und ein Koordinationspolymer, welches sich aus alternierenden Molekülen Tetrahydrofuran und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol aufbaut. Das Besondere ist, dass die 1:1-Aggregate aus **dreizentrischen Halogenbrücken** basierend auf **bidentaten Sauerstoff-Akzeptoratomen** aufgebaut werden (siehe Abbildung 5.2). Es konnten ebenfalls analoge Struktur motive für das 2:1- und 1:1-Aggregat mit Dimethylether gebildet werden. Für Methyltertbutylether wurde lediglich das 1:1-Aggregat erhalten. Für alle sauerstoffbasierten Halogenbrücken wurde eine deutlich geringere Verlängerung der kovalenten C-I-Bindung (im Bereich von ca. 0–2 pm) beobachtet. Dies könnte daran liegen, dass der **elektrostatische Anteil** bei der Bildung von Halogenbrücken mit Sauerstoff-Akzeptoren höher ist. Es konnten qualitativ hochwertige Datensätze aufgenommen werden, welche für **Elektronendichtestudien** über **Multipole Model** nutzbar sind. Erste Auswertungen des LAPLACE-Operators  $\nabla^2$  der Elektronendichte zeigen für das polymere 1:1-Aggregat von Dimethylether mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol, dass vermutlich eine Wechselwirkung vorliegt, welche eher elektrostischer Natur ist (siehe Abbildung 5.3).

**Aminen** bildet die **kürzeste bekannte I-N-Wechselwirkung** zwischen perfluorierten Iodbenzolderivaten und primären Aminen aus (siehe Abbildung 5.1). Durch einen Zufallsfund konnten zwei Halogenbrücken zwischen 1,4-Diiodtetrafluorbenzol und Tetrahydrofuran erhalten werden. Es konnte ein molekulares lineares Addukt in einem 2:1-Aggregat erhalten werden und ein Koordinationspolymer, welches sich aus alternierenden Molekülen Tetrahydrofuran und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol aufbaut. Das Besondere ist, dass die 1:1-Aggregate aus **dreizentrischen Halogenbrücken** basierend auf **bidentaten Sauerstoff-Akzeptoratomen** aufgebaut werden (siehe Abbildung 5.2). Es konnten ebenfalls analoge Struktur motive für das 2:1- und 1:1-Aggregat mit Dimethylether gebildet werden. Für Methyltertbutylether wurde lediglich das 1:1-Aggregat erhalten. Für alle sauerstoffbasierten Halogenbrücken wurde eine deutlich geringere Verlängerung der kovalenten C-I-Bindung (im Bereich von ca. 0–2 pm) beobachtet. Dies



**Abbildung 5.3:** Darstellung des LAPLACE-Operators  $\nabla^2$  der Elektronendichte für das Halogenbrücken-Addukt (DME·1,4-DITFB) $_{\infty}$  **84**. Der rote Bereich bildet negative Werte ab, während der positive Werte durch blaue Bereiche dargestellt werden.

## 5.2 Diastereoselektive Synthese von Monomethoxysilanen

Nach einer bekannten Syntheseroute aus der eigenen Arbeitsgruppe konnten die **Si-prostereogenen Dimethoxysilane** basierend auf dem chiralen Rückgrat ( $S_C$ )-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**) in **guten Ausbeuten** (bis 82%) synthetisiert werden. Mithilfe der Halogenbrücken-Methode konnten **5 Festkörperstrukturen** für die synthetisierten Dimethoxysilane erhalten und diskutiert werden. Auch hier konnte ein **qualitativ hochwertiger Datensatz** aufgenommen werden, welcher für die Auswertung der Elektronendichte mithilfe des *Multipole Model* nutzbar wäre. Innerhalb der erhaltenen Festkörperstrukturen wurden **verschiedene Wechselwirkungsarten** identifiziert (siehe Abbildung 5.4).

Am häufigsten wurden Wechselwirkungen zwischen **Iod und Stickstoff** beobachtet. Ebenfalls wurden **Iod-Sauerstoff-Wechselwirkung** und die **Interaktion** eines  $\pi$ -Systems mit einem **Iodat** gezeigt. Es konnte die **erste Si-OMe-Interaktion** mit einem Iodat verzeichnet werden.

Über **substratinduzierte diastereoselektive Synthesen** konnten durch nucleophile Substitution von Dimethoxysilanen mit Lithiumalkylen **Si-stereogene Monomethoxysilane** mit **guten bis exzellenten Diastereomerenverhältnissen** (bis > 99:1) synthetisiert werden (siehe Schema 5.2). Es wird bei allen wechselseitig komplementären Synthesen eine **Stereodivergenz** beobachtet, wodurch experimentell eine **kinetisch kontrollierte Reaktionsführung** belegt werden kann. Mithilfe der **Halogenbrücken-Methode** konnte erfolgreich die **absolute Konfiguration** zweier Sys-

Synthese von Si-prostereogene Dimethoxysilane

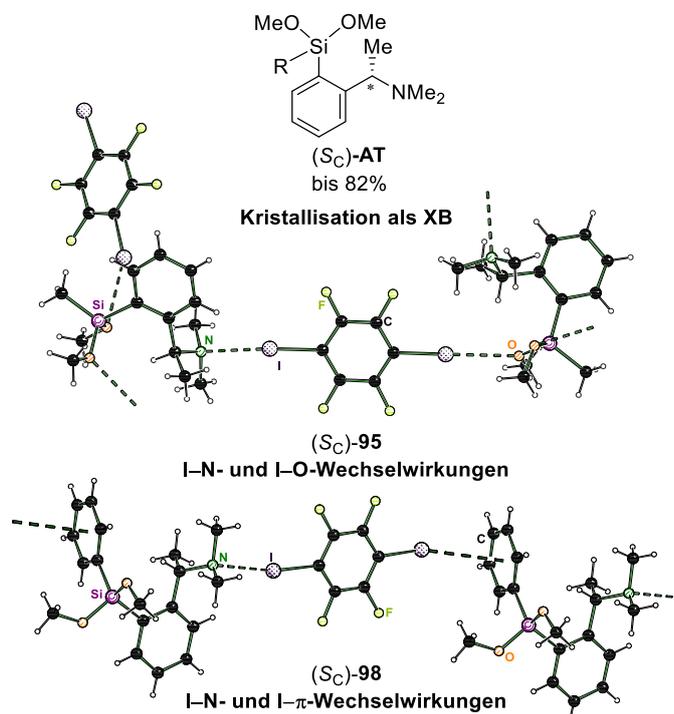
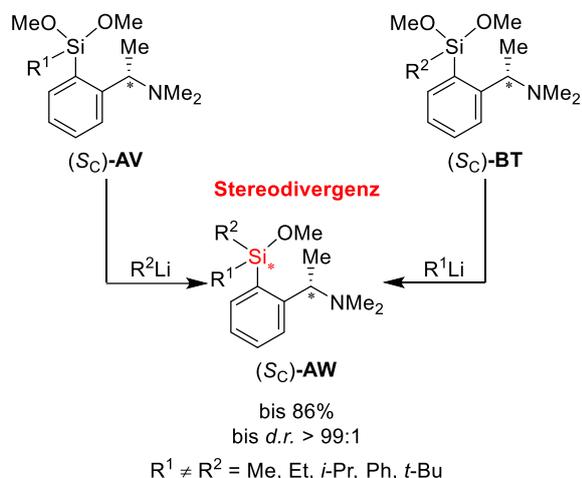
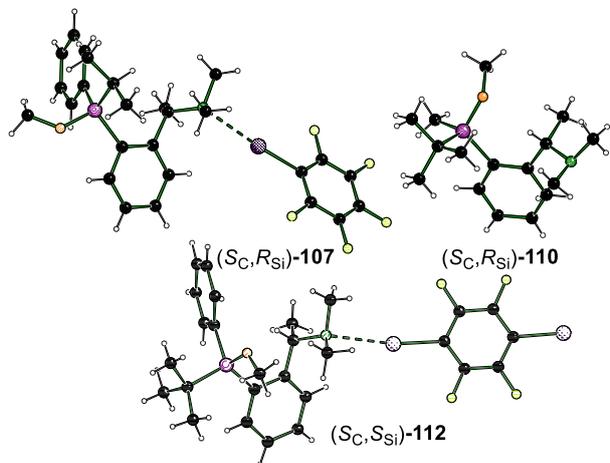


Abbildung 5.4: Synthese und Kristallisation von Si-prostereogenen Dimethoxysilanen und verschiedene Wechselwirkungen der XB-Festkörperstrukturen.



Schema 5.2: Erzeugung von Si-stereogenen Monomethoxysilanen über substratinduzierte diastereoselektive Synthesen.

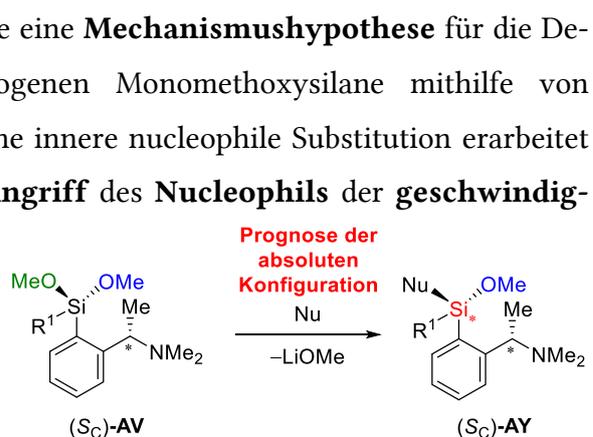
teme aufgeklärt werden, ein drittes System kristallisierte ohne Halogenverbindung aus (siehe Abbildung 5.5). Es wurden **ideale Bedingungen** herausgearbeitet, unter denen die **besten Stereo- und Chemoselektivitäten** basierend auf dem chiralen Rückgrat ( $S_C$ )-66 erhalten werden können. Es zeigt sich, dass **sterisch anspruchsvolle Lithiumalkyle** zu **hohen Diastereomerenverhältnissen** führen. Des Weiteren wird beobachtet, dass das **Nucleophil** einen deutlich **stärkeren positiven Effekt** auf die Chemo- und Stereoselektivität hat, als der Substituent. Zuletzt wird die beste Chemoselektivität bei **tiefen Temperaturen** und in **unpolaren Lösungsmitteln** erzielt. Experimentelle Befunde zeigen die **Bildung eines Präsubstitutionskomplexes** durch Vorkoordination und dass dieser den stereochemischen Verlauf der



**Abbildung 5.5:** Aufklärung der absoluten Konfiguration für drei Si-stereogene Methoxysilane.

nucleophilen Substitution beeinflusst. Es konnte eine **Mechanismushypothese** für die Desymmetrisierung und Bildung der Si-stereogenen Monomethoxysilane mithilfe von **quantenchemischen Berechnungen** über eine innere nucleophile Substitution erarbeitet werden. Die Berechnungen zeigen, dass der **Angriff des Nucleophils** der **geschwindigkeitsbestimmende Schritt** ist und eine **energetische Bevorzugung** des Diastereomers vorliegt, welches zu der experimentell beobachteten Konfiguration führt. Mithilfe der erhaltenen absoluten Konfigurationen kann beobachtet werden, dass immer die **räumlich identische Methoxygruppe** (hier in grün dargestellt) am Silicium **abgespalten** wird (siehe Schema 5.3). Somit kann im Vorfeld der Synthese von Monomethoxysilanen für dieses System eine **Prognose der gebildeten absoluten Konfiguration** erfolgen und gezielt die gewünscht Konfiguration am Silicium eingestellt werden).

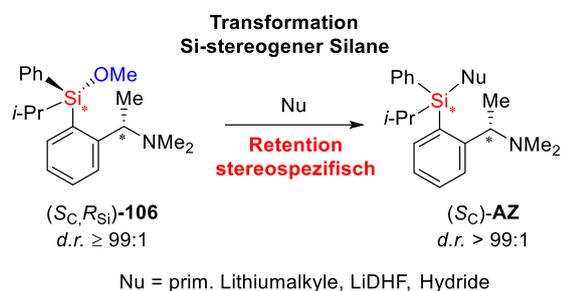
stereomerenverhältnissen führen. Des Weiteren wird beobachtet, dass das **Nucleophil** einen deutlich **stärkeren positiven Effekt** auf die Chemo- und Stereoselektivität hat, als der Substituent. Zuletzt wird die beste Chemoselektivität bei **tiefen Temperaturen** und in **unpolaren Lösungsmitteln** erzielt. Experimentelle Befunde zeigen die **Bildung eines Präsubstitutionskomplexes** durch Vorkoordination und dass dieser den stereochemischen Verlauf der



**Schema 5.3:** Erzeugung von Si-stereogenen Monomethoxysilanen über substratinduzierte diastereoselektive Synthese.

### 5.3 Transformationsstudien an Si-stereogenen Monomethoxysilanen

Nach erfolgreicher Synthese der Si-stereogenen Monomethoxysilane wurde in einem weiteren Schritt die **Transformation** der verbliebenen Methoxygruppe über eine nucleophile Sub-



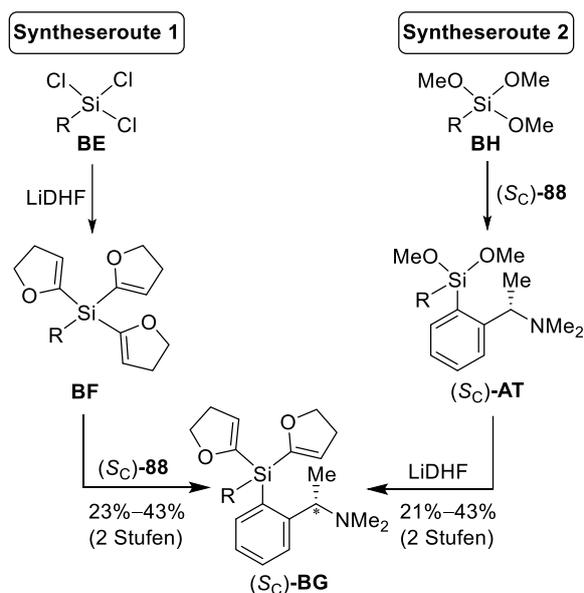
**Schema 5.4:** Stereospezifische Transformation von Si-stereogenen Monomethoxysilanen über eine innere nucleophile Substitution.

für **alle Transformationen** aufgeklärt werden. Eine Substitution mit sekundären und tertiären Lithiumalkylen läuft nicht ab, stattdessen kommt es zur Deprotonierung der zweiten *ortho*-Position bzw. zur Bildung eines Additions-Nebenproduktes. Der genaue Mechanismus zur Nebenproduktbildung konnte nicht geklärt werden. Jedoch konnte eine **Mechanismushypothese** für die Substitution der verbliebenen Methoxygruppe mithilfe von **quantenchemischen Berechnungen** über den Mechanismus einer **inneren nucleophilen Substitution** erarbeitet werden.

substitution mit verschiedenen **Nucleophilen** untersucht. Die nucleophile Substitution der Monomethoxysilane verläuft **stereospezifisch** unter **Retention** der Konfiguration am Silicium für **primäre Lithiumalkyle, heterozyklische Lithiumalkyle** und **Hydride** ab (siehe Schema 5.4). Mithilfe der **Halogenbrücken-Methode** konnte erfolgreich die **absolute Konfiguration**

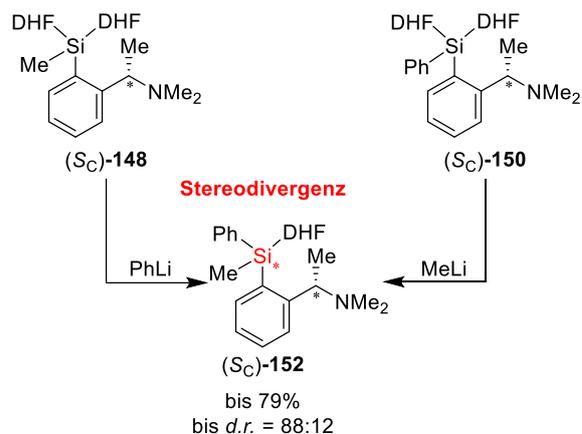
### 5.4 Diastereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuranyl)silanen

Methoxysilane sind in variabler Form kommerziell erhältlich, wohingegen Dihydrofuranylsilane in der gewünschten Form zunächst synthetisiert werden müssen. Es konnten daher **zwei Syntheserouten** gezeigt werden, über welche die Si-prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)silane synthetisiert werden können (siehe Schema 5.5). Die **Festkörperstruktur** von **Phenyltris(dihydrofuranyl)silan** konnte bereits **veröffentlicht** werden. Mithilfe der **Halogenbrücken-Methode** konnten zwei **Si-prostereogene Bis(dihydrofuranyl)silane**

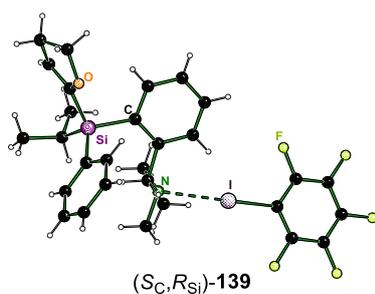


**Schema 5.5:** Zwei Syntheserouten zur Bildung von Si-prostereogenen Bis(dihydrofuranyl)silanen.

erfolgreich strukturell aufgeklärt werden. Um präparative Folgechemie ausgehend von den Bis(dihydrofuranyl)silanen zu betreiben, müssten die Synthesen der Bis(dihydrofuranyl)silane zur Steigerung der Ausbeuten jedoch noch weiter optimiert werden. Dennoch waren die erhaltenen Mengen ausreichend, um die gewünschten Einblicke zu gewähren. In Analogie zu den Methoxysilanen sollte ein **reagenz-induzierter** und **substratinduzierter Weg** der **diastereoselektiven Synthese** von **Si-stereogenen Dihydrofuranylsilanen** untersucht werden (siehe Schema 5.6). Über den reagenzinduzierten Weg wurde eine minimale stereochemische Induktion verzeichnet. Bei der wechselseitigen substratinduzierten Synthese



**Schema 5.6:** Erzeugung von Si-stereogenen Mono(dihydrofuranyl)silanen über die substratinduzierte diastereoselektive Synthese.

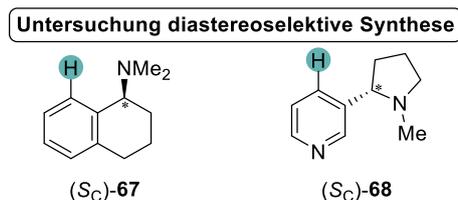


**Abbildung 5.6:** Aufklärung der absoluten Konfiguration eines Si-stereogenen DHF-Silans.

wird eine **Stereodivergenz** beobachtet, analog zu den Methoxysilanen. Für eines der Si-stereogenen Dihydrofuranylsilane gelang die **Zuordnung des Haupt- und Mindermengendiastereomers** durch die bereits **bekanntesten absoluten Konfigurationen** aus dem Transformationskapitel (siehe Abbildung 5.6). Die Analogie in der absoluten Konfiguration der Hauptdiastereomere zwischen den Methoxy- und DHF-Silanen spricht dafür, dass der **Mechanismus der nucleophilen Substitution** der **Methoxy- und Dihydrofuranylsilane** sehr **ähnlich** abläuft. Es konnte über eine diastereoselektive Synthese von Mono(dihydrofuranyl)silanen das bis jetzt **beste Diastereomerenverhältnis** für **Si-stereogene Dihydrofuranylsilane** mit einem Verhältnis von **88:12** erhalten werden.

## 5.5 Stereoselektive Synthese basierend auf weiteren sterisch anspruchsvollen chiralen Aminrückgraten

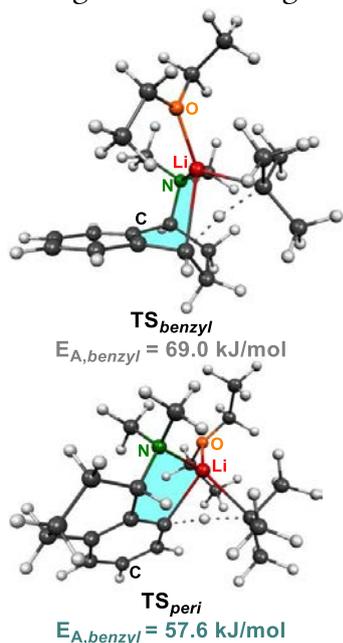
Es wurde bereits intensiv die diastereoselektive Synthese für eine Reihe an Monomethoxysilanen basierend auf dem chiralen Rückgrat ( $S_C$ )-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**) untersucht. Für dieses System konnten sehr gute Diastereomerenverhältnisse



**Abbildung 5.7:** Zwei weitere chirale Rückgrate.

verzeichnet werden. Darauf aufbauend wurde im Weiteren die Einsetzbarkeit zweier weiterer chiraler Rückgrate, dem Naphthylaminderivat (S<sub>C</sub>)-**67** (links) und dem (S<sub>C</sub>)-Nikotin **68** (rechts), in analogen Reaktionen betrachtet (siehe Abbildung 5.7). Dazu wurden die beiden starreren Aminrückgrate (S<sub>C</sub>)-**67** und (S<sub>C</sub>)-**68** verwendet, um zu untersuchen, ob aufgrund der geringeren Flexibilität und des höheren sterischen Anspruchs eine verbesserte Koordination und damit definiertere Mechanismen erreicht werden können. **Nikotin** (S<sub>C</sub>)-**68** konnte in Gegenwart von (Trimethylsilyl)methylolithium an der C4-Position lithiiert und mit einem Trimethoxysilan **funktionalisiert** werden. Es wurde **nicht ausschließlich** das gewünschte Produkt gebildet. Neben der Si-prostereogenen Vorstufe wurden weitere Substitutions- und Additionsnebenprodukte detektiert. Eine **Isolierung der gewünschten Produkte** mit den getesteten Reinigungsmethoden war **nicht erfolgreich**. Die Studien an diesem System wurden daher nicht weiterverfolgt.

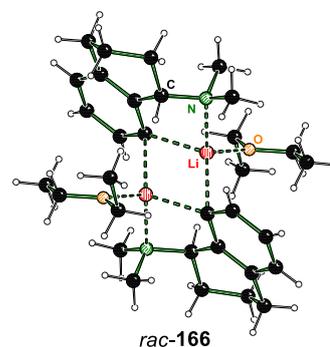
Als nächstes wurde das chirale Rückgrat Tetrahydronaphthylamin (S<sub>C</sub>)-**67** genauer betrachtet. Zuerst wurden **Studien** hinsichtlich der **regioselektiven Lithiierung** in *peri*-Position durchgeführt. Die Möglichkeit zur Lithiierung der ***peri*-Position**



**Abbildung 5.9:** Deprotonierungsbarrieren für das Naphthylaminderivat.

konnte durch die **Isolierung der racemischen lithiierten Spezies** im Festkörper gezeigt werden (siehe Abbildung 5.8). Die **quantenchemischen Berechnungen** zur Regioselektivität der Lithiierung von (S<sub>C</sub>)-THNA **67** zeigen, dass der **Übergangszustand der *peri*-Lithiierung energetisch günstiger** ist als die Deprotonierung der Benzylposition. Die Barrieren unterscheiden sich jedoch nicht sehr stark voneinander (ca. 11 kJ/mol, siehe Abbildung 5.9). Dennoch sollte eine Bevorzugung der Deprotonierung unter **kinetischer Kontrolle** möglich sein.

Es wurden die gewünschten Si-prostereogenen Dimethoxysilane mit Ausbeuten von 44–46% synthetisiert. Neben Spuren des Tetrahydronaphthylamins (S<sub>C</sub>)-**67** sind nach Kugelrohrdestillation noch zwischen 14–16% des benzylsubstituierten Produkts vorhanden. Die Si-prostereogenen Verbindungen wurden als Produktgemische für die weitere Untersuchung der Desymmetrisierung verwendet, um erste Einblicke in die Nutzbarkeit des Systems zu erhalten. Die Desymmetrisierung von Methyltrimethoxysilan mit Phenyllithium zeigte eine **Diastereo-**

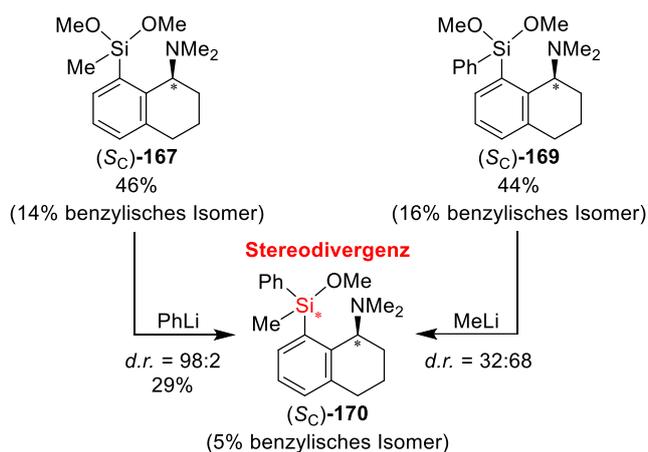


**Abbildung 5.8:** Festkörperstruktur des lithiierten racemischen Naphthylaminderivats.

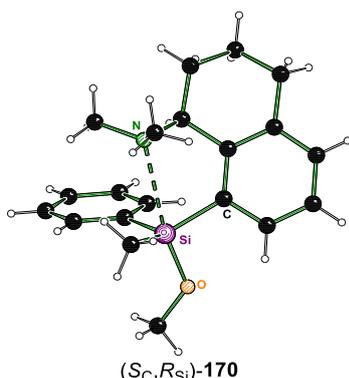
**selektivität** von 96% (siehe Schema 5.7). Anschließend konnte über die Molekülstruktur im Festkörper die **absolute Konfiguration des Siliciums** mit ( $R_{Si}$ ) erhalten werden (siehe Abbildung 5.11). Es wird außerdem die Bildung eines **pentakoordinierten Silans** im Festkörper beobachtet. Die chemischen Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR deuten darauf hin, dass die Silane basierend auf dem Naphthylderivat auch **in Lösung** als **pentako-**

**ordinierte Spezies** vorliegen. Dieses System bietet also Potential den Einfluss der Koordination des Aminsubstituenten an das Silicium auf die Bildung von Si-stereogenen Silanen und den stereochemischen Verlauf der Transformation der verbliebenen Methoxygruppe genauer zu untersuchen. Die Beobachtung, dass pentakoordinierte Spezies vorliegen, stützt die Annahme, dass aufgrund der **starrten Geometrie** des Aminrückgrats **definiertere Mechanismen** durchlaufen werden sollten. Durch die erhaltene absolute Konfiguration können Rückschlüsse auf den ablaufenden Mechanismus gezogen werden. Es wird analog zur aufgestellten Mechanismushypothese basierend auf dem Aminomethyl(phenyl)-Rück-

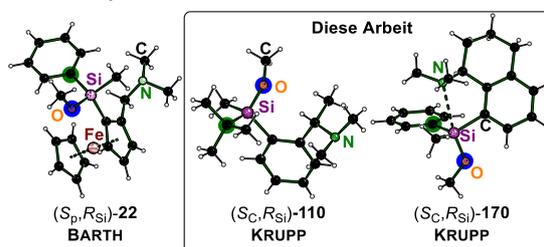
grat beobachtet, dass die **räumlich identische Methoxygruppe** (*pro-R*-Methoxygruppe) **substituiert** wird und die wechselseitigen diastereoselektiven Synthesen unter **Stereodivergenz** ablaufen. Dies stellt somit das **dritte System** dar, bei welchem die **diastereoselektive Synthese** über eine Reaktion von **Methoxysilanen** mit **Lithiumalkylen** unter Einfluss eines **Aminsubstituenten** unter **Stereodivergenz** verläuft (siehe Abbildung 5.10). Dies lässt somit die Annahme zu, dass es sich bei der Kombination dieser Funktionalitäten in einem passenden räumlichen Abstand um eine robuste Methode handelt, gezielt den  $S_{Ni}$ -Mechanismus unter Vermeidung stabiler pentavalenter Intermediate für die stereoselektive Synthese zu nutzen.



**Schema 5.7:** Erzeugung von Si-stereogenen Monomethoxysilanen über substratinduzierte diastereoselektive Synthesen.



**Abbildung 5.11:** Festkörperstruktur des pentakoordinierten Monomethoxysilans



**Abbildung 5.10:** Festkörperstrukturen von Monomethoxysilanen, welche innerhalb der Arbeitsgruppe erhalten werden konnten.

---

**Zentralen Erkenntnisse dieser Arbeit:**

1. Die Halogenbrücken-Methode eignet sich zur Aufklärung der absoluten Konfiguration stereogener Verbindungen, vorausgesetzt die zu analysierende Verbindung besitzt einen nucleophilen Bereich. Die nicht kovalente Wechselwirkung ermöglicht eine einfache Rückbestimmung über NMR-Spektroskopie und weitere analytische Methoden.
2. Für das hier intensiv untersuchte System können Dimethoxysilane mit Lithiumalkylen umgesetzt werden, um gezielt die absoluten Konfigurationen am Silicium einzustellen und dabei hohe Chemo- und Stereoselektivitäten zu erzielen.
3. Die Substitution von Lithiumalkylen und Hydriden an Monomethoxysilanen verläuft stereospezifisch unter Retention der Konfiguration am Silicium.
4. Diese Arbeit konnte ein allgemeines Muster für den stereochemischen Verlauf der Desymmetrisierung von Dimethoxysilane mit Lithiumalkyle basierend auf aminhaltigen Substituenten zeigen.

**Ausblicke dieser Arbeit:**

1. Untersuchung der Sauerstoff-Iod-Wechselwirkung über Elektronendichtebestimmungen mithilfe des *Multipole Models*.
2. Verwendung der Halogenbrücken-Methode zur Aufreinigung von Verbindungen oder Anreicherung von Stereoisomeren durch Kristallisation.
3. Eignung der synthetisierten stereogenen Siliciumverbindungen in verschiedenen Anwendungsbereichen, z.B. Oberflächenmodifizierungen, Si-H in der Katalyse, chirale Wirkstoffe auf Basis von Silicium.
4. Erhalt tieferer Einblicke in die Prozesse der BERRY-Pseudorotationen durch die Untersuchung der pentakoordinierten Siliciumverbindungen im Festkörper und in Lösung.

---

## 6 Experimentelles

### 6.1 Arbeits- und Messtechniken

#### 6.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

##### 6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

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

##### 6.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen mit Metallorganyleen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Heptan, Toluol und Tetrahydrofuran wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Diethylether und Tetrahydrofuran wurden zuvor über Kaliumhydroxid gelagert. Aufgrund des hohen Wassergehalts in Tetrahydrofuran wurde dieses über eine Vordestille über Natriumdraht vorgetrocknet.

##### 6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH* und *Acros Organics*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natrium- und Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor und das verwendete Wasser war entionisiert. Das für die NMR-Spektroskopie verwendete deuterierte Lösungsmittel war ein Produkt der Firma *Eurisotop*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Alfa Aesar*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*.

##### 6.1.1.4 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Säulenmaterial des Typs Kieselgel 60 (0.035–0.070 nm) der Firma *Acros Organics* verwendet. Es wurden technische Lösungsmittel eingesetzt, welche vor Gebrauch abrotiert wurden. Die Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen ( $v : v$ )

---

bzw. Volumenprozent ( $v : v + x$  Vol-%) angegeben. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in den einzelnen Arbeitsvorschriften angegeben.

#### 6.1.1.5 Dünnschichtchromatographie

Es wurden DC-Aluminiumplatten des Typs Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ( $\lambda = 254$  nm). Die Lösungsmittelgemische des Laufmittels sind in Volumenanteilen ( $v : v$ ) bzw. Volumenprozent ( $v : v + x$  Vol-%) angegeben.

#### 6.1.1.6 Kugelrohrdestillation

Es wurde mit einer *Glass Oven B-585* Kugelrohrdestille der Firma *Büchi* gearbeitet. Die Ofentemperaturen und Drücke sind in den einzelnen Arbeitsvorschriften angegeben.

### 6.1.2 Analytische Methoden und Messtechniken

#### 6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

##### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD NanoBay (400 MHz), Bruker Avance NEO (500 MHz), Spektrometer Bruker AV Avance III HD (600 MHz), Agilent DD2 (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H,  $\delta = 7.16$  ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Die Signalzuordnungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden z.T. durch 2D-Experimente (COSY, HSQC, HMBC) unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

##### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD NanoBay (400 MHz), Bruker Avance NEO (500 MHz), Spektrometer Bruker AV Avance III HD (600 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta = 128.39$  ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H breitbandenkoppelt (<sup>1</sup>H) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden durch 2D-Experimente (COSY, HSQC, HMBC) unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektren

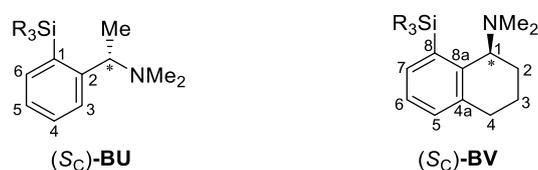
Spektrometer Bruker AV Avance III HD NanoBay (400 MHz), Bruker Avance NEO (500 MHz), Spektrometer Bruker AV Avance III HD (600 MHz). Locksubstanzen: Benzol-*d*<sub>6</sub>; externer Standard: Tetramethylsilan [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, δ = 0.0 ppm]; Messtemperatur ca. 25 °C. Alle <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulettsignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung (<sup>1</sup>H).

Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben (<sup>n</sup>J<sub>XY</sub>: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ-Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplet, q = Quartett, sept = Septett, dsept = Dublett vom Septett.

Die Kohlenstoffatome sowie Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C<sub>ipso</sub> = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position, C<sub>ortho</sub> = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C<sub>meta</sub> = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C<sub>para</sub> = Kohlenstoffatom in *para*-Position.

Die Signale der Diastereomere wurden bei den jeweiligen NMR-Experimenten entsprechend ihrer Intensität als Haupt- und Minderdiastereomere mit D<sub>maj</sub> und D<sub>min</sub> gekennzeichnet.

Zur Zuordnung der Signale der unten abgebildeten Verbindungsklassen wurde das folgende Nummerierungsschema für die Aminrückgrate verwendet:



**Abbildung 6.1:** Nummerierungsschema der verwendeten Aminrückgrate zur Zuordnung der Signale im NMR.

### 6.1.2.2 Elementaranalyse

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

---

### 6.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter CPAD-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle  $I\mu S$  Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Verwendete Programme zur Datensammlung: *APEX3 Suite* (v2018.7-2, v2019.1-0 und v2019.11-0)<sup>[161]</sup> und *APEX4 Suite* (v2021.10-0)<sup>[162]</sup> und integrierte Programme *SAINT* (Integration)<sup>[163]</sup> und *SADABS* (Absorptionskorrektur)<sup>[164]</sup> der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Festkörperstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*<sup>[165]</sup>, die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*<sup>[166]</sup>. Die Bearbeitung und Finalisierung der Festkörperstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX2-1.5*.<sup>[167]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der Atomkoordinaten sind im Anhang zu finden:  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U_{ij}$ . Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL*-Programms verwendet mit  $U_{iso}(H) = -1.2 U_{eq}(C)$  für  $CH_2$  und  $CH$  und mit  $U_{iso}(H) = -1.5 U_{eq}(C)$  für  $CH_3$ . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu finden. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$ .

Für die Selektion Wasser- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle wurde das *X-TEMP 2 System*<sup>[168]</sup> in Kombination mit einem *SMZ1270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH* verwendet. Mit Hilfe eines inerten Öls (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) wurden die Einkristalle auf einem *MicroMounts*, *MicroLoops* oder *MicroGrippers* der Firma *MiTeGen* montiert.

Die Bestimmung der absoluten Konfigurationen erfolgte anhand des absoluten Strukturparameters (FLACK-Parameter).<sup>[169]</sup>

---

Alle Wasserstoffatome der röntgenkristallographisch untersuchten Verbindungen wurden, wenn nicht im Folgenden anders angegeben, geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell (Verwendung von HFIX-Codes) verfeinert.

Folgende Protonen wurden aus der Differenzfouriersynthese (Elektronendichtekarte) bestimmt und frei verfeinert:

**76** (B2581): Alle Protonen wurden frei verfeinert, außer H8BA, H8BB, H9BA, H9BB.

**77** (B2574): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**78** (B2603): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**83** (B3001): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**84** (B3048): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**98** (B2504): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**110** (B2827): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**112** (B3115): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**108** (B2508): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**122** (B2213): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**123** (B2512): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**139** (B2289): H12, H41.

**141** (B2194): H1, H2A.

**147** (B1807): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

**151** (B1904): H12, H16, H37, H41.

**156** (B2268): H12, H16, H39, H43.

**170** (B2609): Alle Protonen wurden frei verfeinert.

#### 6.1.2.4 Massenspektrometrie (GC/EI-MS-Kopplung)

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

---

### 6.1.2.5 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian* Version *G16*, *Revision C.01* durchgeführt, und die Molekülkoordination zuvor mittels *Gaussview* erstellt.<sup>[170]</sup>

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (ZPE) umgerechnet und in kJ/mol angegeben. Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen, bei Übergangszuständen lag genau eine imaginäre Frequenz vor.

Die quantenchemischen Berechnungen wurden unter Verwendung der Basissätze 6-31+G(d) und 6-31+G(d,p)<sup>[171]</sup> und dem Funktional M062X<sup>[172]</sup> durchgeführt.

Aus Übersichtsgründen erfolgte die Visualisierung der meisten energieoptimierten Strukturen in Form von LEWIS-Formeln. Zur Erfassung der dreidimensionalen Anordnung wurde das Programm *Molekel V. 4.2* verwendet.<sup>[173]</sup>

#### Farblegende für Molekeldarstellungen

 Wasserstoff (0.7/0.7/0.7)	 Lithium (1.0/0.0/0.0)
 Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25)	 Stickstoff (0.0/0.5/0.0)
 Sauerstoff (1.0/0.5/0.0)	

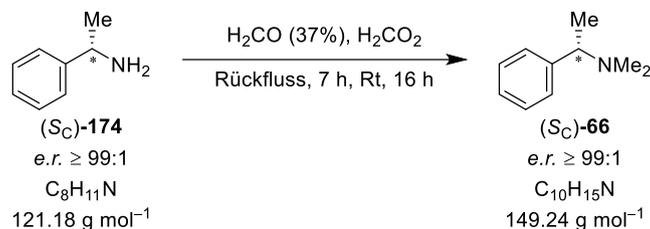
Die RGB-Farbanteile sind in Klammern hinter dem entsprechenden Element angegeben.

## 6.2 Synthesen

### 6.2.1 Methylierung von Aminen über ESCHWEILER-CLARKE

#### 6.2.1.1 Synthese von (S<sub>C</sub>)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (66)

AK064



Es wurde Ameisensäure (100 mL) vorgelegt und bei 0 °C (S<sub>C</sub>)-1-Phenylethan-1-amin (**174**, 29.1 g, 240 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegotropft. Anschließend wurde bei 0 °C Formaldehyd (37%, 100 mL) hinzugefügt und die Reaktionslösung für 7 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Lösung bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Bei 0 °C wurde die Lösung portionsweise mit KOH bis zu pH = 13 versetzt. Daraufhin wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand durch Destillation (Kopftemperatur: 42 °C, Ölbad: 80 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) aufgereinigt und das Produkt (S<sub>C</sub>)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 29.1 g, 195 mmol, 81%) als farblose Lösung erhalten.

**Ausbeute:** 81%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.72 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), 2.08 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.07 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.72 Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>), 7.08–7.12 (m, 1H; CH<sub>para</sub>), 7.18–7.27 (m, 2H; CH<sub>ortho</sub>), 7.31–7.34 (m, 2H; CH<sub>meta</sub>) ppm.

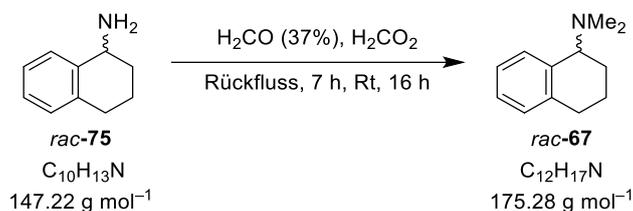
**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 21.1 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 43.7 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 66.6 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 127.4 (1C; C<sub>para</sub>), 128.1 (1C; C<sub>ortho</sub>), 128.9 (1C; C<sub>meta</sub>), 145.9 (1C; C<sub>ipso</sub>) ppm.

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 5.82 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 149 (8) [(M)<sup>+</sup>], 134 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 105 (15) [(M–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 77 (11) [(Ph)<sup>+</sup>], 72 (29) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 80.48%    H: 10.13%    N: 9.39%  
gemessen: C: 80.70%    H: 10.30%    N: 9.30%

### 6.2.1.2 Synthese von *rac*-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67)

AK-PS002



Es wurde Ameisensäure (33.3 mL) vorgelegt und bei 0 °C *rac*-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (**75**, 10.0 g, 67.9 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Anschließend wurde bei 0 °C Formaldehyd (37%, 33.3 mL) hinzugefügt und die Reaktionslösung für 7 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Lösung bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Bei 0 °C wurde die Lösung portionsweise mit KOH bis zu pH = 13 versetzt. Daraufhin wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand durch Destillation (Kopftemperatur: 88 °C, Ölbad: 116 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) aufgereinigt und das Produkt *rac*-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**, 8.51 g, 48.5 mmol, 71%) als farblose Lösung erhalten.

**Ausbeute:** 71%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500.04 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.39–1.50 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.60–1.67 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>), 1.70–1.77 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.17 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.50–2.56 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.57–2.66 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.66–3.68 (m, 1H; NCH), 6.98 (br. d, 1H; H<sup>5</sup>), 7.08 (br. t, 1H; H<sup>6</sup>), 7.18–7.19 (m, 1H; H<sup>7</sup>), 7.93 (br. d, 1H; H<sup>8</sup>) ppm.

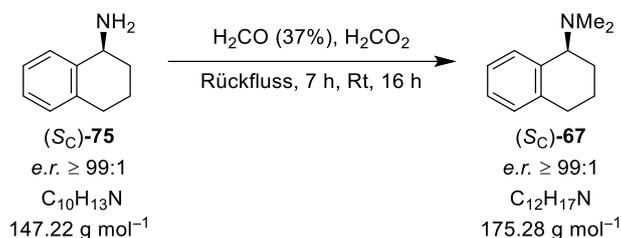
**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (175.99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 20.5 (1C; NCH–C<sup>2</sup>), 22.4 (1C; NCHCH<sub>2</sub>–C<sup>3</sup>), 30.4 (1C; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–C<sup>4</sup>), 41.1 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 63.4 (1C; N–C<sup>1</sup>), 126.5 (1C; C<sup>7</sup>), 127.0 (1C; C<sup>6</sup>), 129.1 (1C; C<sup>8</sup>), 129.4 (1C; C<sup>5</sup>), 138.5 (1C; C<sup>4a</sup>), 139.5 (1C; C<sup>8a</sup>) ppm.

**GC/EI-MS:** *t*<sub>R</sub> = 7.98 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; *m/z* (%): 175 (15) [(M)<sup>+</sup>], 160 (3) [(M–Me)<sup>+</sup>], 146 (75) [(M–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>], 131 (85) [(M–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 130 (100) [(M–NMe<sub>2</sub>–H)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 82.23%    H: 9.78%    N: 7.99%  
gemessen: C: 81.80%    H: 9.90%    N: 7.90%

6.2.1.3 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67)

AK-PS007



Es wurde Ameisensäure (66.6 mL) vorgelegt und bei 0 °C (*S<sub>C</sub>*)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (**75**, 20.0 g, 136 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Anschließend wurde bei 0 °C Formaldehyd (37%, 66.6 mL) hinzugefügt und die Reaktionslösung für 7 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Lösung bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Bei 0 °C wurde die Lösung portionsweise mit KOH bis zu pH = 13 versetzt. Daraufhin wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (4 x 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand durch Destillation (Kopftemperatur: 88 °C, Ölbad: 120 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) aufgereinigt und das Produkt (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**, 14.8 g, 84.4 mmol, 62%) als farblose Lösung erhalten.

**Ausbeute:** 62%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (699.90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.41–1.50 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60–1.67 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>), 1.73–1.77 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.17 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.51–2.54 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.60–2.65 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.66–3.68 (m, 1H; NCH), 6.98 (br. d, 1H; H<sup>5</sup>), 7.08 (br. t, 1H; H<sup>6</sup>), 7.17–7.18 (m, 1H; H<sup>7</sup>), 7.92 (br. d, 1H; H<sup>8</sup>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (175.99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 20.6 (1C; NCH–C<sup>2</sup>), 22.4 (1C; NCHCH<sub>2</sub>–C<sup>3</sup>), 30.4 (1C; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–C<sup>4</sup>), 41.0 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 63.4 (1C; N–C<sup>1</sup>), 126.5 (1C; C<sup>7</sup>), 127.0 (1C; C<sup>6</sup>), 129.1 (1C; C<sup>8</sup>), 129.4 (1C; C<sup>5</sup>), 138.5 (1C; C<sup>4a</sup>), 139.5 (1C; C<sup>8a</sup>) ppm.

**GC/EI-MS:** *t<sub>R</sub>* = 7.98 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; *m/z* (%): 175 (15) [(M)<sup>+</sup>], 160 (3) [(M–Me)<sup>+</sup>], 146 (75) [(M–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>], 131 (85) [(M–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 130 (100) [(M–NMe<sub>2</sub>–H)<sup>+</sup>].

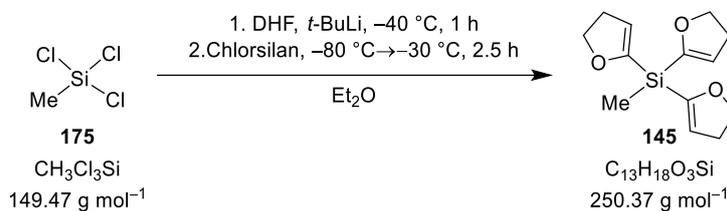
**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 82.23% H: 9.78% N: 7.99%

gemessen: C: 82.20% H: 10.10% N: 7.90%

## 6.2.2 Synthese von Tris(dihydrofuranyl)silanen

### 6.2.2.1 Synthese von Methyltris(dihydrofuranyl)silan (145)

AK044



Zu einer Lösung von 2,3-Dihydrofuran (3.80 mL, 3.52 g, 50.2 mmol, 3.0 eq.) in 100 mL trockenem Diethylether wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  *t*-Butyllithium (26.4 mL, 1.90 M in Pentan, 50.2 mmol, 3.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde Trichlormethylsilan (**175**, 1.97 mL, 2.50 g, 16.7 mmol, 1.0 eq.) bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  hinzugefügt und die Reaktionslösung wurde über 2.5 h auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Alle festen Bestandteile wurden durch inerte Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur:  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$ ) aufgereinigt und das Produkt **145** (3.92 g, 15.7 mmol, 94%) wurde als farbloses viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 94%

**$^1\text{H}$ -NMR:** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.65$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 2.26 [dt,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 9.66\text{ Hz}$ , 6H;  $\text{Si}(\text{CCHCH}_2)_3$ ], 4.06 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 9.66\text{ Hz}$ , 6H;  $\text{Si}(\text{COCH}_2)_3$ ], 5.59 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57\text{ Hz}$ , 3H;  $\text{Si}(\text{CCH})_3$ ] ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.7$  (1C;  $\text{SiCH}_3$ ), 31.4 [3C;  $\text{Si}(\text{CCHCH}_2)_3$ ], 70.9 [3C;  $\text{Si}(\text{COCH}_2)_3$ ], 115.6 [3C;  $\text{Si}(\text{CCH})_3$ ], 157.5 [3C, ( $\text{Si}(\text{CO})_3$ ] ppm.

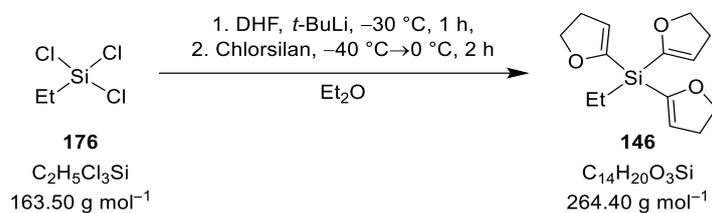
**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -36.6$  [1Si;  $\text{Si}(\text{DHF})_3$ ] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 5.24\text{ min}$  [ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1 min) –  $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  –  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5.5 min)]; m/z (%): 250 (100) [ $\text{M}^+$ ], 111 (56) [( $\text{M}-\text{DHF}-\text{Me}-(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ) $^+$ ], 97 (10) [( $\text{SiDHF}$ ) $^+$ ], 69 (7) [( $\text{DHF}$ ) $^+$ ].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 62.37% H: 7.25%  
gemessen: C: 60.20%\* H: 7.30%

6.2.2.2 Synthese von Ethyltris(dihydrofuranyl)silan (**146**)

AK054



Zu einer Lösung von 2,3-Dihydrofuran (2.77 mL, 2.57 g, 36.7 mmol, 3.0 eq.) in 50 mL trockenem Diethylether wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  *t*-Butyllithium (19.3 mL, 1.90 M in Pentan, 36.7 mmol, 3.0 eq.) langsam hinzugetropt und die Reaktionslösung wurde für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde Trichlorethylsilan (**176**, 1.62 mL, 2.00 g, 12.2 mmol, 1.0 eq.) bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  hinzugefügt und die Reaktionslösung wurde über 2 h auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur:  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) aufgereinigt und das Produkt **146** (2.38 g, 9.00 mmol, 74%) wurde als farbloses viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 74%

**$^1\text{H}$ -NMR:** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.17\text{--}1.23$  (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>), 1.28–1.35 (m, 3H; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.26 [dt,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 9.66$  Hz, 6H; Si(CCHCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 4.06 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 9.66$  Hz, 6H; Si(COCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 5.64 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57$  Hz, 3H; Si(CCH)<sub>3</sub>] ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.5$  (1C; SiCH<sub>2</sub>), 7.3 (1C; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.6 [3C; Si(CCHCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 70.2 [3C; Si(COCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 115.3 [3C; Si(CCH)<sub>3</sub>], 156.2 [3C; Si(CO)<sub>3</sub>] ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -33.5$  [1Si; Si(DHF)<sub>3</sub>] ppm.

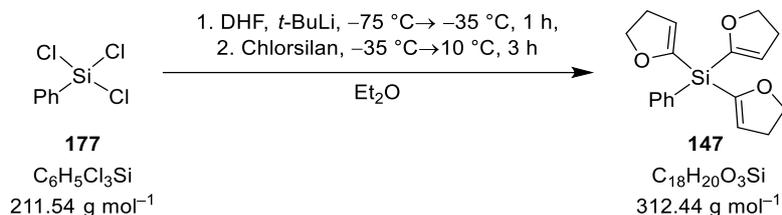
**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 5.44$  min [ $80\text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270\text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)]; m/z (%): 264 (100) [(M)<sup>+</sup>], 207 (23) [(M–Et–(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>], 97 (20) [(SiDHF)<sup>+</sup>], 69 (13) [(DHF)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 63.60% H: 7.62%

gemessen: C: 60.90%\* H: 7.40%

### 6.2.2.3 Synthese von Phenyltris(dihydrofuranyl)silan (147)

AK047



Zu einer Lösung von 2,3-Dihydrofuran (2.68 mL, 2.48 g, 35.4 mmol, 3.0 eq.) in 100 mL trockenem Diethylether wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  *t*-Butyllithium (18.6 mL, 1.90 M in Pentan, 35.4 mmol, 3.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde für 1 h bis zu einer Temperatur von  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde Trichlorphenylsilan (**177**, 1.89 mL, 2.50 g, 11.8 mmol, 1.0 eq.) bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  hinzugefügt und die Reaktionslösung wurde über 3 h auf  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Alle festen Bestandteile wurden durch inerte Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Umkristallisation in Diethylether bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gereinigt und das Produkt **147** (2.55 g, 8.16 mmol, 69%) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

**Ausbeute:** 69%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.25$  [dt,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 9.66\text{ Hz}$ , 6H; Si(CCHCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 4.07 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 9.66\text{ Hz}$ , 6H; Si(COCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 5.73 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57\text{ Hz}$ , 3H; Si(CCH)<sub>3</sub>], 7.17–7.27 (m, 3H; Ph-*H*<sub>ortho,para</sub>), 8.12–8.15 (m, 2H; Ph-*H*<sub>meta</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 31.4$  [3C; Si(CCHCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 71.1 [3C; Si(COCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 117.8 [3C; Si(CCH)<sub>3</sub>], 128.5 (2C; Ph-*C*<sub>ortho</sub>), 130.8 (1C; Ph-*C*<sub>para</sub>), 132.3 (1C; Ph-*C*<sub>ipso</sub>), 136.3 (2C; Ph-*C*<sub>meta</sub>), 156.4 [3C, (Si(CO))<sub>3</sub>] ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -41.7$  [s, 1Si; Si(DHF)<sub>3</sub>] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 6.74\text{ min}$  [ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1 min)  $-40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1} - 270\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5.5 min)];  $m/z$  (%): 312 (100) [M<sup>+</sup>], 255 (21) [(M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O)<sup>+</sup>], 105 (50) [(SiPh)<sup>+</sup>], 97 (6) [(SiDHF)<sup>+</sup>], 69 (7) [(DHF)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 69.20% H: 6.45%  
gemessen: C: 66.50%\* H: 6.30%

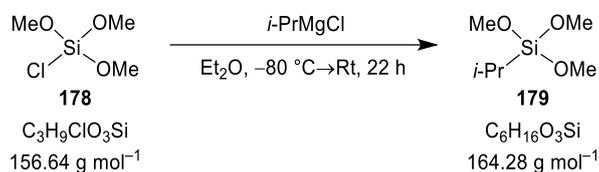
**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.4.1, Abbildung 4.57 (B1807)

\*Silicium neigt dazu Si-C-Bindungen zu Silicium-Carbid zu zersetzen, weshalb die Elementaranalysen der Kohlenstoffwerte oft nach unten hin abweichen, wohingegen die Wasserstoffwerte übereinstimmen. Dies kann vor allem für die Dihydrofuranylsilane beobachtet werden.

## 6.2.3 Synthese von Trimethoxysilanen

### 6.2.3.1 Synthese von Isopropyltrimethoxysilan (179)

AK121



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde Chlortrimethoxysilan (**178**, 8.40 g, 53.6 mmol, 1.0 eq.) in 150 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei  $-80^\circ\text{C}$  *i*-Propylmagnesiumchlorid (26.8 mL, 2.0 M in THF, 53.6 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde der Feststoff über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:  $75^\circ\text{C}$ , Druck: 1.01 mbar) wurde das Produkt **179** [7.98 g (kontaminiert mit 27% *m/m* Diethylether), entspricht 5.83 g, 35.5 mmol, 66%] als eine farblose Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 66%

**$^1\text{H-NMR}$ :** (600.14 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.01$  (spt, 1H;  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, SiCHCH<sub>3</sub>), 1.16 [d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 6H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.46 [s, 9H; Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (150.91 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.4$  (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 17.6 [2C; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 51.0 (3C; OCH<sub>3</sub>) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -44.2$  [1Si; Si(*i*-Pr)(OMe)<sub>3</sub>] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 3.72$  min [50  $^\circ\text{C}$  (0.5 min) – 20  $^\circ\text{C min}^{-1}$  – 290  $^\circ\text{C}$  (2.0 min)]; *m/z* (%): 164 (1) [(M)<sup>+</sup>], 133 (1) [(M-OMe)<sup>+</sup>], 121 (100) [(M-*i*-Pr)<sup>+</sup>], 91 (61) [(M-*i*-Pr-Me<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 90 (13) [(M-*i*-Pr-OMe)<sup>+</sup>].

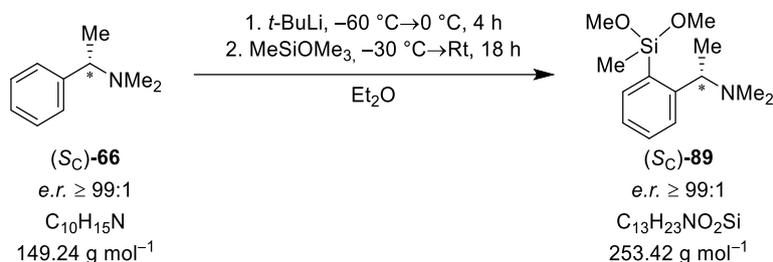
**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 43.87% H: 9.82%

gemessen: C: 43.50% H: 9.60%

## 6.2.4 Synthese prostereogener Vorstufen basierend auf (S<sub>C</sub>)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (66)

### 6.2.4.1 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan (89)

AK-AR001



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 4.15 mL, 3.73 g, 25.0 mmol, 1.0 eq.) in 100 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei -60 °C *t*-Butyllithium (14.5 mL, 1.90 M in Pentan, 27.6 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzugegossen. Anschließend wurde die Reaktionslösung bis zu einer Temperatur von 0 °C für 4 h gerührt. Danach wurde bei -30 °C Trimethoxymethylsilan (3.92 mL, 3.74 g, 27.5 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzugegossen und die Reaktionslösung für 18 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (50 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 135 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt **89** (4.33 g, 17.1 mmol, 68%) als eine farblose Flüssigkeit erhalten.

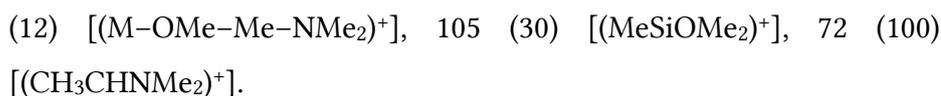
**Ausbeute:** 68%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (600.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.40 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.51 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), 2.10 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.42 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.44 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.79 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.51 Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>), 7.19 (dt, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.29 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.64 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>), 8.00 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (150.94 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -2.5 (1C; SiCH<sub>3</sub>), 18.8 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 43.0 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.3 (1C; OCH<sub>3</sub>), 50.3 (1C; OCH<sub>3</sub>), 64.3 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 126.7 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 126.8 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 131.0 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 133.5 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 136.7 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 153.6 (1C; C<sub>Ar,2</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR:** (119.26 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -16.5 [1Si; SiMe(OMe)<sub>2</sub>] ppm.

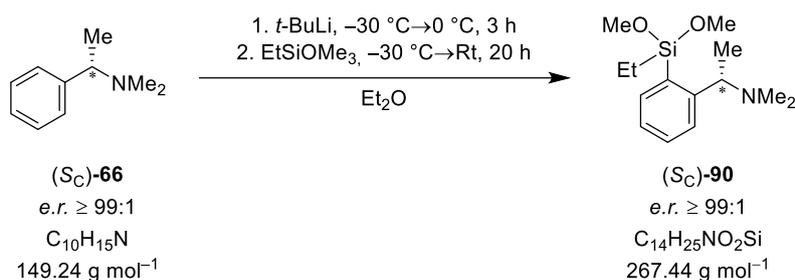
**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 8.69 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 253 (10) [(M)<sup>+</sup>], 238 (100) [(M-Me)<sup>+</sup>], 206 (33) [(M-OMe-Me-H)<sup>+</sup>], 163



**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 61.62% H: 9.15% N: 5.53%  
gemessen: C: 61.70% H: 9.20% N: 5.50%

#### 6.2.4.2 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Ethyl dimethoxysilan (90)

AK-AR011



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 4.15 mL, 3.73 g, 25.0 mmol, 1.0 eq.) in 100 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei -30 °C *t*-Butyllithium (14.5 mL, 1.90 M in Pentan, 27.6 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung bis zu einer Temperatur von 0 °C für 3 h gerührt. Danach wurde bei -30 °C Trimethoxyethylsilan (4.35 mL, 4.13 g, 27.5 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzugegeben und die Reaktionslösung für 20 h unter auf-tauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (50 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt **90** (5.45 g, 20.4 mmol, 82%) als eine farblose Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 82%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (600.14 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.92–0.98 (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.05–1.07 (m, 3H; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.49 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), 2.13 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.44 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.46 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.80 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.49 Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>), 7.18 (dt, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.30 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.70 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>), 7.97 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (150.91 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.5 (1C; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.4 (1C; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.4 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 43.2 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.4 (1C; OCH<sub>3</sub>), 50.5 (1C; OCH<sub>3</sub>), 64.5

(1C; CHCH<sub>3</sub>), 126.6 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 126.9 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 131.0 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 132.4 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 137.1 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 153.9 (1C; C<sub>Ar,2</sub>) ppm.

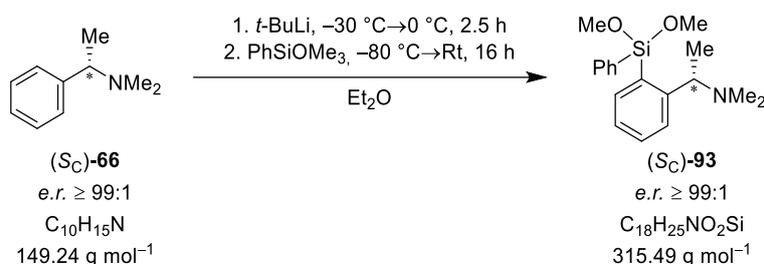
**<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR:** (119.23 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -15.9 [1Si; SiEt(OMe)<sub>2</sub>] ppm.

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 8.69 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 267 (12) [(M)<sup>+</sup>], 252 (100) [(M-Me)<sup>+</sup>], 220 (51) [(M-OMe-Me-H)<sup>+</sup>], 163 (30) [(M-OMe-Et-NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 119 (21) [(EtSiOMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (100) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 62.87% H: 9.42% N: 5.24%  
gemessen: C: 63.60% H: 9.60% N: 5.20%

### 6.2.4.3 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Phenyldimethoxysilan (93)

AK087/AK-AR020



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 4.15 mL, 3.73 g, 25.0 mmol, 1.0 eq.) in 100 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei -30 °C *t*-Butyllithium (14.5 mL, 1.90 M in Pentan, 27.6 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung bis zu einer Temperatur von 0 °C für 2.5 h gerührt. Danach wurde bei -80 °C Trimethoxyphenylsilan (5.10 mL, 5.43 g, 27.4 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 16 h Reaktionszeit wurde der Feststoff über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt **93** (5.66 g, 17.9 mmol, 72%) in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 72%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.60 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), 1.81 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.45 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.46 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.69 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.60 Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>), 7.17–7.18 (m, 3H; H<sub>Ph,meta,para</sub>), 7.26 (dt, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.31 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.56 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>), 7.70–7.72 (m, 2H; H<sub>Ph,ortho</sub>), 8.36 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 17.9$  (1C; CHCH<sub>3</sub>), 42.5 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.7 (1C; OCH<sub>3</sub>), 50.8 (1C; OCH<sub>3</sub>), 63.9 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 126.7 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 126.7 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 128.2 (2C; C<sub>Ph,meta</sub>), 130.0 (1C; C<sub>Ph,para</sub>), 131.4 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 131.8 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 134.6 (2C; C<sub>Ph,ortho</sub>), 135.8 (1C; C<sub>Ph,ipso</sub>), 138.2 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 154.0 (1C; C<sub>Ar,2</sub>) ppm.

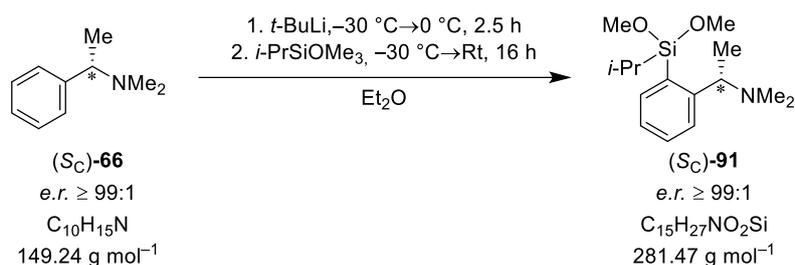
**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -32.9$  [1Si; SiPh(OMe)<sub>2</sub>] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 5.92$  min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 315 (6) [(M)<sup>+</sup>], 300 (44) [(M–Me)<sup>+</sup>], 225 (80) [(M–OMe–Me–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 222 (100) [(M–Ph–Me–H)<sup>+</sup>], 72 (54) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 68.53% H: 7.99% N: 4.44%  
gemessen: C: 68.80% H: 7.90% N: 4.40%

#### 6.2.4.4 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Isopropyldimethoxysilan (**91**)

AK120/AK124



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 8.00 mL, 7.19 g, 48.2 mmol, 1.4 eq.) in 150 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei –30 °C *t*-Butyllithium (28.1 mL, 1.90 M in Pentan, 53.4 mmol, 1.5 eq.) langsam hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung bis zu einer Temperatur von 0 °C für 2.5 h gerührt. Danach wurde bei –30 °C Trimethoxyisopropylsilan (5.83 g, 35.5 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben und die Reaktionslösung für 16 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (50 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 130 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt **91** (6.98 g, 24.8 mmol, 70%) in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 70%

**$^1\text{H-NMR}$ :** (600.14 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.27$  Hz, 3H;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 1.22 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.13$  Hz, 3H;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 1.25–1.28 [m, 1H;  $\text{SiCHCH}_3$ ], 1.31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.49$  Hz, 3H;  $\text{NCHCH}_3$ ), 2.16 [s, 6H;  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.47 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.48 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.84 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.49$  Hz, 1H;  $\text{CHCH}_3$ ), 7.17–7.19 (m, 1H;  $H_{\text{Ar},5}$ ), 7.30 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar},4}$ ), 7.76 (d, 1H;  $H_{\text{Ar},3}$ ), 7.89 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar},6}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (150.91 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 15.2 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 18.0 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 18.0 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 20.3 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 43.5 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 51.0 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 51.2 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 64.5 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 126.5 (1C;  $C_{\text{Ar},5}$ ), 127.1 (1C;  $C_{\text{Ar},3}$ ), 131.0 (1C;  $C_{\text{Ar},4}$ ), 132.0 (1C;  $C_{\text{Ar},1}$ ), 137.0 (1C;  $C_{\text{Ar},6}$ ), 154.1 (1C;  $C_{\text{Ar},2}$ ) ppm.

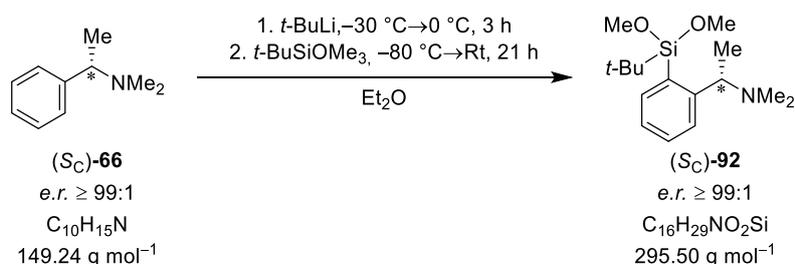
**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -17.1 [1Si;  $\text{Si}(i\text{-Pr})(\text{OMe})_2$ ] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 9.40$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C  $\text{min}^{-1}$  – 290 °C (2.0 min)];  $m/z$  (%): 281 (8) [(M)<sup>+</sup>], 266 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 163 (19) [(M–OMe–NMe<sub>2</sub>–*i*-Pr)<sup>+</sup>], 148 (5) [(M–Si(*i*-Pr)(OMe)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 133 (12) [(Si(*i*-Pr)(OMe)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (56) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 64.01% H: 9.67% N: 4.98%  
gemessen: C: 63.90% H: 9.70% N: 4.80%

#### 6.2.4.5 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Tertbutyldimethoxysilan (92)

AK-AR018



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 4.15 mL, 3.73 g, 25.0 mmol, 1.0 eq.) in 100 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei –30 °C *t*-Butyllithium (14.5 mL, 1.90 M in Pentan, 27.5 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung bis zu einer Temperatur von 0 °C für 3 h gerührt. Danach wurde bei –80 °C Trimethoxytertbutylsilan (4.90 g, 27.5 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung für 21 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (50 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesium-

sulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 145 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produkt **92** (5.04 g, 17.1 mmol, 68%) in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 68%

**$^1\text{H-NMR}$ :** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.14 [s, 9H;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.39 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 3H;  $\text{NCHCH}_3$ ), 2.26 [s, 6H;  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.43 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.46 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.94 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 1H;  $\text{CHCH}_3$ ), 7.12–7.16 (m, 1H;  $H_{\text{Ar},5}$ ), 7.31 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar},4}$ ), 7.69 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar},6}$ ), 7.96 (d, 1H;  $H_{\text{Ar},3}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 20.2 [1C;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ], 23.4 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 27.5 [3C;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ], 44.3 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 51.1 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 51.4 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 65.0 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 126.2 (1C;  $C_{\text{Ar},5}$ ), 127.8 (1C;  $C_{\text{Ar},3}$ ), 130.9 (1C;  $C_{\text{Ar},1}$ ), 131.0 (1C;  $C_{\text{Ar},4}$ ), 136.8 (1C;  $C_{\text{Ar},6}$ ), 155.1 (1C;  $C_{\text{Ar},2}$ ) ppm.

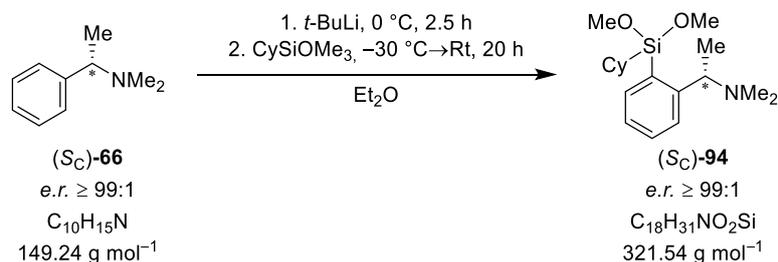
**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -15.9 [1Si;  $\text{Si}(t\text{-Bu})(\text{OMe})_2$ ] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 9.56$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C  $\text{min}^{-1}$  – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 295 (6) [(M)<sup>+</sup>], 280 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 248 (21) [(M–OMe–Me–H)<sup>+</sup>], 148 (6) [(M–SiMeBuOMe)<sup>+</sup>], 147 (7) [(SiMeBuOMe)<sup>+</sup>], 72 (72) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 65.03% H: 9.89% N: 4.74%  
gemessen: C: 65.40% H: 9.80% N: 4.70%

#### 6.2.4.6 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Cyclohexyldimethoxysilan (94)

AK-AO001/AK-DC045



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 2.01 g, 13.5 mmol, 1.0 eq.) in 50 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei 0 °C *t*-Butyllithium (8.70 mL, 1.70 M in Pentan 14.8 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 0 °C für 2.5 h gerührt. Danach wurde bei -30 °C Cyclohexyltrimethoxysilan (3.58 g, 17.5 mmol, 1.3 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde der Feststoff über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 170 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt **94** (2.25 g, 7.00 mmol, 52%) in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 52%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.13–1.18 (m, 1H; SiCH), 1.19–1.28 (m, 3H; CH<sub>2</sub>), 1.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.48 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), 1.39–1.55 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.67–1.76 (m, 3H; CH<sub>2</sub>), 1.84 (br. d, 1H; CH<sub>2</sub>), 1.97 (br. d, 1H; CH<sub>2</sub>), 2.18 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.49 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.87 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.48 Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>), 7.18–7.20 (m, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.31 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.76 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>), 7.89 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 20.2 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 27.6 (1C; SiCH), 27.7 (1C; CH<sub>2</sub>), 28.0 (1C; CH<sub>2</sub>), 28.1 (1C; CH<sub>2</sub>), 28.8 (1C; CH<sub>2</sub>), 28.8 (1C; CH<sub>2</sub>), 43.5 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 51.0 (1C; OCH<sub>3</sub>), 51.2 (1C; OCH<sub>3</sub>), 64.5 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 126.5 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.1 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 130.9 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 132.2 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 137.0 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 154.1 (1C; C<sub>Ar,2</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -19.0 [1Si; SiCy(OMe)<sub>2</sub>] ppm.

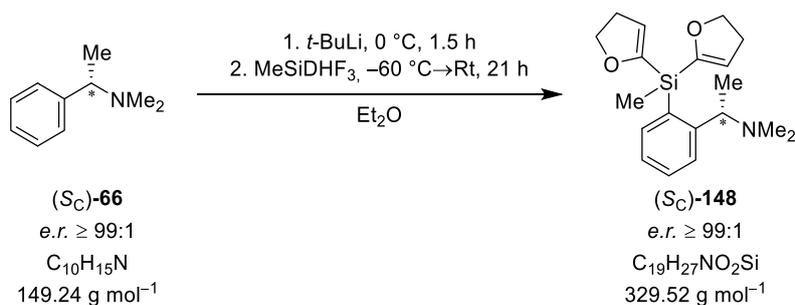
**GC/EI-MS:** *t*<sub>R</sub> = 5.98 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): m/z (%): 321 (11) [(M)<sup>+</sup>], 306 (100) [(M-Me)<sup>+</sup>], 274 (33) [(M-OMe-Me-H)<sup>+</sup>], 238 (5) [(M-Cy)<sup>+</sup>], 72 (34) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

<b>Elementaranalyse:</b> theoretisch:	C: 67.24%	H: 9.72%	N: 4.36%
gemessen:	C: 67.50%	H: 9.80%	N: 4.60%

#### 6.2.4.7 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methylbis(dihydrofuranyl)silan (**148**)

##### Synthesevorschrift 1:

AK046

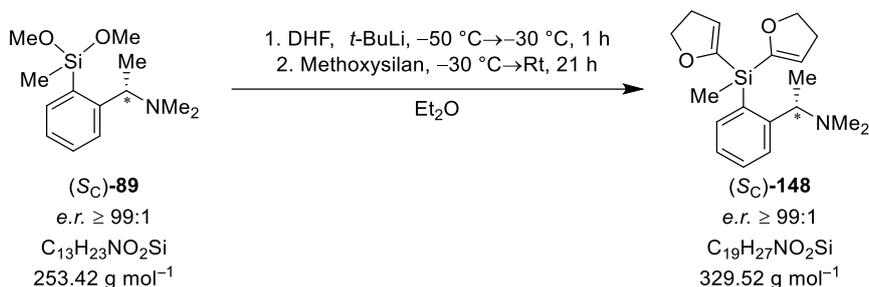


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 2.01 g, 13.5 mmol, 1.1 eq.) in 100 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei 0 °C *t*-Butyllithium (7.05 mL, 1.90 M in Pentan, 13.4 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 0 °C für 1.5 h gerührt. Danach wurde bei -60 °C Tris(dihydrofuranyl)methylsilan (3.03 g, 12.1 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung für 21 h unter auftauen gerührt. Alle festen Bestandteile wurden durch inerte Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur: 180 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) aufgereinigt und das Produkt **148** (1.83 g, 5.55 mmol, 46%) wurde als farbloses viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 46%

## Synthesevorschrift 2:

AK080



Zu einer Lösung von 2,3-Dihydrofuran (0.60 mL, 0.55 g, 7.85 mmol, 2.0 eq.) in 30 mL trockenem Diethylether wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  *t*-Butyllithium (4.16 mL, 1.90 M in Pentan, 7.90 mmol, 2.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde für 1 h bis zu einer Temperatur von  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan (**89**, 1.00 g, 3.95 mmol, 1.0 eq.) bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  hinzugefügt und die Reaktionslösung für 21 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur:  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) aufgereinigt und das Produkt **148** (0.83 g, 2.52 mmol, 64%) wurde als farbloses viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 64%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.77$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.28 [d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), 2.14 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.30 [dt,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 9.66$  Hz, 4H; Si(CCHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.78 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>), 4.04–4.14 [m,  $^3J_{\text{HH}} = 9.66$  Hz, 4H; Si(COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 5.44 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57$  Hz, 2H; Si(CCH)<sub>2</sub>], 7.18–7.21 (m, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.30 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.76 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>), 8.02 (ddd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -2.5$  (1C; SiCH<sub>3</sub>), 20.7 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 31.4 [2C; Si(CCHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 43.6 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 64.8 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 70.8 [2C; Si(COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 114.3 [1C; Si(CCH)], 114.4 [1C; Si(CCH)], 126.9 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.0 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 131.0 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 132.6 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 137.4 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 154.0 (1C; C<sub>Ar,2</sub>), 160.2 [1C, (Si(CO))], 160.5 [1C, (Si(CO))] ppm.

**<sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -29.2$  [1Si; Si(DHF)<sub>2</sub>] ppm.

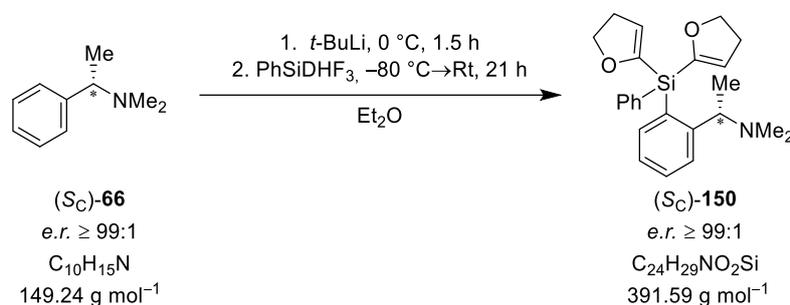
**GC/EI-MS:**  $t_R = 6.52$  min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 314 (10) [(M–Me)<sup>+</sup>], 245 (22) [(Si–Me–DHF)<sup>+</sup>], 214 (10) {[M–Me–(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–NMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>}, 72 (36) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 69.26% H: 8.26% N: 4.25%  
gemessen: C: 68.60%\* H: 8.30% N: 4.10%

#### 6.2.4.8 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Phenylbis(dihydrofuranyl)silan (**150**)

##### Synthesevorschrift 1:

AK051

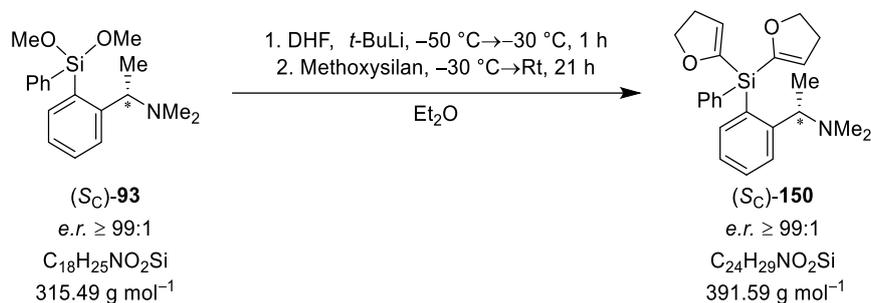


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 0.72 g, 4.82 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei 0 °C *t*-Butyllithium (2.53 mL, 1.90 M in Pentan, 4.80 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 0 °C für 1.5 h gerührt. Danach wurde bei –80 °C Tris(dihydrofuranyl)phenylsilan (**147**, 1.51 g, 4.83 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung für 21 h unter auftauen gerührt. Alle festen Bestandteile wurden durch inerte Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur: 260 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) aufgereinigt und das Produkt **150** (610 mg, 1.56 mmol, 33%) wurde als gelbes viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 33%

## Synthesevorschrift 2:

AK-FK029



Zu einer Lösung von 2,3-Dihydrofuran (3.90 mL, 3.62 g, 51.6 mmol, 2.5 eq.) in 150 mL trockenem Diethylether wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei -30 °C *t*-Butyllithium (27.2 mL, 1.90 M in Pentan, 51.6 mmol, 2.5 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde (S<sub>C</sub>)-Phenyldimethoxysilan (**93**, 6.51 g, 20.6 mmol, 1.0 eq.) bei -30 °C hinzugefügt und die Reaktionslösung für 21 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (30 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur: 280 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) aufgereinigt und das Produkt **150** (2.34 g, 5.98 mmol, 29%) wurde als farbloses viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 29%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.17 [d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.48 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>], 1.94 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.26 [dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.57 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.66 Hz, 4H; Si(CCHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.85 [q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.48 Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>], 4.07–4.13 [m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.66 Hz, 4H; Si(COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 5.45 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.57 Hz, 1H; Si(CCH)], 5.48 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.57 Hz, 1H; Si(CCH)], 7.18–7.24 (m, 4H; H<sub>Ph,meta,para</sub>, H<sub>Ar,5</sub>), 7.33 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.72 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>), 8.00–8.02 [m, 2H; H<sub>Ph,ortho</sub>], 8.16 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 18.9 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 31.3 [1C; Si(CCHCH<sub>2</sub>)], 31.4 [1C; Si(CCHCH<sub>2</sub>)], 42.9 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 64.0 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 70.9 [1C; Si(COCH<sub>2</sub>)], 71.0 [1C; Si(COCH<sub>2</sub>)], 116.5 [1C; Si(CCH)], 116.8 [1C; Si(CCH)], 126.8 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.1 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 130.0 (2C, C<sub>Ph,meta</sub>), 132.3 (1C; C<sub>Ph,para</sub>), 131.6 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 135.2 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 136.2 (2C; C<sub>Ph,ortho</sub>), 136.6

(1C; C<sub>Ph,ipso</sub>), 138.6 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 154.1 (1C; C<sub>Ar,2</sub>), 159.1 [1C, (Si(CO))], 159.6 [1C, (Si(CO))] ppm.

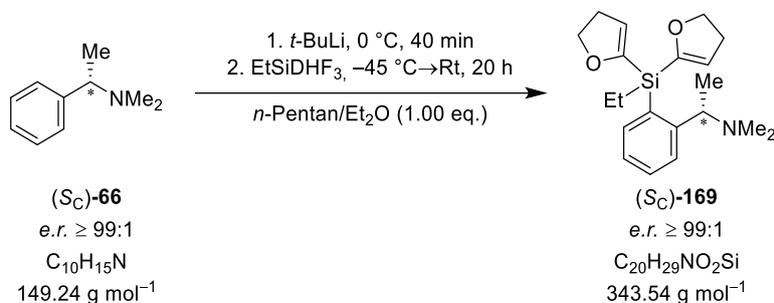
**<sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -35.0 [1Si; Si(DHF)<sub>2</sub>] ppm.

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 8.72 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 376 (4) [(M-Me)<sup>+</sup>], 322 (15) [(M-DHF)<sup>+</sup>], 306 (100) [(M-DHF-Me-H)<sup>+</sup>], 292 (46) [(M-DHF-2Me)<sup>+</sup>], 105 (20) [(SiPh)<sup>+</sup>], 72 (42) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 73.61% H: 7.47% N: 3.58%  
gemessen: C: 73.50% H: 7.50% N: 3.40%

#### 6.2.4.9 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Ethylbis(dihydrofuranyl)silan (149)

AK061



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**, 0.84 g, 5.63 mmol, 1.0 eq.) in 25 mL trockenem *n*-Pentan und Diethylether (0.59 mL, 0.42 g, 5.67 mmol, 1.0 eq.) vorgelegt und bei 0 °C *t*-Butyllithium (2.98 mL, 1.90 M in Pentan, 5.67 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegossen. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 0 °C für 40 min gerührt. Danach wurde bei -45 °C Tris(dihydrofuranyl)ethylsilan (**146**, 1.50 g, 5.67 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegossen und die Reaktionslösung für 20 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur: 210 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) aufgereinigt und das Produkt **149** (0.86 g, 2.50 mmol, 44%) wurde als gelbes viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 44%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.30 (s, 5H; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.31 [d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>], 2.18 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.27–2.33 [m, 4H; Si(CCHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.78

(q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>), 4.03–4.11 [m, 4H; Si(COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 5.49 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57$  Hz, 2H; Si(CCH)<sub>2</sub>], 7.18–7.20 (m, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.31 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.84 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>), 7.98 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.4$  (1C; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.6 (1C; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.8 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 31.4 [2C; Si(CCHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 43.9 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 65.2 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 70.7 [2C; Si(COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 115.1 [1C; Si(CCH)], 115.1 [1C; Si(CCH)], 126.8 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.1 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 131.1 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 131.8 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 137.5 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 154.3 (1C; C<sub>Ar,2</sub>), 159.2 [1C, (Si(CO))], 159.4 [1C, (Si(CO))] ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -25.1$  [1Si; Si(DHF)<sub>2</sub>] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 6.71$  min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 343 (2) [(M)<sup>+</sup>], 328 (6) [(M-Me)<sup>+</sup>], 314 (8) [(M-Et)<sup>+</sup>], 258 (100) {[Si-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)-(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>], 244 (48) [(Si-DHF-Et-H)<sup>+</sup>], 72 (18) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

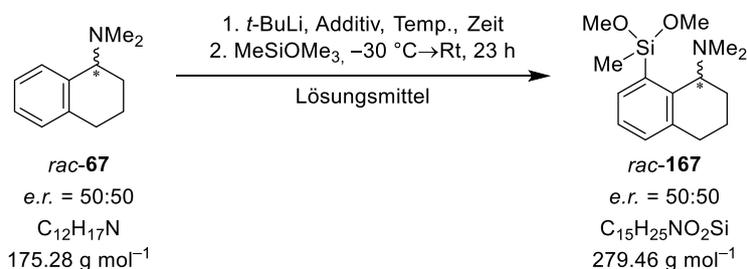
**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 69.92% H: 8.51% N: 4.08%  
gemessen: C: 69.20%\* H: 8.30% N: 3.60%

\*Silicium neigt dazu Si-C-Bindungen zu Silicium-Carbid zu zersetzen, weshalb die Elementaranalysen der Kohlenstoffwerte oft nach unten hin abweichen, wohingegen die Wasserstoffwerte übereinstimmen. Dies kann vor allem für die Dihydrofuranylsilane beobachtet werden.

## 6.2.5 Synthese prostereogener Vorstufen basierend auf *N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67)

### 6.2.5.1 Synthese von *rac*-Methyldimethoxysilan (167)

AK-PS004A-B/AK-PS014A-D



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde *rac*-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**, 1.00 g, 5.71 mmol, 1.0 eq.) und Additiv (siehe Tabelle 6.1) in 50 mL trockenem Lösungsmittel (siehe Tabelle 6.1) vorgelegt und bei verschiedenen Temperaturen

(siehe Tabelle 6.1) *t*-Butyllithium (**Eintrag 1-2**: 3.30 mL, 1.90 M in Pentan, 6.28 mmol, 1.1 eq.; **Eintrag 3-6**: 3.00 mL, 1.90 M in Pentan, 5.71 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Die Temperaturen und Reaktionszeiten können der nachfolgenden Tabelle 6.1 entnommen werden. Danach wurde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  Trimethoxymethylsilan (**Eintrag 1-2**: 1.01 g, 7.42 mmol, 1.3 eq.; **Eintrag 3-6**: 0.78 g, 5.71 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung für 23 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (4 x 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Analyse der Rohprodukte von **Eintrag 1, 3–6** erfolgte über GC/EI-MS. **Eintrag 2** wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur:  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) aufgereinigt und das Produkt **167** [523 mg (kontaminiert mit 3% *m/m* benzyl-substituierten Produkt und 8% *m/m* Amin), entspricht 467 mg, 1.67 mmol, 29%] wurde als farbloses Öl erhalten.

**Tabelle 6.1:** Reaktionsbedingungen für die Synthese von *rac*-*N,N*-Dimethyl-THNA-methyl dimethoxysilan

Eintrag	Additiv	Temperatur	Zeit	Lösungsmittel
1	–	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	2.5 h	Et <sub>2</sub> O
2	–	$-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	2.5 h	Et <sub>2</sub> O
3	–	$-50\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$	21.5 h	<i>n</i> -Pentan
4	–	$-50\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 0\text{ }^{\circ}\text{C}$	3.5 h	THF
5	–	$-50\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 0\text{ }^{\circ}\text{C}$	3.5 h	Et <sub>2</sub> O
6	TMEDA (535 mg, 0.69 ml, 0.8 eq.)	$-50\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 0\text{ }^{\circ}\text{C}$	3.5 h	<i>n</i> -Pentan

**Ausbeute:** 29%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.41$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.34–1.48 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59–1.65 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.94 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.44–2.62 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.47 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.53 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 4.11–4.14 (m, 1H; NCH), 6.99 (br. d, 1H; H<sup>F</sup>), 7.13–7.14 (m, 1H; H<sup>G</sup>), 8.01 (br. d, 1H; H<sup>H</sup>) ppm.

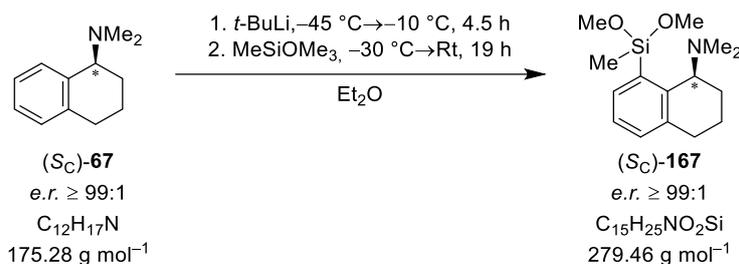
**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (175.99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -2.8$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 20.2 (1C; NCH–C<sup>2</sup>), 22.3 (1C; NCHCH<sub>2</sub>–C<sup>3</sup>), 31.3 (1C; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–C<sup>4</sup>), 39.8 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.3 (1C; OCH<sub>3</sub>), 50.4 (1C; OCH<sub>3</sub>), 61.4 (1C; N–C<sup>1</sup>), 126.3 (1C; C<sup>6</sup>), 131.2 (1C; C<sup>5</sup>), 135.4 (1C; C<sup>8</sup>), 135.8 (1C; C<sup>7</sup>), 137.8 (1C; C<sup>4a</sup>), 146.2 (1C; C<sup>8a</sup>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -22.1$  [1Si; SiMe(OMe)<sub>2</sub>] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_R = 10.40$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 279 (18) [(M)<sup>+</sup>], 264 (13) [(M–Me)<sup>+</sup>], 248 (34) [(M–OMe)<sup>+</sup>], 235 (23) [(M–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 234 (100) [(M–NMe<sub>2</sub>–H)<sup>+</sup>]. 105 (46) [(M–SiMeOMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

### 6.2.5.2 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan (167)

AK-PS011



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**, 6.00 g, 34.2 mmol, 1.0 eq.) in 250 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei –45 °C *t*-Butyllithium (19.8 mL, 1.90 M in *n*-Pentan, 37.6 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft. Die Reaktion wurde über 4.5 h bis zu einer Temperatur von –10 °C gerührt. Danach wurde bei –30 °C Trimethoxymethylsilan (6.06 g, 44.5 mmol, 1.3 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung für 19 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (100 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (4 x 80 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur: 140 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) aufgereinigt und das Produkt **167** [5.26 g (kontaminiert mit 14% *m/m* benzylsubstituierten Produkt und 3% *m/m* Amin), entspricht 4.37 g, 15.6 mmol, 46%] wurde als farbloses viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 46%

**<sup>1</sup>H-NMR:** (699.90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.40 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.37–1.48 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61–1.65 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.94 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.45–2.59 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.47 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.52 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 4.11–4.13 (m, 1H; NCH), 6.99 (br. d, 1H; H<sup>F</sup>), 7.13–7.15 (m, 1H; H<sup>G</sup>), 7.99 (br. d, 1H; H<sup>I</sup>) ppm.

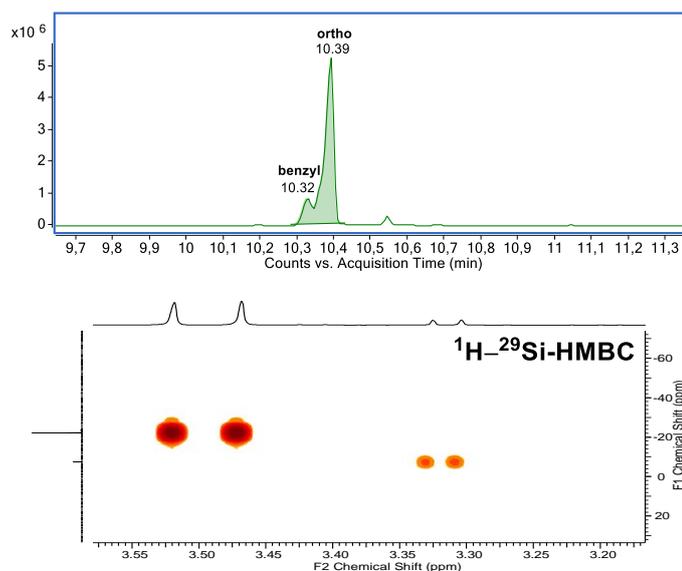
**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (175.99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –2.8 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 20.2 (1C; NCHCH<sub>2</sub>–C<sup>3</sup>), 22.3 (1C; NCH–C<sup>2</sup>), 31.3 (1C; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–C<sup>4</sup>), 39.8 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.3 (1C; OCH<sub>3</sub>), 50.3 (1C; OCH<sub>3</sub>), 61.4 (1C; N–C<sup>1</sup>), 126.3 (1C; C<sup>6</sup>), 131.2 (1C; C<sup>5</sup>), 135.3 (1C; C<sup>8</sup>), 135.8 (1C; C<sup>7</sup>), 137.8 (1C; C<sup>4a</sup>), 146.1 (1C; C<sup>8a</sup>) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (119.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -22.1$  [ $1\text{Si}$ ;  $\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ ] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 10.40$  min [ $50\text{ }^\circ\text{C}$  (0.5 min) –  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $290\text{ }^\circ\text{C}$  (2.0 min)];  $m/z$  (%): 279 (16) [ $(\text{M})^+$ ], 264 (12) [ $(\text{M}-\text{Me})^+$ ], 248 (33) [ $(\text{M}-\text{OMe})^+$ ], 235 (22) [ $(\text{M}-\text{NMe}_2)^+$ ], 234 (100) [ $(\text{M}-\text{NMe}_2-\text{H})^+$ ], 105 (47) [ $(\text{SiMeOMe}_2)^+$ ].

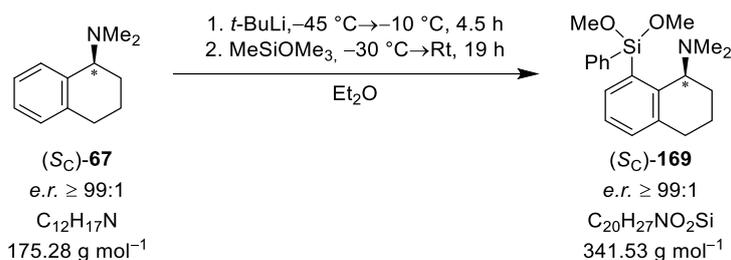
**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 64.47% H: 9.02% N: 5.01%

gemessen: C: 64.40% H: 9.20% N: 4.90%



### 6.2.5.3 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan (169)

AK-PS017



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**, 2.00 g, 11.4 mmol, 1.0 eq.) in 50 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  *t*-Butyllithium (7.35 mL, 1.70 M in *n*-Pentan, 12.5 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzugegossen. Die Reaktion wurde über 4.5 h bis zu einer Temperatur von  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  Trimethoxymethylsilan (2.93 g, 14.8 mmol, 1.3 eq.) langsam hinzugegossen und die Reaktionslösung für 19 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (25 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (4 x 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur: 180 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) aufgereinigt und das Produkt **169** [2.04 g (kontaminiert mit 16% *m/m* benzylsubstituierten Produkt und 2% *m/m* Amin), entspricht 1.71 g, 5.01 mmol, 44%] wurde als farbloses viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 44%

**$^1\text{H-NMR}$ :** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.26\text{--}1.43$  (m, 2H;  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.56 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.56–1.66 (m, 2H;  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.45–2.59 (m, 2H;  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.48 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.53 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.86–3.90 (m, 1H;  $\text{NCH}$ ), 7.04 (br. d, 1H;  $H^5$ ), 7.18–7.26 (m, 4H;  $\text{CH}_6$ ,  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ), 7.66–7.68 (m, 2H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ), 8.41 (br. d, 1H;  $H^7$ ) ppm.

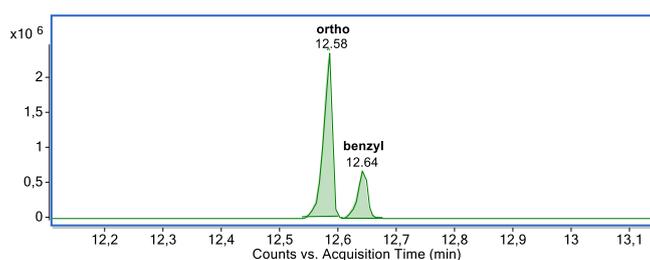
**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 20.3$  (1C; 1C;  $\text{NCHCH}_2\text{-C}^3$ ), 22.4 (1C;  $\text{NCH-C}^2$ ), 31.1 (1C;  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{-C}^4$ ), 39.7 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 50.9 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 50.9 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 61.8 (1C;  $\text{N-C}^1$ ), 126.5 (1C;  $\text{C}^6$ ), 127.8 (2C,  $\text{C}_{\text{Ph,meta}}$ ), 128.9 (1C;  $\text{C}_{\text{Ph,para}}$ ), 131.7 (1C;  $\text{C}^5$ ), 133.1 (2C;  $\text{C}_{\text{Ph,ortho}}$ ), 135.7 (1C;  $\text{C}^8$ ), 137.6 (1C;  $\text{C}^{4a}$ ), 137.7 (1C;  $\text{C}^7$ ), 146.3 (1C;  $\text{C}^{8a}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (119.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -39.2$  [1Si;  $\text{SiPh}(\text{OMe})_2$ ] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 12.58$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C  $\text{min}^{-1}$  – 290 °C (2.0 min)];  $m/z$  (%): 341 (13) [(M) $^+$ ], 326 (4) [(M-Me) $^+$ ], 310 (28) [(M-OMe) $^+$ ], 297 (26) [(M-NMe $_2$ ) $^+$ ], 296 (100) [(M-NMe $_2$ -H) $^+$ ], 167 (59) [(SiPhOMe $_2$ ) $^+$ ].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 70.34% H: 7.97% N: 4.10%

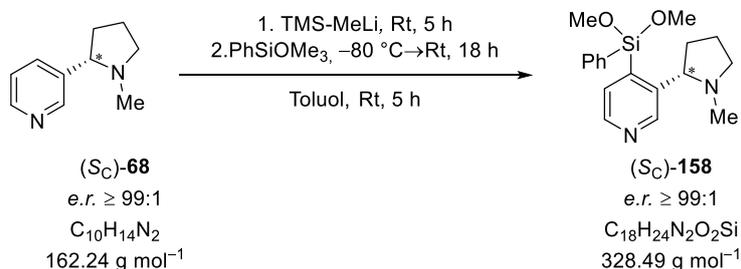
gemessen: C: 70.60% H: 8.20% N: 4.10%



## 6.2.6 Synthese prostereogener Vorstufen basierend auf (*S<sub>C</sub>*)-Nikotin (**68**)

### 6.2.6.1 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan (**158**)

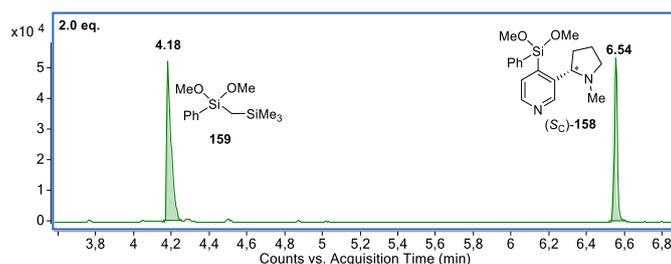
AK095



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Nikotin (**68**, 500 mg, 3.08 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem Toluol vorgelegt und bei 0 °C (Trimethylsilyl)-methyllithium (8.80 mL, 0.70 M in *n*-Hexan, 6.16 mmol, 2.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Die Reaktion wurde über 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde bei -80 °C Trimethoxyphenylsilan (0.63 mL, 672 mg, 3.39 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung für 18 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurde das Rohprodukt mittels GC/El-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur: bis zu 180 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) aufgereinigt und das Produkt **158** konnte nach der Kugelrohrdestillation nicht mehr detektiert werden.

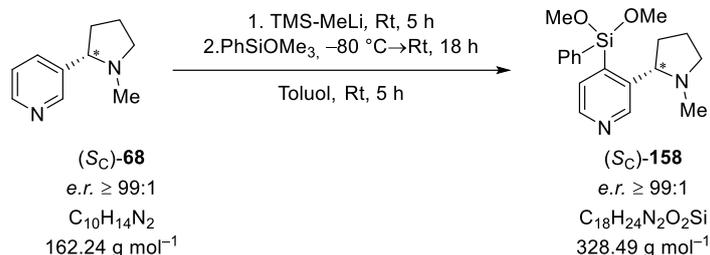
**GC/El-MS:** **Nebenprodukt 159:**  $t_R = 4.18 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 239 (100) [(M-Me)<sup>+</sup>], 209 (15) [(M-Me<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 177 (10) [(M-Me-OMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 167 (10) [(M-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 59 (16) [(SiOMe)<sup>+</sup>].

**Produkt 158:**  $t_R = 6.54 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 328 (2) [(M)<sup>+</sup>], 313 (1) [(M-Me)<sup>+</sup>], 281 (13) [(M-Me-OMe-H)<sup>+</sup>], 235 (100) [(M-Me-Ph-H)<sup>+</sup>], 167 (9) [(SiPhOMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 84 (65) [(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N)<sup>+</sup>], 59 (6) [(SiOMe)<sup>+</sup>].



## 6.2.6.2 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Phenyldimethoxysilan (158)

AK096



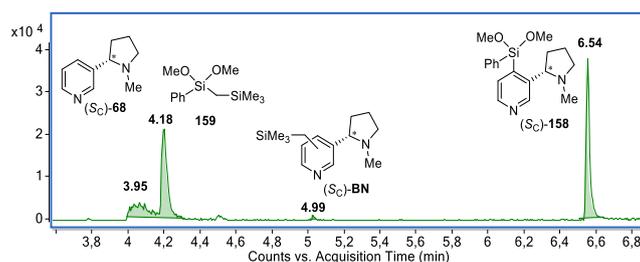
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Nikotin (**68**, 500 mg, 3.08 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem Toluol vorgelegt und bei 0 °C (Trimethylsilyl)-methylolithium (6.60 mL, 0.70 M in *n*-Hexan, 4.62 mmol, 1.5 eq.) langsam hinzuge tropft. Die Reaktion wurde über 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde bei –80 °C Trimethoxyphenylsilan (0.63 mL, 672 mg, 3.39 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung für 18 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurde das Rohprodukt mittels GC/EI-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 20:0 → 20:1 → 0:1) konnte das Produkt **158** nicht mehr detektiert werden.

### GC/EI-MS:

**Nebenprodukt 159:**  $t_R = 4.18 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 239 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 209 (10) [(M–Me<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 177 (9) [(M–Me–OMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 167 (7) [(M–CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 59 (11) [(SiOMe)<sup>+</sup>].

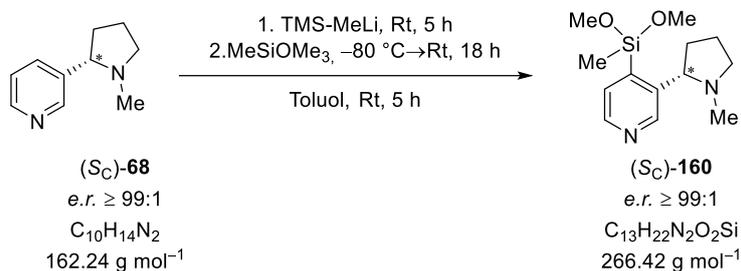
**Additionsprodukt BN:**  $t_R = 4.99 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 248 (25) [(M)<sup>+</sup>], 233 (19) [(M–Me)<sup>+</sup>], 84 (100) [(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N)<sup>+</sup>], 73 (6) [(SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>].

**Produkt 158:**  $t_R = 6.54 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 328 (2) [(M)<sup>+</sup>], 313 (1) [(M–Me)<sup>+</sup>], 281 (11) [(M–Me–OMe–H)<sup>+</sup>], 235 (100) [(M–Me–Ph–H)<sup>+</sup>], 167 (7) [(SiPhOMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 84 (27) [(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N)<sup>+</sup>], 59 (4) [(SiOMe)<sup>+</sup>].



6.2.6.3 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan (160)

AK097

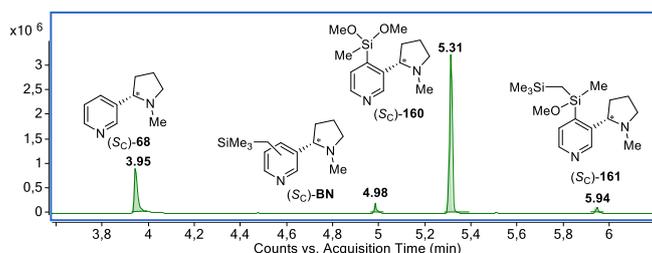


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Nikotin (**68**, 500 mg, 3.08 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem Toluol vorgelegt und bei 0 °C (Trimethylsilyl)-methylolithium (6.60 mL, 0.70 M in *n*-Hexan, 4.62 mmol, 1.5 eq.) langsam hinzuge tropft. Die Reaktion wurde über 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde bei -80 °C Trimethoxymethylsilan (0.48 mL, 462 mg, 3.39 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung für 17 h unter auftauen gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt **160** nicht mehr detektiert werden.

**GC/EI-MS:**      **Additionsprodukt BN:**  $t_R = 4.98 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 248 (25) [(M)<sup>+</sup>], 233 (19) [(M-Me)<sup>+</sup>], 84 (100) [(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N)<sup>+</sup>], 73 (41) [(SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>].

**Produkt 160:**  $t_R = 5.31 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 266 (4) [(M)<sup>+</sup>], 251 (14) [(M-Me)<sup>+</sup>], 219 (26) [(M-Me-OMe-H)<sup>+</sup>], 105 (11) [(SiPhOMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 84 (100) [(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N)<sup>+</sup>], 59 (7) [(SiOMe)<sup>+</sup>].

**Nebenprodukt 161:**  $t_R = 5.94 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 322 (2) [(M)<sup>+</sup>], 307 (25) [(M-Me)<sup>+</sup>], 219 (11) [(M-Me-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>-H)<sup>+</sup>], 84 (100) [(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N)<sup>+</sup>], 59 (6) [(SiOMe)<sup>+</sup>].

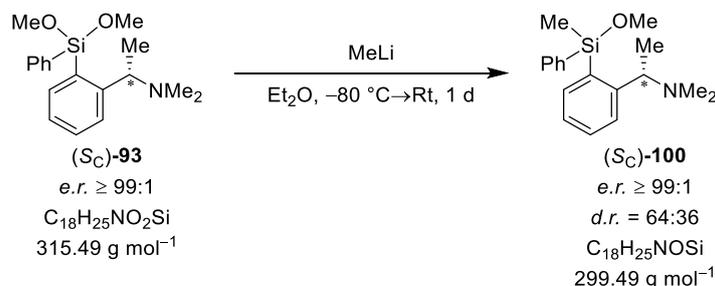


## 6.2.7 Substratinduzierte stereoselektive Synthesen von Monomethoxysilanen basierend auf (S<sub>C</sub>)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin(66)

### 6.2.7.1 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Methylphenylmethoxysilan (100) mit Methyllithium

#### Synthesevorschrift 1:

AK-DC008



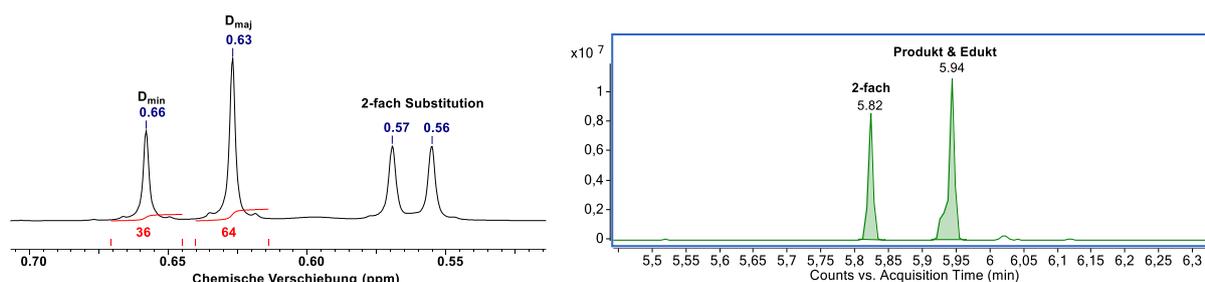
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Phenyldimethoxysilan **93** (0.91 g, 2.88 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei -80 °C Methyllithium (2.00 mL, 1.60 M in Diethylether, 3.20 mmol, 1.1 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 24 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde ein Produktgemisch erhalten. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/EI-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert.

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 64:36 (<sup>1</sup>H)

**GC/EI-MS:** **2-fach 101:** *t<sub>R</sub>* = 5.82 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 268 (4) [(M-Me)<sup>+</sup>], 223 (100) [(M-NMe<sub>2</sub>-Me-H)<sup>+</sup>], 190 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (36) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

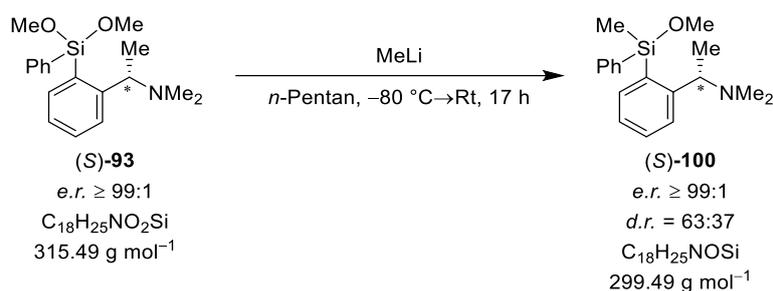
**Produkt 100:** *t<sub>R</sub>* = 5.93 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 284 (9) [(M-Me)<sup>+</sup>], 268 (2) [(M-OMe)<sup>+</sup>], 206 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (82) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Edukt 93:** *t<sub>R</sub>* = 5.94 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 315 (2) [(M)<sup>+</sup>], 300 (14) [(M-Me)<sup>+</sup>], 225 (32) [(M-OMe-Me-NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 222 (47) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 206 (100) [(M-Ph-OMe-H)<sup>+</sup>], 72 (87) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



## Synthesevorschrift 2:

AK-AR028



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan **93** (0.93 g, 2.95 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei  $-80^\circ\text{C}$  Methyllithium (1.80 mL, 1.60 M in Diethylether, 2.88 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 17 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 100:0 + 5% Vol.  $\text{Et}_3\text{N}$ ) wurde das Produktgemisch in Form eines farblosen Öls erhalten. Aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften konnte das Produkt nicht in Reinform erhalten werden.

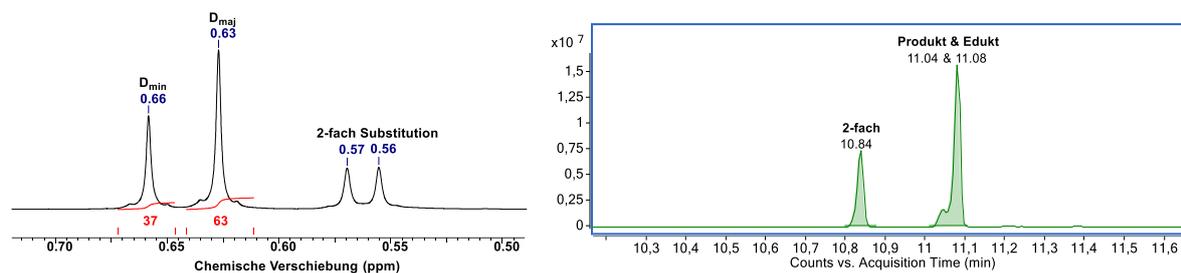
**d.r.:** Rohprodukt: 63:37 ( $^1\text{H}$ )

**GC/EI-MS:** **2-fach 101:**  $t_R = 10.84 \text{ min}$  [ $50^\circ\text{C}$  (0.5 min) –  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $290^\circ\text{C}$  (2.0 min)];  $m/z$  (%): 268 (4) [(M–Me) $^+$ ], 223 (24) [(M–NMe<sub>2</sub>–Me–H) $^+$ ], 190 (100) [(M–Ph–Me–H) $^+$ ], 72 (32) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>) $^+$ ].

**Produkt 100:**  $t_R = 11.04 \text{ min}$  [ $50^\circ\text{C}$  (0.5 min) –  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $290^\circ\text{C}$  (2.0 min)];  $m/z$  (%): 284 (12) [(M–Me) $^+$ ], 268 (2) [(M–OMe) $^+$ ], 206 (100) [(M–Ph–Me–H) $^+$ ], 72 (60) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>) $^+$ ].

**Edukt 93:**  $t_R = 11.08 \text{ min}$  [ $50^\circ\text{C}$  (0.5 min) –  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $290^\circ\text{C}$  (2.0 min)];  $m/z$  (%): 315 (3) [(M) $^+$ ], 300 (27) [(M–Me) $^+$ ], 225 (55) [(M–

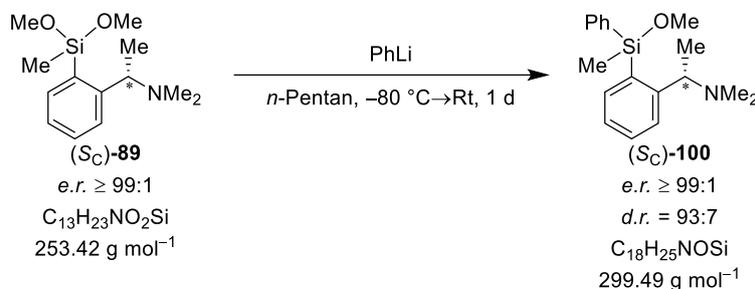
OMe–Me–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 222 (72) [(M–Ph–Me–H)<sup>+</sup>], 206 (100) [(M–Ph–OMe–H)<sup>+</sup>], 72 (87) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



### 6.2.7.2 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Methylphenylmethoxysilan (100) mit Phenyllithium

#### Synthesevorschrift 1:

AK-DC014/AK-AR008



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan (**89**, 0.49 g, 1.93 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei –80 °C Phenyllithium (1.00 mL, 2.00 M in Diethylether, 2.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 165 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt **100** in Form eines farblosen Öls erhalten (274 mg, 0.91 mmol, 47%)

**Ausbeute:** 47%

**d.r.:** Rohprodukt: 93:7 (<sup>1</sup>H); Nach Kugelrohrdestillation: 93:7 (<sup>1</sup>H)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = D<sub>min</sub> 0.63, D<sub>maj</sub> 0.66 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 1.04, D<sub>min</sub> 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.48 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 1.76, D<sub>min</sub> 1.81 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], D<sub>maj</sub> 3.35, D<sub>min</sub> 3.36 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.52 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.48 Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>), 7.17–7.18 (m, 3H; H<sub>Ph,meta,para</sub>), 7.24 (dt, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.31 (dt, 1H;

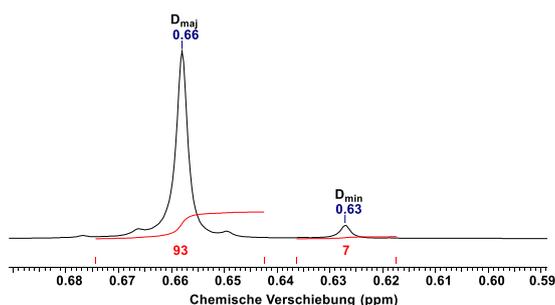
$H_{Ar,4}$ ), 7.53–7.64 (m, 2H;  $H_{Ph,ortho}$ ,  $H_{Ar,3}$ ),  $D_{min}$  8.06,  $D_{maj}$  8.11 (dd, 1H;  $H_{Ar,6}$ ) ppm.

**$\{^1H\}^{13}C$ -NMR:** (100.64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -1.9 (1C; SiCH<sub>3</sub>), 17.5 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 42.5 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.9 (1C; OCH<sub>3</sub>), 63.7 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 126.8 (1C;  $C_{Ar,3}$ ), 126.9 (1C;  $C_{Ar,5}$ ), 128.3 (2C;  $C_{Ph,meta}$ ), 129.8 (1C;  $C_{Ph,para}$ ), 130.8 (1C;  $C_{Ar,4}$ ), 134.6 (2C;  $C_{Ph,ortho}$ ), 134.8 (1C;  $C_{Ar,1}$ ), 137.2 (1C;  $C_{Ar,6}$ ), 138.0 (1C;  $C_{Ph,ipso}$ ), 153.2 (1C;  $C_{Ar,2}$ ) ppm.

**$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR:** (79.52 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  =  $D_{maj}$  -6.3,  $D_{min}$  -5.4 [1Si; SiMePhOMe] ppm.

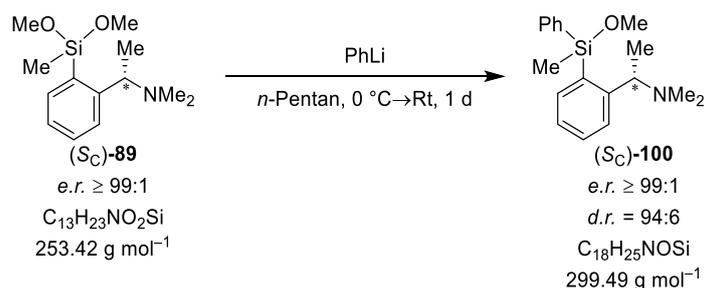
**GC/EI-MS:**  $t_R$  = 5.91 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 299 (1) [(M)<sup>+</sup>], 284 (13) [(M-Me)<sup>+</sup>], 268 (3) [(M-OMe)<sup>+</sup>], 206 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (51) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 72.19% H: 8.41% N: 4.68%  
gemessen: C: 72.10% H: 8.40% N: 4.50%



## Synthesevorschrift 2:

AK-DC021



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan **89** (0.49 g, 1.93 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei -80 °C Phenyllithium (1.00 mL, 2.00 M in Diethylether, 2.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegossen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel

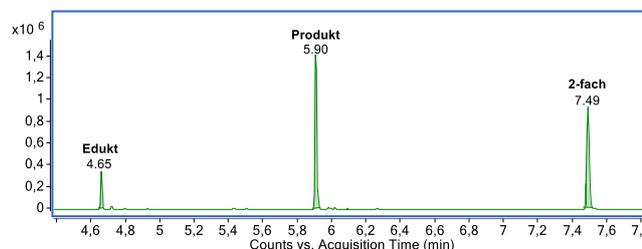
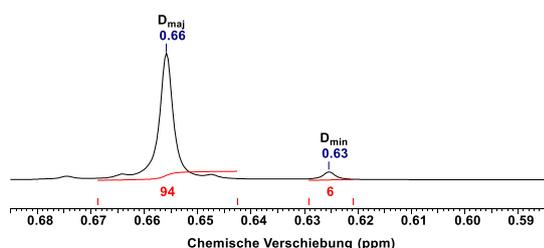
unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/El-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert.

**d.r.:** Rohprodukt: 94:6 ( $^1\text{H}$ )

**GC/El-MS:** **Edukt 89:**  $t_R = 4.68 \text{ min}$  [ $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)];  $m/z$  (%): 253 (2)  $[(M)^+]$ , 238 (92)  $[(M-\text{Me})^+]$ , 105 (27)  $\{[\text{MeSi}(\text{OMe})_2]^+\}$ , 72 (100)  $[(\text{CH}_3\text{CHNMe}_2)^+]$ .

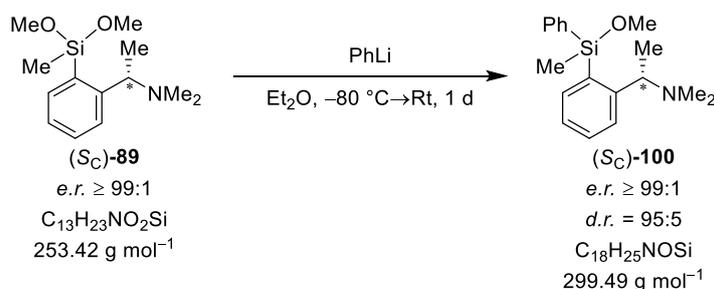
**Produkt 100:**  $t_R = 5.91 \text{ min}$  [ $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)];  $m/z$  (%): 284 (9)  $[(M-\text{Me})^+]$ , 268 (2)  $[(M-\text{OMe})^+]$ , 206 (100)  $[(M-\text{Ph}-\text{Me}-\text{H})^+]$ , 72 (89)  $[(\text{CH}_3\text{CHNMe}_2)^+]$ .

**2-fach:**  $t_R = 7.50 \text{ min}$  [ $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)];  $m/z$  (%): 330 (2)  $[(M-\text{Me})^+]$ , 268 (2)  $[(M-\text{OMe})^+]$ , 252 (100)  $[(M-\text{Ph}-\text{Me}-\text{H})^+]$ , 197 (10)  $[(\text{SiPh}_2\text{Me})^+]$ , 72 (36)  $[(\text{CH}_3\text{CHNMe}_2)^+]$ .



### Synthesevorschrift 3:

AK-DC004



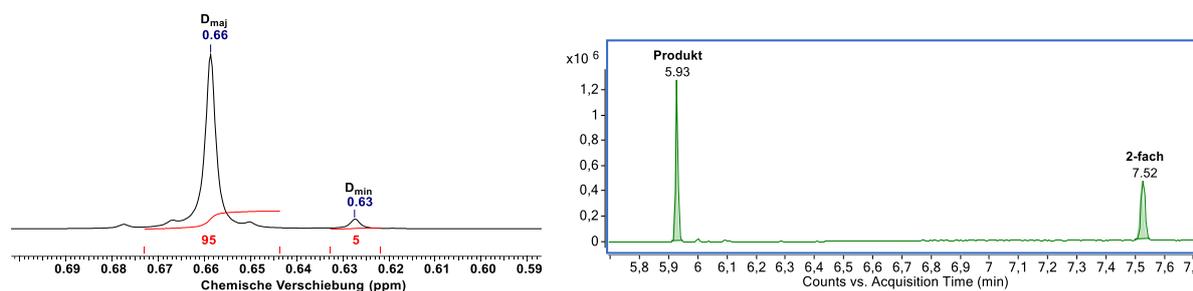
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Methyldimethoxysilan **89** (0.51 g, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  Phenyllithium (1.00 mL, 2.00 M in Dibutylether, 2.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 21 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ ) wurde ein Produktgemisch erhalten. Im

Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/El-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert.

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 95:5 ( $^1\text{H}$ )

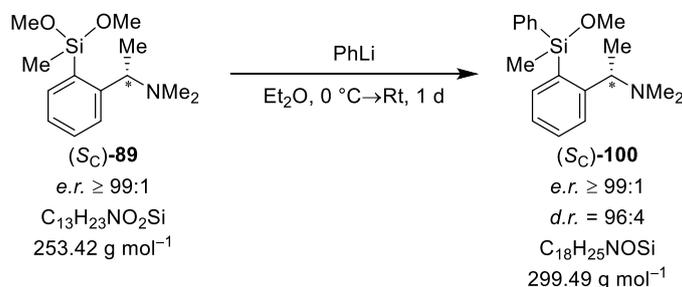
**GC/El-MS:** **Produkt:**  $t_R = 5.93$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
m/z (%): 299 (1) [(M) $^+$ ], 284 (12) [(M-Me) $^+$ ], 268 (3) [(M-OMe) $^+$ ], 206 (100) [(M-Ph-Me-H) $^+$ ], 72 (53) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>) $^+$ ].

**2-fach:**  $t_R = 7.52$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
m/z (%): 330 (2) [(M-Me) $^+$ ], 268 (2) [(M-OMe) $^+$ ], 252 (100) [(M-Ph-Me-H) $^+$ ], 197 (6) [(SiPh<sub>2</sub>Me) $^+$ ], 72 (27) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>) $^+$ ].



#### Synthesevorschrift 4:

AK-DC012



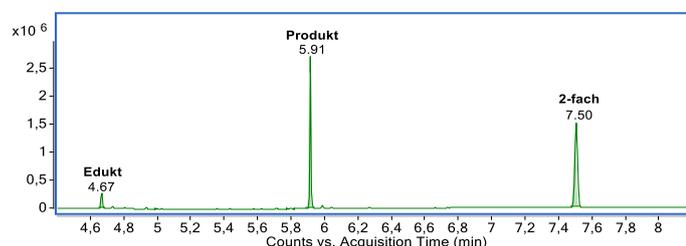
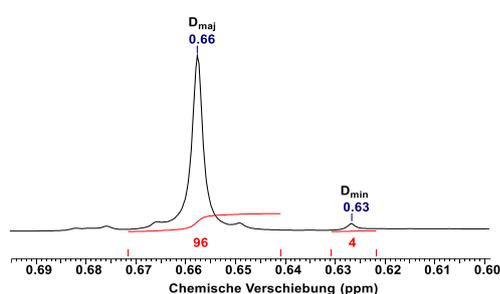
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan **89** (0.50 g, 1.97 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei 0 °C Phenyllithium (1.00 mL, 2.00 M in Dibutylether, 2.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde ein Produktgemisch erhalten. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/El-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert.

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 96:4 (<sup>1</sup>H)

**GC/EI-MS:** **Edukt 89:**  $t_R = 4.68 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
 $m/z$  (%): 253 (7) [(M)<sup>+</sup>], 238 (100) [(M-Me)<sup>+</sup>], 105 (19) {[MeSi(OMe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>},  
72 (56) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

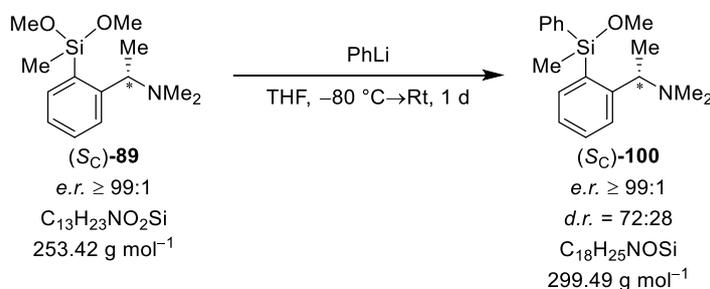
**Produkt 100:**  $t_R = 5.91 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
 $m/z$  (%): 299 (1) [(M)<sup>+</sup>], 284 (13) [(M-Me)<sup>+</sup>], 268 (3) [(M-OMe)<sup>+</sup>],  
206 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (42) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**2-fach:**  $t_R = 7.50 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
 $m/z$  (%): 330 (2) [(M-Me)<sup>+</sup>], 268 (2) [(M-OMe)<sup>+</sup>], 252 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>],  
197 (9) [(SiPh<sub>2</sub>Me)<sup>+</sup>], 72 (59) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



## Synthesevorschrift 5:

AK-DC013



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan **89** (0.51 g, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und bei -80 °C Phenyllithium (1.00 mL, 2.00 M in Diethylether, 2.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 23 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde ein Produktgemisch

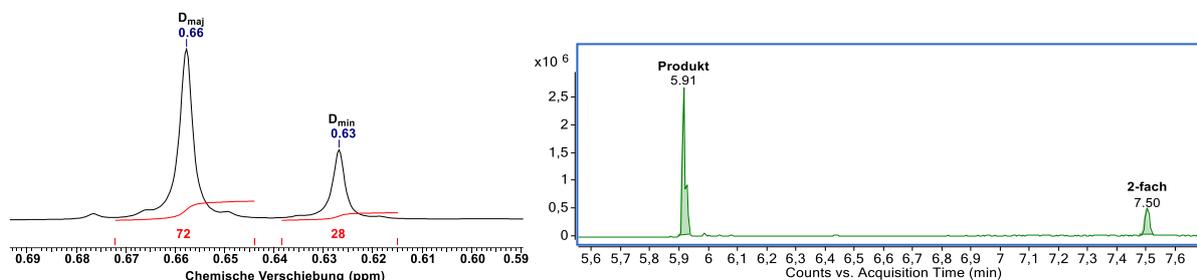
erhalten. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/EI-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert.

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 72:28 (<sup>1</sup>H)

**GC/EI-MS:** **D<sub>maj</sub> 100:**  $t_R = 5.91$  min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)];  
m/z (%): 299 (1) [(M)<sup>+</sup>], 284 (11) [(M-Me)<sup>+</sup>], 268 (2) [(M-OMe)<sup>+</sup>], 206 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (53) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

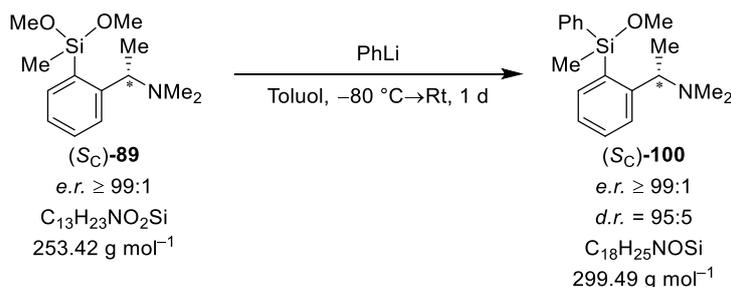
**D<sub>min</sub> 100:**  $t_R = 5.92$  min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)];  
m/z (%): 284 (8) [(M-Me)<sup>+</sup>], 268 (1) [(M-OMe)<sup>+</sup>], 206 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (59) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**2-fach:**  $t_R = 7.50$  min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)];  
m/z (%): 330 (2) [(M-Me)<sup>+</sup>], 268 (2) [(M-OMe)<sup>+</sup>], 252 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 197 (10) [(SiPh<sub>2</sub>Me)<sup>+</sup>], 72 (32) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



## Synthesevorschrift 6:

AK-DC015



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Methyldimethoxysilan **89** (0.50 g, 1.97 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem Toluol vorgelegt und bei –80 °C Phenyllithium (1.00 mL, 2.00 M in Diethylether, 2.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel

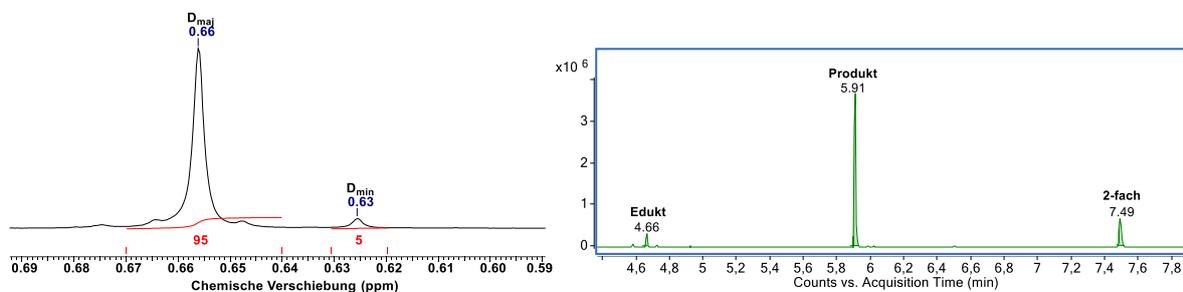
unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/EI-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert.

**d.r.:** Rohprodukt: 95:5 ( $^1\text{H}$ )

**GC/EI-MS:** **Edukt 89:**  $t_{\text{R}} = 4.68 \text{ min}$  [ $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)];  
 $m/z$  (%): 253 (7) [(M) $^+$ ], 238 (100) [(M-Me) $^+$ ], 105 (19) {[MeSi(OMe) $_2$ ] $^+$ },  
 72 (56) [(CH $_3$ CHNMe $_2$ ) $^+$ ].

**Produkt 100:**  $t_{\text{R}} = 5.91 \text{ min}$  [ $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)];  
 $m/z$  (%): 299 (1) [(M) $^+$ ], 284 (13) [(M-Me) $^+$ ], 268 (3) [(M-OMe) $^+$ ],  
 206 (100) [(M-Ph-Me-H) $^+$ ], 72 (42) [(CH $_3$ CHNMe $_2$ ) $^+$ ].

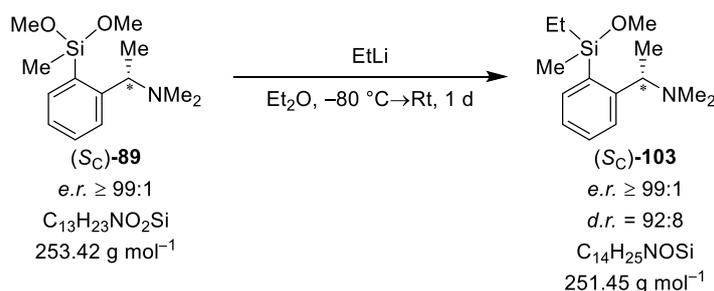
**2-fach:**  $t_{\text{R}} = 7.50 \text{ min}$  [ $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)];  
 $m/z$  (%): 330 (2) [(M-Me) $^+$ ], 268 (2) [(M-OMe) $^+$ ], 252 (100) [(M-Ph-Me-H) $^+$ ],  
 197 (9) [(SiPh $_2$ Me) $^+$ ], 72 (59) [(CH $_3$ CHNMe $_2$ ) $^+$ ].



### 6.2.7.3 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Ethylmethoxysilan (103) mit Ethyllithium

#### Synthesevorschrift 1:

AK-DC017



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Methyldimethoxysilan **89** (0.51 g, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  Ethyllithium (4.00 mL, 0.50 M in Cyclohexan, 2.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel

unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 140 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**103**, 421 mg, 1.67 mmol, 84%). Im Produkt wurden noch Spuren von Edukt und und 2-fach substituierten Produkt nachgewiesen, aufgrund der ähnlichen Siedepunkte konnte das Produkt nicht in Reinform erhalten werden.

**Ausbeute:** 84% (Verunreinigt durch Spuren von Edukt und 2-fach substituierten Produkt)

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 92:8 ( $^{29}\text{Si}$ )

**$^1\text{H}$ -NMR:** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\min}$  0.39,  $D_{\text{maj}}$  0.41 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.86–1.05 (m, 5H;  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ),  $D_{\min}$  1.26,  $D_{\text{maj}}$  1.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 3H;  $\text{CHCH}_3$ ),  $D_{\min}$  2.13,  $D_{\text{maj}}$  2.15 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ],  $D_{\text{maj}}$  3.33,  $D_{\min}$  3.33 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.61 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 1H;  $\text{CHCH}_3$ ), 7.14–7.18 (m, 1H;  $H_{\text{Ar},5}$ ), 7.31 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar},4}$ ), 7.66 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar},6}$ ), 7.82 (d, 1H;  $H_{\text{Ar},3}$ ) ppm.

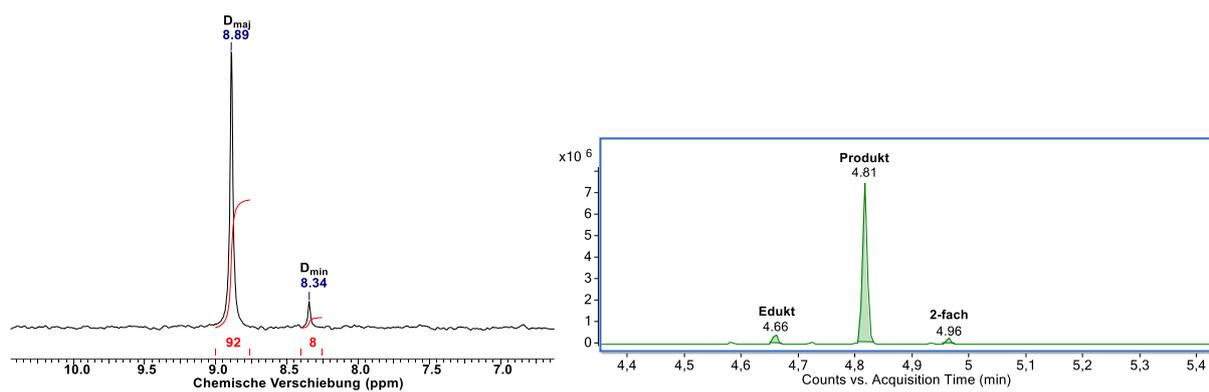
**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.2$  (1C;  $\text{SiCH}_3$ ), 7.5 (1C;  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 8.8 (1C;  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 22.1 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 44.0 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 50.8 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 65.3 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 126.7 (1C;  $C_{\text{Ar},5}$ ), 127.2 (1C;  $C_{\text{Ar},3}$ ), 130.8 (1C;  $C_{\text{Ar},4}$ ), 135.2 (1C;  $C_{\text{Ar},1}$ ), 135.8 (1C;  $C_{\text{Ar},6}$ ), 153.9 (1C;  $C_{\text{Ar},2}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\min}$  8.3,  $D_{\text{maj}}$  8.9 [1Si;  $\text{SiMeEtOMe}$ ] ppm.

**GC/EI-MS:** **Edukt 89:**  $t_{\text{R}} = 4.66$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 253 (4) [(M) $^+$ ], 238 (100) [(M–Me) $^+$ ], 105 (19) [(MeSiOMe) $_2^+$ ], 72 (61) [(CH<sub>3</sub>CHNMe) $_2^+$ ].

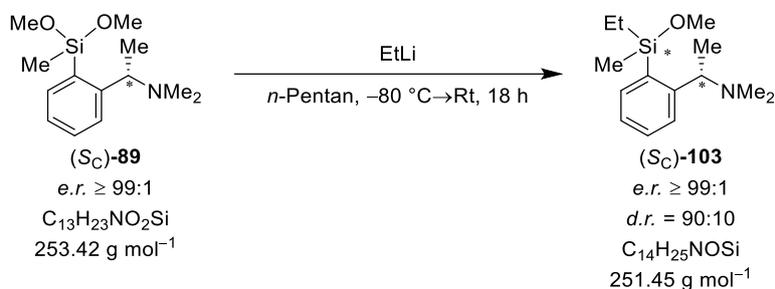
**Produkt 103:**  $t_{\text{R}} = 5.81$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 251 (3) [(M) $^+$ ], 236 (100) [(M–Me) $^+$ ], 222 (4) [(M–Et) $^+$ ], 204 (18) [(M–OMe–Me–H) $^+$ ], 72 (96) [(CH<sub>3</sub>CHNMe) $_2^+$ ].

**2-fach:**  $t_{\text{R}} = 4.49$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 249 (3) [(M) $^+$ ], 234 (100) [(M–Me) $^+$ ], 220 (14) [(M–Et) $^+$ ], 148 (13) [(M–SiEt<sub>2</sub>Me) $^+$ ], 101 (4) [(SiEt<sub>2</sub>Me) $^+$ ], 72 (83) [(CH<sub>3</sub>CHNMe) $_2^+$ ].



## Synthesevorschrift 2:

AK-AR002



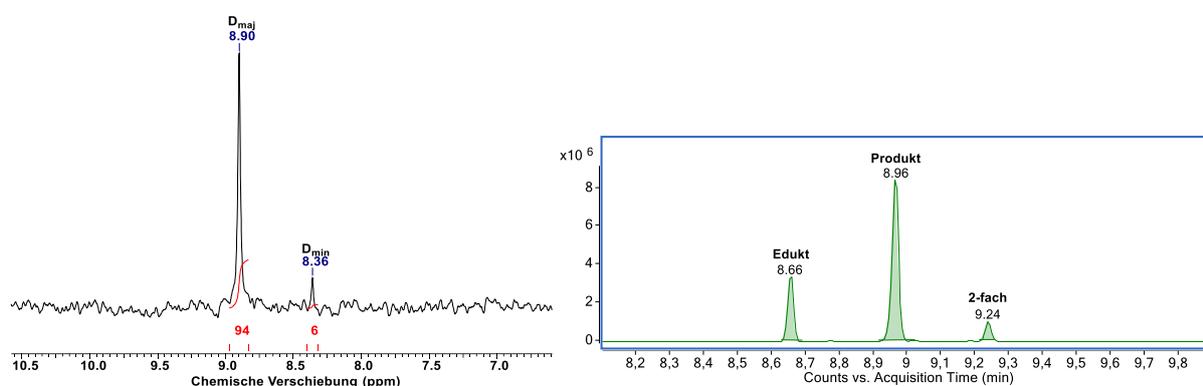
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan **89** (0.75 g, 2.96 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei -80 °C Ethyllithium (5.90 mL, 0.50 M in Cyclohexan, 2.95 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 18 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 130 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produktgemisch in Form eines farblosen Öls erhalten. Aufgrund der ähnlichen Siedepunkte konnte das Produkt nicht in Reinform erhalten werden.

**d.r.:** Rohprodukt: 94:6 (<sup>29</sup>Si); Nach Kugelrohrdestillation: 90:10 (<sup>29</sup>Si)

**GC/EI-MS: Edukt 89:** *t<sub>R</sub>* = 8.66 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; *m/z* (%): 253 (4) [(M)<sup>+</sup>], 238 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 206 (21) [(M–OMe–Me–H)<sup>+</sup>], 105 (43) [(MeSiOMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (58) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

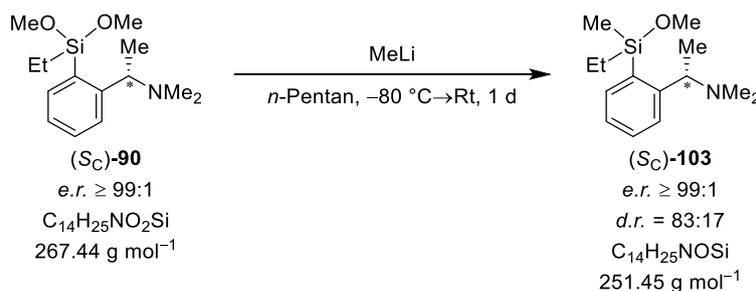
**Produkt 103:** *t<sub>R</sub>* = 8.96 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; *m/z* (%): 251 (3) [(M)<sup>+</sup>], 236 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 222 (4) [(M–Et)<sup>+</sup>], 204 (19) [(M–OMe–Me–H)<sup>+</sup>], 72 (60) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**2-fach:**  $t_R = 9.24$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)];  
 m/z (%): 249 (3) [(M)<sup>+</sup>], 234 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 220 (17) [(M–Et)<sup>+</sup>], 148 (13) [(M–SiEt<sub>2</sub>Me)<sup>+</sup>], 101 (6) [(SiEt<sub>2</sub>Me)<sup>+</sup>], 72 (93) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



#### 6.2.7.4 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Ethylmethoxysilan (**103**) mit Methyllithium

AK-AR016



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan **90** (0.75 g, 2.80 mmol, 1.0 eq.) in 7.5 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei –80 °C Methyllithium (1.80 mL, 1.60 M in Diethylether, 2.88 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 24 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 140 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**103**, 615 mg, 2.30 mmol, 82%). Im Produkt wurden noch Spuren von 2-fach substituierten Produkt nachgewiesen, aufgrund der ähnlichen Siedepunkte konnte das Produkt nicht in Reinform erhalten werden.

**Ausbeute:** 82% (Verunreinigt durch Spuren von 2-fach substituierten Produkt)

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 83:17 (<sup>29</sup>Si)

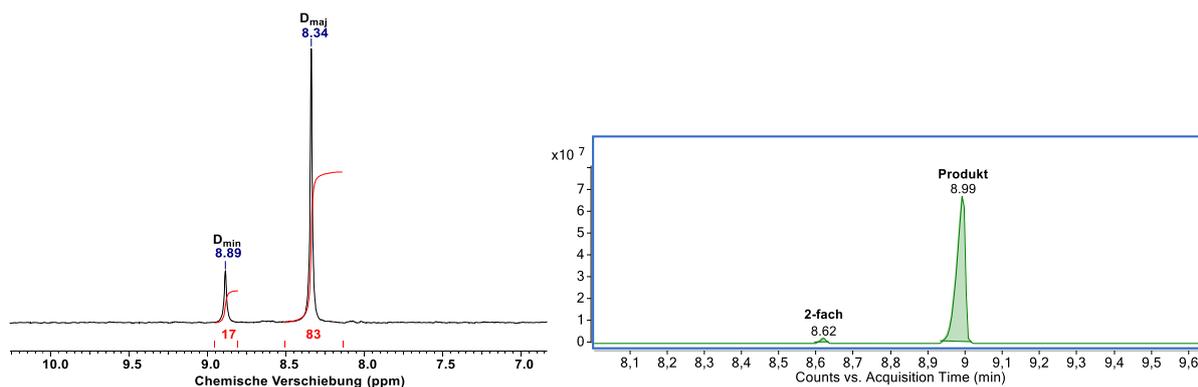
**$^1\text{H-NMR}$ :** (600.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{maj}}$  0.39,  $D_{\text{min}}$  0.41 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.86–0.98 (m, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.02–1.06 (m, 3H;  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  1.26,  $D_{\text{min}}$  1.30 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.42$  Hz, 3H;  $\text{CHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  2.13,  $D_{\text{min}}$  2.15 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ],  $D_{\text{min}}$  3.33,  $D_{\text{maj}}$  3.33 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.61 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.42$  Hz, 1H;  $\text{CHCH}_3$ ), 7.16–7.18 (m, 1H;  $H_{\text{Ar},5}$ ), 7.29–7.32 (m, 1H;  $H_{\text{Ar},4}$ ),  $D_{\text{min}}$  7.67,  $D_{\text{maj}}$  7.71 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar},6}$ ),  $D_{\text{maj}}$  7.79,  $D_{\text{min}}$  7.82 (d, 1H;  $H_{\text{Ar},3}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (150.94 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{maj}}$  -2.6,  $D_{\text{min}}$  -2.2 (1C;  $\text{SiCH}_3$ ),  $D_{\text{min}}$  7.5,  $D_{\text{maj}}$  7.6 (1C;  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ),  $D_{\text{min}}$  8.8,  $D_{\text{maj}}$  9.0 (1C;  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  21.4,  $D_{\text{min}}$  22.1 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  43.8,  $D_{\text{min}}$  44.0 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ],  $D_{\text{maj}}$  50.6,  $D_{\text{min}}$  50.8 (1C;  $\text{OCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  65.0,  $D_{\text{min}}$  65.3 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  126.7,  $D_{\text{min}}$  126.7 (1C;  $C_{\text{Ar},5}$ ),  $D_{\text{maj}}$  127.1,  $D_{\text{min}}$  127.2 (1C;  $C_{\text{Ar},3}$ ),  $D_{\text{maj}}$  130.7,  $D_{\text{min}}$  130.8 (1C;  $C_{\text{Ar},4}$ ), 135.3 (1C;  $C_{\text{Ar},1}$ ),  $D_{\text{min}}$  135.8,  $D_{\text{maj}}$  135.9 (1C;  $C_{\text{Ar},6}$ ),  $D_{\text{maj}}$  153.7,  $D_{\text{min}}$  153.9 (1C;  $C_{\text{Ar},2}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (119.26 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{maj}}$  8.3,  $D_{\text{min}}$  8.9 [1Si;  $\text{SiMeEtOMe}$ ] ppm.

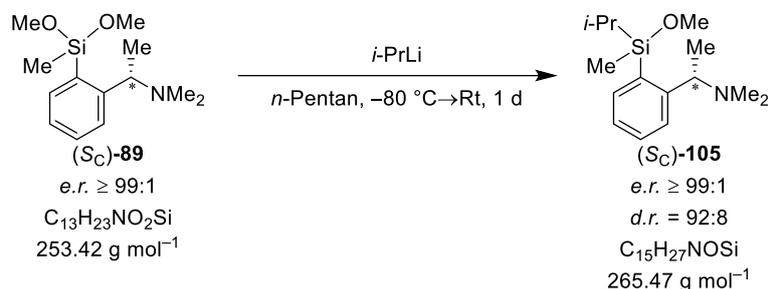
**GC/EI-MS:** **2-fach:**  $t_{\text{R}} = 8.62$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C  $\text{min}^{-1}$  – 290 °C (2.0 min)];  $m/z$  (%): 235 (3) [ $(\text{M})^+$ ], 220 (100) [ $(\text{M}-\text{Me})^+$ ], 220 (14) [ $(\text{M}-\text{Et})^+$ ], 148 (10) [ $(\text{M}-\text{SiMe}_2\text{Et})^+$ ], 87 (8) [ $(\text{SiMe}_2\text{Et})^+$ ], 72 (70) [ $(\text{CH}_3\text{CHNMe}_2)^+$ ].

**Produkt 103:**  $t_{\text{R}} = 8.99$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C  $\text{min}^{-1}$  – 290 °C (2.0 min)];  $m/z$  (%): 251 (8) [ $(\text{M})^+$ ], 236 (100) [ $(\text{M}-\text{Me})^+$ ], 206 (8) [ $(\text{M}-\text{Et})^+$ ], 204 (33) [ $(\text{M}-\text{OMe}-\text{Me}-\text{H})^+$ ], 72 (100) [ $(\text{CH}_3\text{CHNMe}_2)^+$ ].



6.2.7.5 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methylisopropylmethoxysilan (**105**) mit *i*-Propyllithium

AK-DC020



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Methyldimethoxysilan **89** (0.50 g, 1.97 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  *i*-Propyllithium (2.80 mL, 0.70 M in *n*-Pentan, 1.96 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 21 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:  $125\text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produktgemisch (**105**, 463 mg, 1.74 mmol, 89%) in Form eines farblosen Öls erhalten. Im Produkt wurden noch Spuren von Edukt und 2-fach substituierten Produkt nachgewiesen.

**Ausbeute:** 89% (Spuren von Edukt und 2-fach substituierten Produkt)

***d.r.*:** Nach Kugelrohrdestillation: 92:8 (<sup>29</sup>Si)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = D_{\min}$  0.38,  $D_{\text{maj}}$  0.39 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>),  $D_{\text{maj}}$  0.99,  $D_{\min}$  1.05 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.43 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>),  $D_{\min}$  1.15,  $D_{\text{maj}}$  1.16 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.34 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>),  $D_{\min}$  1.27,  $D_{\text{maj}}$  1.31 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.39 Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), 1.29–1.37 (m, 1H; SiCHCH<sub>3</sub>),  $D_{\min}$  2.14,  $D_{\text{maj}}$  2.17 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],  $D_{\text{maj}}$  3.32,  $D_{\min}$  3.33 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.64 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.39 Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.14–7.19 (m, 1H; *H*<sub>Ar,5</sub>), 7.31 (dt, 1H; *H*<sub>Ar,4</sub>),  $D_{\text{maj}}$  7.59,  $D_{\min}$  7.67 (dd, 1H; *H*<sub>Ar,6</sub>),  $D_{\min}$  7.82,  $D_{\text{maj}}$  7.86 (d, 1H; *H*<sub>Ar,3</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -5.0$  (1C; SiCH<sub>3</sub>), 15.8 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 17.7 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 17.8 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 22.6 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 44.2 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 51.3 (1C; OCH<sub>3</sub>), 65.4 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 126.6 (1C; *C*<sub>Ar,5</sub>), 127.3 (1C; *C*<sub>Ar,3</sub>), 130.8 (1C; *C*<sub>Ar,4</sub>), 134.8 (1C; *C*<sub>Ar,1</sub>), 136.0 (1C; *C*<sub>Ar,6</sub>), 154.1 (1C; *C*<sub>Ar,2</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = D_{\min}$  9.1,  $D_{\text{maj}}$  10.1 [1Si; SiMePrOMe] ppm.

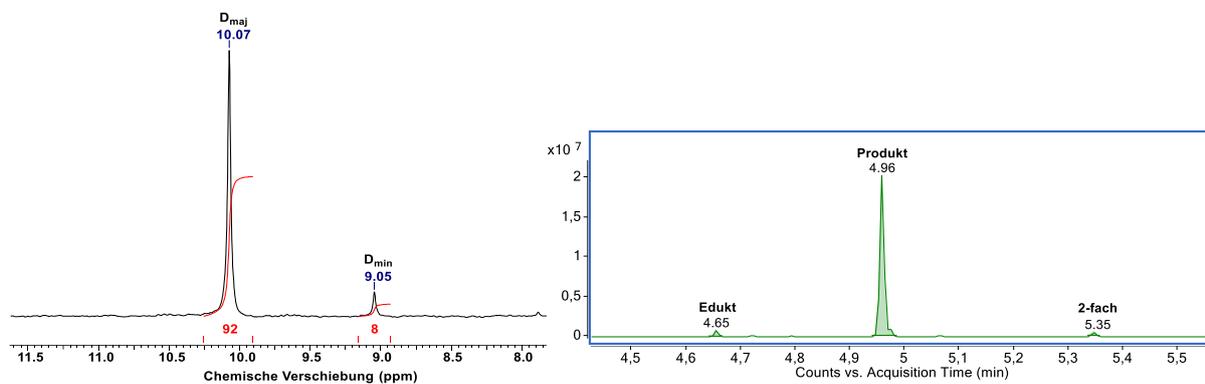
**GC/EI-MS:**

**Edukt 89:**  $t_R = 4.65 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 253 (3) [(M)<sup>+</sup>], 238 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 105 (28) [(MeSiOMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (96) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**D<sub>maj</sub> 105:**  $t_R = 4.96 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 265 (6) [(M)<sup>+</sup>], 250 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 222 (8) [(M–Pr)<sup>+</sup>], 218 (16) [(M–OMe–Me–H)<sup>+</sup>], 72 (70) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

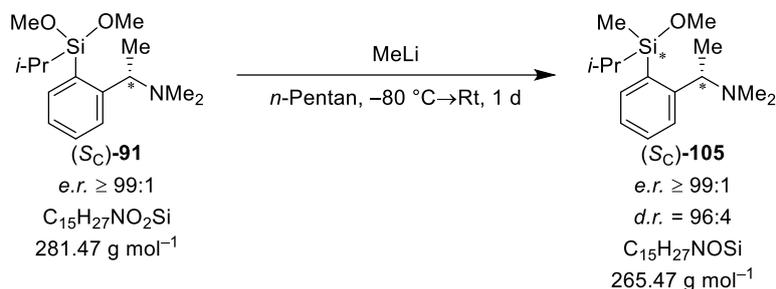
**D<sub>min</sub> 105:**  $t_R = 4.98 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 265 (5) [(M)<sup>+</sup>], 250 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 222 (7) [(M–Pr)<sup>+</sup>], 218 (26) [(M–OMe–Me–H)<sup>+</sup>], 72 (75) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**2-fach:**  $t_R = 5.35 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
 m/z (%): 277 (8) [(M)<sup>+</sup>], 277 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 234 (36) [(M–Pr)<sup>+</sup>], 148 (19) [(M–SiPr<sub>2</sub>Me)<sup>+</sup>], 72 (91) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



### 6.2.7.6 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Methylisopropylmethoxysilan (105) mit Methyllithium

AK-DC043



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Isopropyldimethoxysilan **91** (0.49 g, 1.74 mmol, 1.0 eq.) in 7 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei –80 °C Methyllithium (1.10 mL, 1.60 M in Diethylether, 1.76 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 23 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die

vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 125 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produktgemisch (**105**, 348 mg, 1.31 mmol, 75%) in Form eines farblosen Öls erhalten. Im Produkt wurden noch Spuren von Edukt und und 2-fach substituierten Produkt nachgewiesen.

**Ausbeute:** 75% (Spuren von Edukt und 2-fach substituierten Produkt)

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 96:4 ( $^{29}\text{Si}$ )

**$^1\text{H-NMR}$ :** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{maj}}$  0.38,  $D_{\text{min}}$  0.39 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  0.99,  $D_{\text{min}}$  1.05 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.21$  Hz, 3H;  $\text{SiCHCH}_3$ ),  $D_{\text{min}}$  1.15,  $D_{\text{maj}}$  1.16 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.97$  Hz, 3H;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 1.19–1.26 (m, 1H;  $\text{SiCHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  1.27,  $D_{\text{min}}$  1.31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.48$  Hz, 3H;  $\text{NCHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  2.14,  $D_{\text{min}}$  2.17 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ],  $D_{\text{min}}$  3.32,  $D_{\text{maj}}$  3.33 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.60 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.48$  Hz, 1H;  $\text{NCHCH}_3$ ), 7.14–7.19 (m, 1H;  $H_{\text{Ar},5}$ ), 7.31 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar},4}$ ),  $D_{\text{min}}$  7.59,  $D_{\text{maj}}$  7.67 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar},6}$ ),  $D_{\text{maj}}$  7.82,  $D_{\text{min}}$  7.86 (d, 1H;  $H_{\text{Ar},3}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.0$  (1C;  $\text{SiCH}_3$ ), 15.9 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 17.7 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 17.9 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 21.7 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 43.9 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 51.0 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 65.0 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 126.6 (1C;  $C_{\text{Ar},5}$ ), 127.2 (1C;  $C_{\text{Ar},3}$ ), 130.7 (1C;  $C_{\text{Ar},4}$ ), 134.7 (1C;  $C_{\text{Ar},1}$ ), 136.2 (1C;  $C_{\text{Ar},6}$ ), 153.8 (1C;  $C_{\text{Ar},2}$ ) ppm.

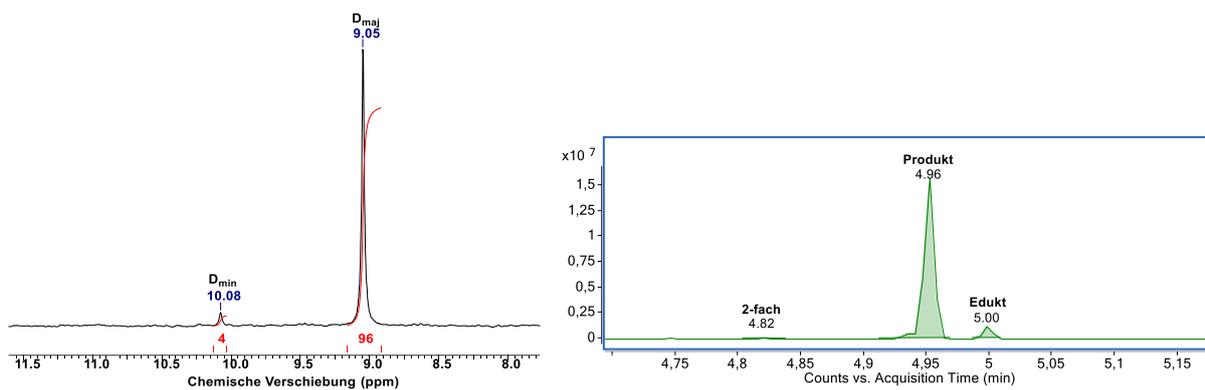
**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{maj}}$  9.1,  $D_{\text{min}}$  10.1 [1Si;  $\text{SiMePrOMe}$ ] ppm.

**GC/EI-MS:** **2-fach:**  $t_{\text{R}} = 4.82$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 249 (1) [(M) $^+$ ], 234 (100) [(M–Me) $^+$ ], 206 (24) [(M–*i*-Pr) $^+$ ], 148 (10) [(M–SiPrMe $_2$ ) $^+$ ], 147 (16) [(M–Me–NMe $_2$ –*i*-Pr) $^+$ ], 145 (31) [(M–Me $_4$ –NMe $_2$ ) $^+$ ], 72 (75) [(CH $_3$ CHNMe $_2$ ) $^+$ ].

**$D_{\text{min}}$  105:**  $t_{\text{R}} = 4.94$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 265 (5) [(M) $^+$ ], 250 (99) [(M–Me) $^+$ ], 222 (8) [(M–Pr) $^+$ ], 218 (16) [(M–OMe–Me–H) $^+$ ], 72 (100) [(CH $_3$ CHNMe $_2$ ) $^+$ ].

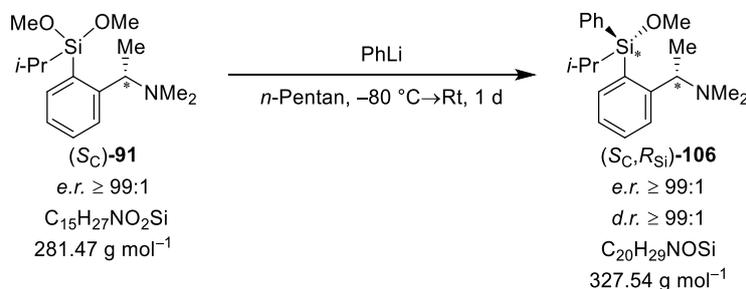
**$D_{\text{maj}}$  105:**  $t_{\text{R}} = 4.96$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 265 (6) [(M) $^+$ ], 250 (100) [(M–Me) $^+$ ], 222 (7) [(M–Pr) $^+$ ], 218 (22) [(M–OMe–Me–H) $^+$ ], 72 (34) [(CH $_3$ CHNMe $_2$ ) $^+$ ].

**Edukt 91:**  $t_{\text{R}} = 5.00$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 281 (6) [(M) $^+$ ], 266 (100) [(M–Me) $^+$ ], 163 (15) [(M–OMe–NMe $_2$ –*i*-Pr) $^+$ ], 148 (4) [(M–SiPrOMe $_2$ ) $^+$ ], 133 (10) [(SiPrOMe $_2$ ) $^+$ ], 72 (49) [(CH $_3$ CHNMe $_2$ ) $^+$ ].



### 6.2.7.7 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan (**106**) mit Phenyllithium

AK-DC038



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-*i*-Propyldimethoxysilan **91** (0.50 g, 1.78 mmol, 1.0 eq.) in 7 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  Phenyllithium (0.90 mL, 2.00 M in Dibutylether, 1.80 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**106**, 500 mg, 1.53 mmol, 86%).

**Ausbeute:** 86%

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation:  $\geq$  99:1

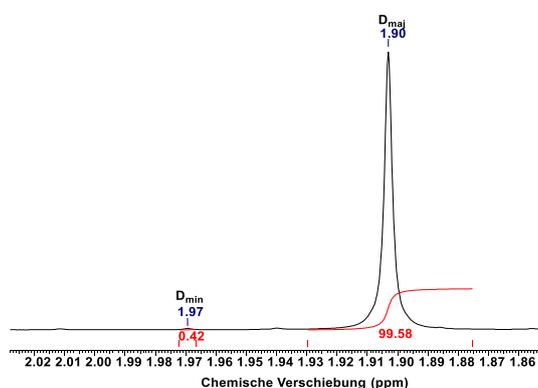
**$^1\text{H-NMR}$ :** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.06 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), 1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.34$  Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.34$  Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.62 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 7.34$  Hz, 1H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.90 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.41 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.51 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.16–7.18 (m, 3H;  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ), 7.21 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,5}}$ ), 7.32 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,4}}$ ), 7.61–7.63 (m, 2H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ), 7.76 (d, 1H;  $H_{\text{Ar,3}}$ ), 7.93 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar,6}}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 14.0 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 18.5 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 18.8 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 20.0 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 43.4 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 51.9 (1C; OCH<sub>3</sub>), 64.2 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 126.5 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.4 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 128.3 (2C; C<sub>Ph,meta</sub>), 129.9 (1C; C<sub>Ph,para</sub>), 130.9 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 133.3 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 135.6 (2C; C<sub>Ph,ortho</sub>), 136.1 (1C; C<sub>Ph,ipso</sub>), 137.0 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 154.2 (1C; C<sub>Ar,2</sub>) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -4.2 (1 Si; SiPhPrOMe) ppm.

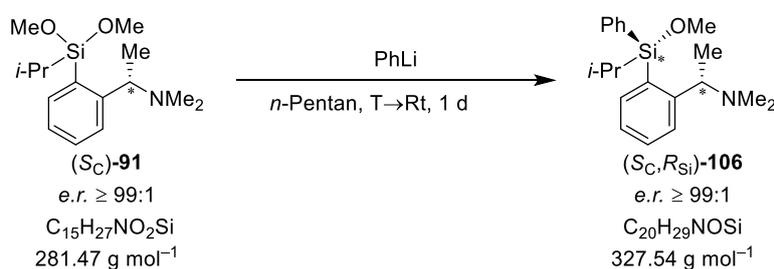
**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}}$  = 6.25 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z(%): 327 (4) [(M)<sup>+</sup>], 312 (19) [(M-Me)<sup>+</sup>], 234 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (28) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 73.34% H: 8.92% N: 4.28%  
gemessen: C: 73.50% H: 8.80% N: 4.30%



### 6.2.7.8 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan (**106**) mit Phenyllithium bei verschiedenen Temperaturen

AK-TB004A-C/AK126



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Isopropyldimethoxysilan **91** (0.50 g, 1.78 mmol, 1.0 eq.) in 7 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei einer Temperatur *T* (siehe Tabelle 6.2) Phenyllithium (0.90 mL, 2.00 M in Dibutylether, 1.80 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 1 d Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether

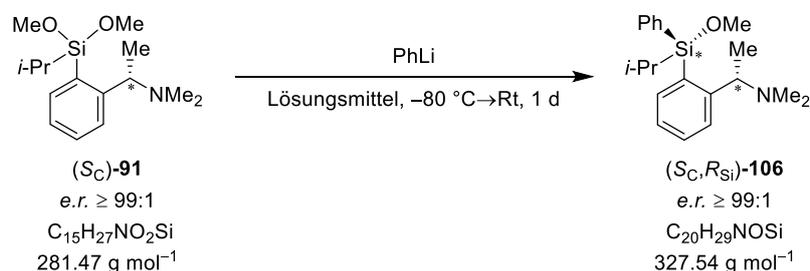
(3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurden die Rohprodukte mittels GC/El-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert. **Eintrag 1–3** wurden über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 175 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) aufgereinigt und das Produkt (**106**, siehe Tabelle 6.2) in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Tabelle 6.2:** Reaktionsbedingungen für die Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Isopropylphenylmethoxysilan (**106**), erhaltene Diastereomerenverhältnisse aus den Rohprodukt-NMRs und isolierte Ausbeuten.

Eintrag	Temperatur T	d.r.	Ausbeute
1	-80 °C	≥ 99:1	368 mg, 1.12 mmol, 63%
2	-40 °C	≥ 99:1	758 mg, 2.31 mmol, 65%
3	-0 °C	≥ 99:1	
4	Rt	≥ 99:1	–

#### 6.2.7.9 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan (**106**) mit Phenyllithium in verschiedenen Lösungsmitteln

AK-TB006A-C



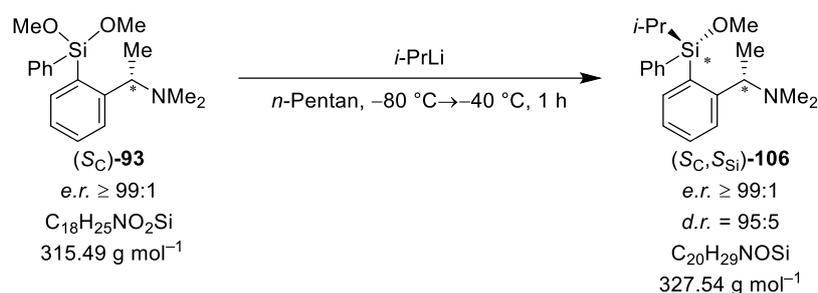
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Isopropyldimethoxysilan **91** (0.50 g, 1.78 mmol, 1.0 eq.) in 7 mL trockenem **Lösungsmittel** vorgelegt und bei -80 °C Phenyllithium (0.90 mL, 2.00 M in Dibutylether, 1.80 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 1 d Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurden die Rohprodukte mittels GC/El-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert. **Eintrag 1–3** wurden über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 175 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) aufgereinigt und das Produkt (**106**, siehe Tabelle 6.3) in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Tabelle 6.3:** Reaktionsbedingungen für die Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-*i*-Propylphenylmethoxysilan (**106**), erhaltene Diastereomerenverhältnisse aus den Rohprodukt-NMRs und isolierte Ausbeuten.

Eintrag	Lösungsmittel	<i>d.r.</i>	Ausbeute
1	Tetrahydrofuran	78:22	351 mg, 1.07 mmol, 60%
2	Diethylether	98:2	282 mg, 0.86 mmol, 48%
3	Toluol	≥ 99:1	170 mg, 0.52 mmol, 29%

### 6.2.7.10 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan (**106**) mit *i*-Propyllithium

AK-DC032



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan **93** (0.50 g, 1.58 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  *i*-Propyllithium (2.30 mL, 0.70 M in *n*-Pentan, 1.61 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Lösung für 1 h bis zu einer Temperatur von  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**106**, 448 mg, 1.37 mmol, 87%).

**Ausbeute:** 87%

***d.r.*:** Nach Kugelrohrdestillation: 95:5 (<sup>1</sup>H)

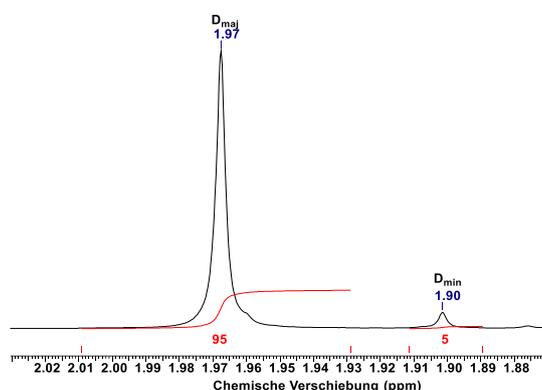
**<sup>1</sup>H-NMR:** (600.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = D<sub>min</sub> 1.06, D<sub>maj</sub> 1.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.42 Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 1.14, D<sub>min</sub> 1.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.43 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 1.24, D<sub>min</sub> 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.43 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.60 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.43 Hz, 1H; SiCHCH<sub>3</sub>), D<sub>min</sub> 1.90, D<sub>maj</sub> 1.97 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.41 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.54 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.42 Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.17–7.22 (m, 4H; H<sub>Ph,meta,para</sub>, H<sub>Ar,5</sub>), 7.32 (t, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.61–7.63 (m, 2H; H<sub>Ph,ortho</sub>), 7.75–7.94 (d, 2H; H<sub>Ar,3,6</sub>) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (150.94 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 13.7 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 18.2 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 18.5 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 22.2 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 43.9 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 52.0 (1C; OCH<sub>3</sub>), 64.9 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 126.5 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.6 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 128.3 (2C; C<sub>Ph,meta</sub>), 130.0 (1C; C<sub>Ph,para</sub>), 131.1 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 133.1 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 135.7 (2C; C<sub>Ph,ortho</sub>), 136.3 (1C; C<sub>Ph,ipso</sub>), 136.7 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 154.5 (1C; 1C; C<sub>Ar,2</sub>) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (119.26 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = D<sub>min</sub> -4.2, D<sub>maj</sub> -3.2 (1 Si; SiPhPrOMe) ppm.

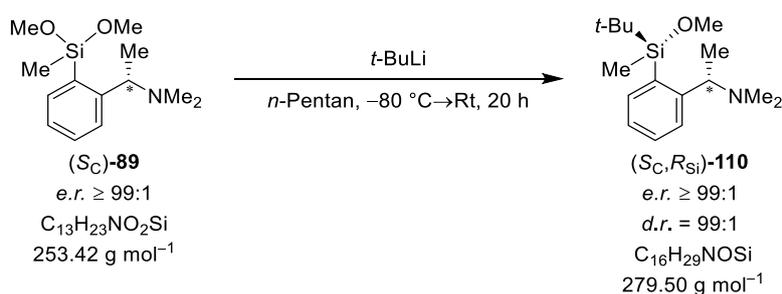
**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}}$  = 11.77 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 327 (3) [(M)<sup>+</sup>], 312 (12) [(M-Me)<sup>+</sup>], 234 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (12) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 73.34% H: 8.92% N: 4.28%  
gemessen: C: 73.2% H: 9.30% N: 4.10%



### 6.2.7.11 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylmethylmethoxysilan (**110**) mit *t*-Butyllithium

AK-AR007



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Methyldimethoxysilan **89** (0.75 g, 2.96 mmol, 1.0 eq.) in 7.5 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei -80 °C *t*-Butyllithium (1.55 mL, 1.90 M in *n*-Pentan, 2.95 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegossen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel

unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 165 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**110**, 616 mg, 2.20 mmol, 75%).

**Ausbeute:** 75%

**d.r.:** Rohprodukt: 99:1 ( $^{29}\text{Si}$ ); Nach Kugelrohrdestillation: 99:1 ( $^{29}\text{Si}$ )

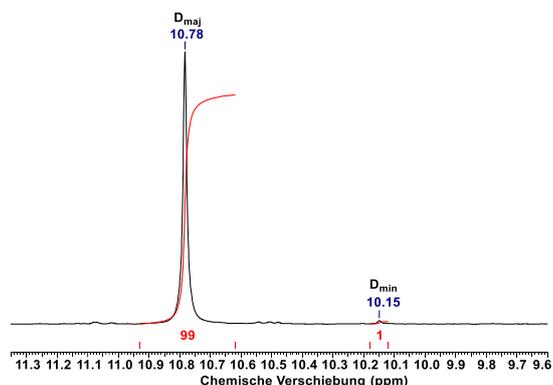
**$^1\text{H}$ -NMR:** (600.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.43$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 1.05 [s, 9H;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.33$  Hz, 3H;  $\text{CHCH}_3$ ), 2.23 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.33 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.69 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.33$  Hz, 1H;  $\text{CHCH}_3$ ), 7.14 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar},5}$ ), 7.30 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar},4}$ ), 7.59 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar},6}$ ), 7.94 (d, 1H;  $H_{\text{Ar},3}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (150.94 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -3.7$  (1C;  $\text{SiCH}_3$ ), 19.9 [1C;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ], 23.8 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 27.3 [3C;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ], 44.3 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 51.5 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 65.1 (1C;  $\text{CHCH}_3$ ), 126.2 (1C;  $C_{\text{Ar},5}$ ), 127.6 (1C;  $C_{\text{Ar},3}$ ), 130.5 (1C;  $C_{\text{Ar},4}$ ), 134.2 (1C;  $C_{\text{Ar},1}$ ), 136.4 (1C;  $C_{\text{Ar},6}$ ), 154.4 (1C;  $C_{\text{Ar},2}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (119.26 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{min}} 10.1$ ,  $D_{\text{maj}} 10.8$  [1Si;  $\text{SiMeBuOMe}$ ] ppm.

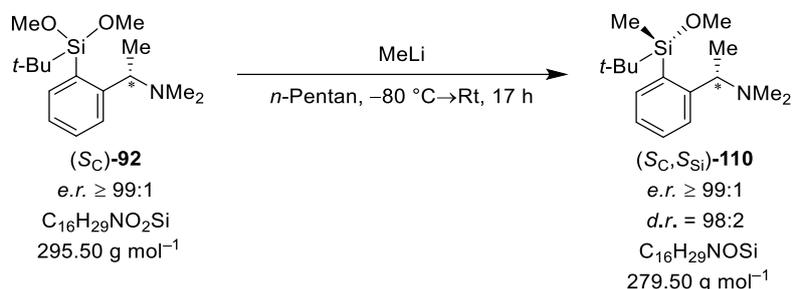
**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 9.58$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C  $\text{min}^{-1}$  – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 279 (8) [(M) $^+$ ], 264 (100) [(M–Me) $^+$ ], 232 (18) [(M–OMe–Me–H) $^+$ ], 148 (16) [(M–SiMeBuOMe) $^+$ ], 72 (100) [( $\text{CH}_3\text{CHNMe}_2$ ) $^+$ ].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 68.76% H: 10.46% N: 5.01%  
gemessen: C: 69.10% H: 10.80% N: 5.10%



## 6.2.7.12 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Tertbutylmethoxysilan (110) mit Methyllithium

AK-AR019

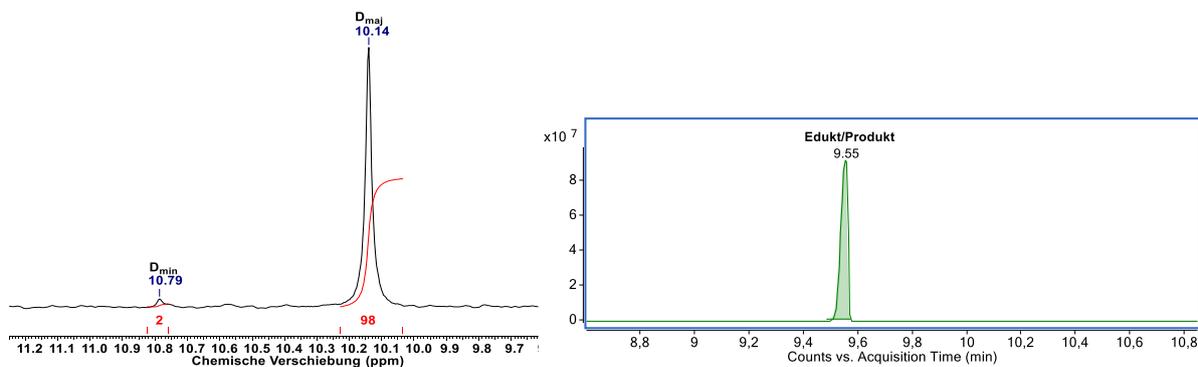


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Tertbutyldimethoxysilan **92** (0.87 g, 2.94 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80^\circ\text{C}$  Methyllithium (1.80 mL, 1.60 M in Diethylether, 2.88 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 17 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 100:0 + 5% Vol.  $\text{Et}_3\text{N}$ ) wurde das Produktgemisch in Form eines farblosen Öls erhalten. Aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften konnte das Produkt nicht in Reinform erhalten werden.

**d.r.:** Rohprodukt: 98:2 ( $^{29}\text{Si}$ )

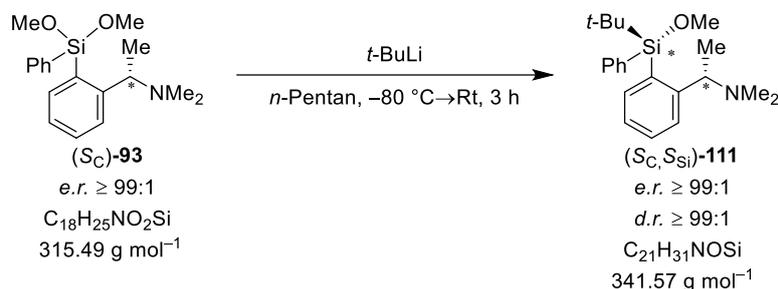
**GC/EI-MS:** **Edukt 92:**  $t_R = 9.55 \text{ min}$  [ $50^\circ\text{C}$  (0.5 min) –  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $290^\circ\text{C}$  (2.0 min)]; *m/z* (%): 295 (4) [(*M*)<sup>+</sup>], 280 (85) [(*M*-Me)<sup>+</sup>], 248 (14) [(*M*-OMe-Me-H)<sup>+</sup>], 148 (15) [(*M*-SiMeBuOMe)<sup>+</sup>], 147 (50) [(SiMeBuOMe)<sup>+</sup>], 72 (100) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Produkt 110:**  $t_R = 9.55 \text{ min}$  [ $50^\circ\text{C}$  (0.5 min) –  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $290^\circ\text{C}$  (2.0 min)]; *m/z* (%): 264 (100) [(*M*-Me)<sup>+</sup>], 232 (15) [(*M*-OMe-Me-H)<sup>+</sup>], 148 (15) [(*M*-SiMeBuOMe)<sup>+</sup>], 72 (100) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



6.2.7.13 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan (**111**) mit *t*-Butyllithium

AK128



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan **93** (752 mg, 2.38 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  *t*-Butyllithium (1.25 mL, 1.90 M in *n*-Pentan, 2.38 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Lösung für 3 h bis zu Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**111**, 646 mg, 1.89 mmol, 79%).

**Ausbeute:** 79%

**d.r.:** Rohprodukt:  $\geq 99:1$  ( $^1\text{H}$ ); Nach Kugelrohrdestillation:  $> 99:1$  ( $^1\text{H}$ )

**$^1\text{H-NMR}$ :** (600.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.16$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.33$  Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), 1.24 [s, 9H; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.14 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.40 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.77 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.33$  Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.09 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar},5}$ ), 7.14–7.17 (m, 3H;  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ), 7.31 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar},4}$ ), 7.66–7.68 (m, 2H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ), 7.73 (dd, 2H;  $H_{\text{Ar},6}$ ), 8.03 (d, 1H;  $H_{\text{Ar},3}$ ) ppm.

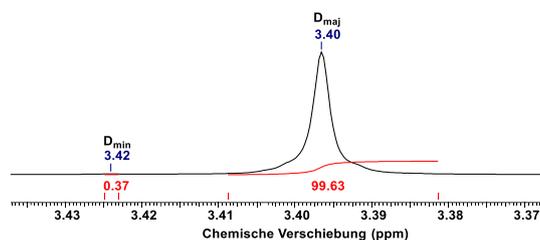
**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (150.94 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.0$  [1C; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 24.0 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 28.5 [3C; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 44.4 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 52.7 (1C; OCH<sub>3</sub>), 64.7 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 125.8 (1C;  $C_{\text{Ar},5}$ ), 127.8 (1C;  $C_{\text{Ar},3}$ ), 128.3 (2C;  $C_{\text{Ph,meta}}$ ), 130.0 (1C;  $C_{\text{Ph,para}}$ ), 130.9 (1C;  $C_{\text{Ar},4}$ ), 132.5 (1C;  $C_{\text{Ar},1}$ ), 136.2 (2C;  $C_{\text{Ph,ortho}}$ ), 136.5 (1C;  $C_{\text{Ph,ipso}}$ ), 137.1 (1C;  $C_{\text{Ar},6}$ ), 155.7 (1C; 1C;  $C_{\text{Ar},2}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (119.26 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.52$  (1Si; SiPhBuOMe) ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 11.89$  min [ $50\text{ }^\circ\text{C}$  (0.5 min) –  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $290\text{ }^\circ\text{C}$  (2.0 min)]; m/z (%): 326 (12) [(M–Me)<sup>+</sup>], 284 (14) [(M–Bu)<sup>+</sup>], 248 (100) [(M–Ph–Me–H)<sup>+</sup>], 209 (34) [(M–Bu–OMe–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (37) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

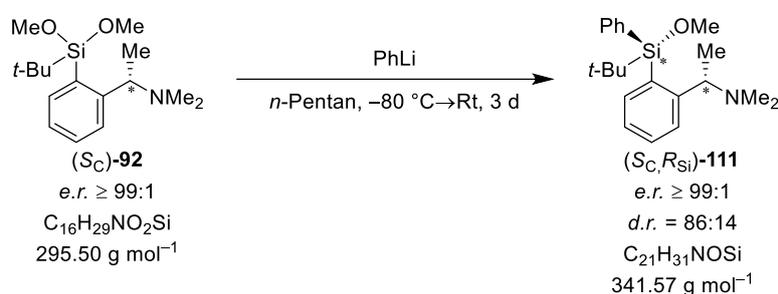
**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 73.84% H: 9.15% N: 4.10%

gemessen: C: 73.70% H: 9.20% N: 4.10%



#### 6.2.7.14 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan (**111**) mit Phenyllithium

AK140



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Tertbutyldimethoxysilan **92** (997 mg, 3.37 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  *t*-Butyllithium (1.80 mL, 1.90 M in *n*-Pentan, 3.42 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegropft. Nach Erwärmen auf  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Reaktion auf  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  runtergekühlt und weitere 1.00 mL *t*-Butyllithium (1.00 mL, 1.90 M in *n*-Pentan, 1.90 mmol, 0.5 eq.) hinzugefügt und für weitere 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ ) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**111**, 860 mg, 2.52 mmol, 74%).

**Ausbeute:** 74%

**d.r.:** Rohprodukt: = 86:14 ( $^1\text{H}$ ); Nach Kugelrohrdestillation: = 86:14 ( $^1\text{H}$ )

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500.04 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = D_{\min}$  1.16,  $D_{\text{maj}}$  1.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.33 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{NCHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  1.23,  $D_{\min}$  1.24 [s, 9H;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ],  $D_{\text{maj}}$  1.99,  $D_{\min}$  2.14 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ],  $D_{\min}$  3.40,  $D_{\text{maj}}$  3.42 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  3.76,  $D_{\min}$  3.77 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.33 \text{ Hz}$ , 1H;  $\text{NCHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  7.11,  $D_{\min}$  7.09 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar},5}$ ), 7.12–

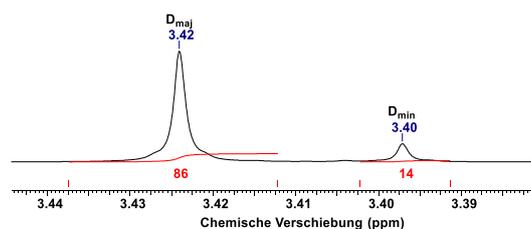
7.23 (m, 3H;  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ), 7.31 (t, 1H;  $H_{\text{Ar,4}}$ ), 7.65–7.68 (m, 2H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ),  
 $D_{\text{min}}$  7.73,  $D_{\text{maj}}$  7.79 (dd, 2H;  $H_{\text{Ar,6}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  7.94,  $D_{\text{min}}$  8.03 (d, 1H;  $H_{\text{Ar,3}}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (125.74 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 21.0 [1C;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ], 23.1 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ), 28.5 [3C;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ], 44.1 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 52.6 (1C;  $\text{OCH}_3$ ), 64.0 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ), 125.9 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,5}}$ ), 127.8 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,3}}$ ), 128.3 (2C;  $\text{C}_{\text{Ph,meta}}$ ), 130.0 (1C;  $\text{C}_{\text{Ph,para}}$ ), 130.9 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,4}}$ ), 132.8 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,1}}$ ), 136.2 (2C;  $\text{C}_{\text{Ph,ortho}}$ ), 136.6 (1C;  $\text{C}_{\text{Ph,ipso}}$ ), 136.8 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,6}}$ ), 155.3 (1C; 1C;  $\text{C}_{\text{Ar,2}}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (119.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  =  $D_{\text{maj}}$  -3.3,  $D_{\text{min}}$  -2.5 (1Si;  $\text{SiPhBuOMe}$ ) ppm.

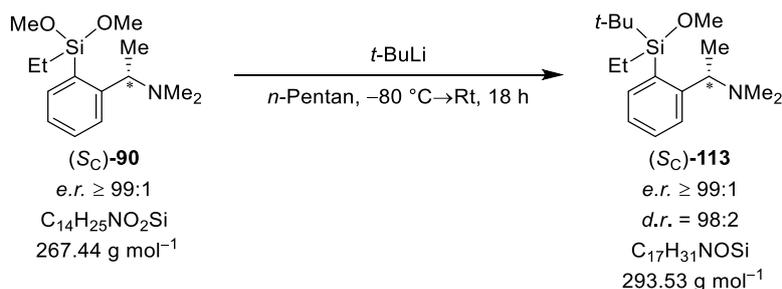
**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}}$  = 11.91 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C  $\text{min}^{-1}$  – 290 °C (2.0 min)];  $m/z$  (%):  
 341 (1) [(M)<sup>+</sup>], 326 (13) [(M-Me)<sup>+</sup>], 284 (15) [(M-Bu)<sup>+</sup>], 248 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 209 (34) [(M-Bu-OMe-NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (41) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 73.84% H: 9.15% N: 4.10%  
 gemessen: C: 74.20% H: 9.00% N: 4.00%



### 6.2.7.15 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Tertbutylethylmethoxysilan (113) mit *t*-Butyllithium

AK-AR017



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Ethyltrimethoxysilan **90** (0.79 g, 2.95 mmol, 1.0 eq.) in 7.5 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei -80 °C *t*-Butyllithium (1.55 mL, 1.90 M in *n*-Pentan, 2.95 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 18 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation

(Ofentemperatur: 170 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**113**, 688 mg, 2.34 mmol, 79%).

**Ausbeute:** 79%

**d.r.:** Rohprodukt: 98:2 (<sup>29</sup>Si); Nach Kugelrohrdestillation: 98:2 (<sup>29</sup>Si)

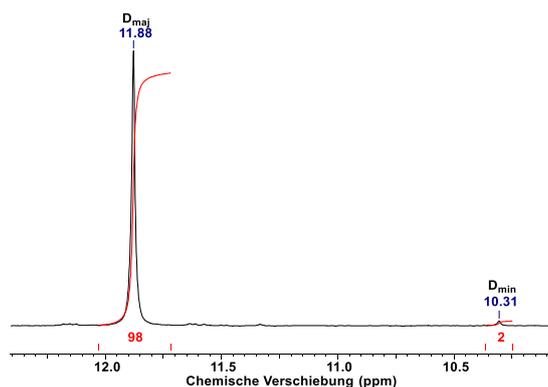
**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.91–1.02 (m, 5H; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.04 [s, 9H; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), 2.26 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.43 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.84 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 1H; CHCH<sub>3</sub>), 7.12 (dt, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.30 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.42 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>), 8.05 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.8 (1C; Si CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.9 (1C; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.6 [1C; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 24.5 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 27.3 [3C; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 44.6 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 52.0 (1C; OCH<sub>3</sub>), 65.4 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 125.9 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.6 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 130.4 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 132.9 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 136.0 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 155.4 (1C; C<sub>Ar,2</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H/<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = D<sub>min</sub> 10.3, D<sub>maj</sub> 11.9 [1Si; SiEtBuOMe] ppm.

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 10.03 min [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 293 (8) [(M)<sup>+</sup>], 278 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 236 (16) [(M–Bu)<sup>+</sup>], 161 (36) [(M–OMe–Bu–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 133 (53) [(M–OMe–Bu–CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (100) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

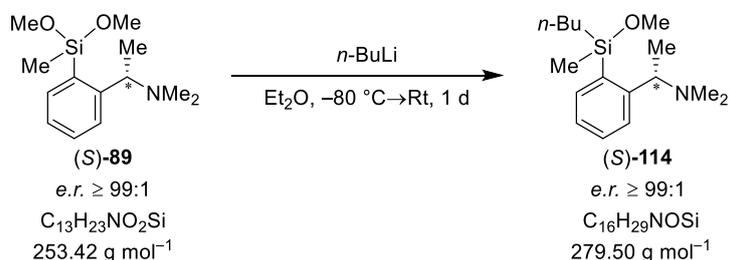
**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 69.56% H: 10.65% N: 4.77%  
gemessen: C: 69.90% H: 10.90% N: 4.80%



6.2.7.16 Synthese von (*S*)-*n*-Butylmethoxymethylsilan (114) mit *n*-Butyllithium

## Synthesevorschrift 1:

AK-DC016

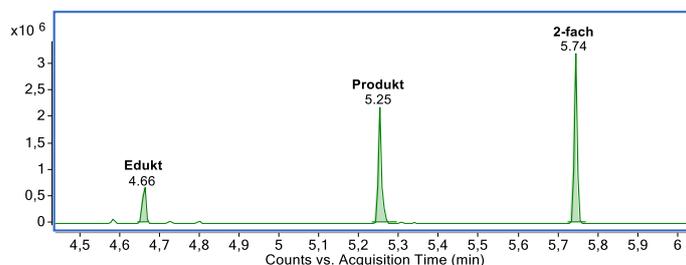


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S*)-Methyldimethoxysilan **89** (0.51 g, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in 5 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  *n*-Butyllithium (0.80 mL, 2.50 M in Hexan, 2.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 21 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/El-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert. Aufgrund der nicht eindeutigen Signalzuordnung konnte kein Diastereomerenverhältnis bestimmt werden.

**GC/El-MS:** **Edukt 89:**  $t_R = 4.66 \text{ min}$  [ $80\text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270\text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)];  $m/z$  (%): 253 (4) [(M)<sup>+</sup>], 238 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 105 (21) [(MeSiOMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (66) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

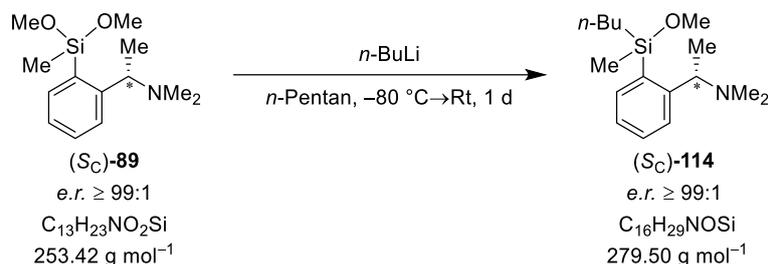
**Produkt 114:**  $t_R = 5.25 \text{ min}$  [ $80\text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270\text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)];  $m/z$  (%): 279 (3) [(M)<sup>+</sup>], 264 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 232 (19) [(M–OMe–Me–H)<sup>+</sup>], 148 (8) [(M–SiMeBuOMe)<sup>+</sup>], 72 (100) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**2-fach:**  $t_R = 5.74 \text{ min}$  [ $80\text{ }^\circ\text{C}$  (1 min) –  $40\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $270\text{ }^\circ\text{C}$  (5.5 min)];  $m/z$  (%): 305 (2) [(M)<sup>+</sup>], 290 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 248 (20) [(M–Bu)<sup>+</sup>], 148 (20) [(M–SiBu<sub>2</sub>Me)<sup>+</sup>], 72 (87) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



## Synthesevorschrift 2:

AK-AR006

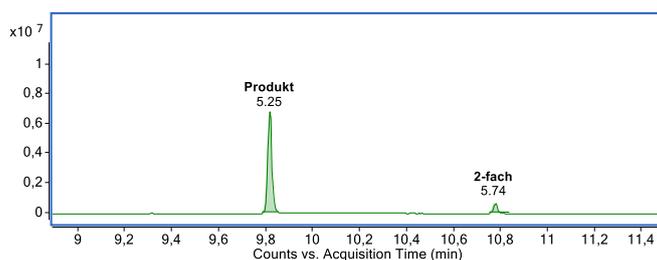


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Methyldimethoxysilan **89** (0.75 g, 2.96 mmol, 1.0 eq.) in 7.5 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei -80 °C *n*-Butyllithium (1.20 mL, 2.50 M in Hexan, 3.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 24 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/EI-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert. Aufgrund der nicht eindeutigen Signalzuordnung konnte kein Diastereomerenverhältnis bestimmt werden.

### GC/EI-MS:

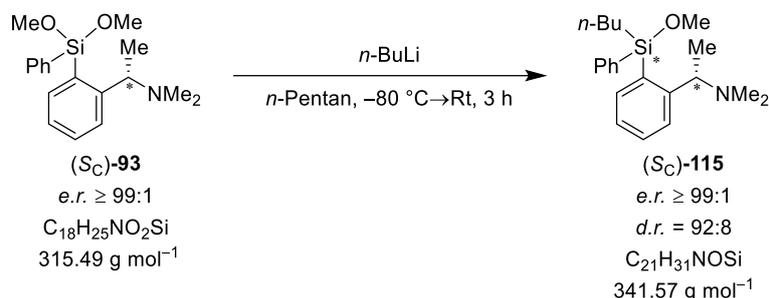
**Produkt 114:**  $t_R = 9.81 \text{ min}$  [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 279 (3) [(M)<sup>+</sup>], 264 (100) [(M-Me)<sup>+</sup>], 232 (20) [(M-OMe-Me-H)<sup>+</sup>], 148 (7) [(M-SiMeBuOMe)<sup>+</sup>], 72 (63) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**2-fach:**  $t_R = 10.78 \text{ min}$  [50 °C (0.5 min) – 20 °C min<sup>-1</sup> – 290 °C (2.0 min)]; m/z (%): 305 (2) [(M)<sup>+</sup>], 290 (100) [(M-Me)<sup>+</sup>], 248 (21) [(M-Bu)<sup>+</sup>], 148 (18) [(M-SiBu<sub>2</sub>Me)<sup>+</sup>], 72 (79) [(CH<sub>3</sub>CHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



6.2.7.17 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*n*-Butylphenylmethoxysilan (115) mit *n*-Butyllithium

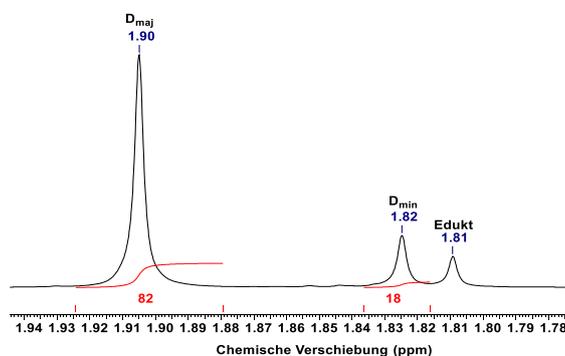
AK129



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan **83** (748 mg, 1.58 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  *n*-Butyllithium (0.95 mL, 2.50 M in Hexan, 1.61 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Lösung für 3 h bis zu Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 100:0 + 5% Vol. Et<sub>3</sub>N) wurde das Produktgemisch in Form eines farblosen Öls erhalten. Aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften zwischen Nebenprodukten und dem Produkt konnte dieses nicht in Reinform erhalten werden.

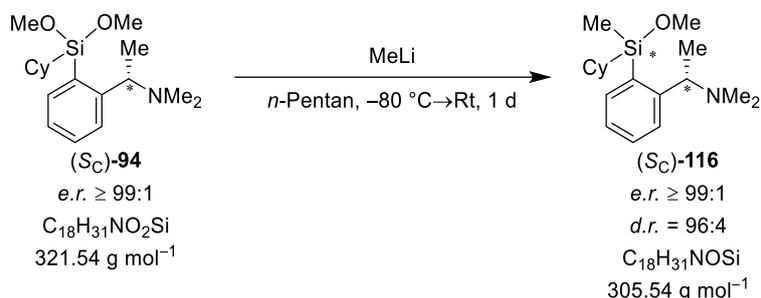
**d.r.:** Rohprodukt: 82:18 (<sup>1</sup>H), Nach säulenchromatographischer Aufreinigung: 92:8 (<sup>1</sup>H)

**GC/EI-MS:** **Produkt 115:**  $t_R = 11.99 \text{ min}$  [ $50\text{ }^\circ\text{C}$  (0.5 min) –  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $290\text{ }^\circ\text{C}$  (2.0 min)];  $m/z$  (%): 341 (1) [(M)<sup>+</sup>], 326 (10) [(M–Me)<sup>+</sup>], 284 (5) [(M–Bu)<sup>+</sup>], 248 (100) [(M–Ph–Me–H)<sup>+</sup>], 209 (11) [(M–Bu–OMe–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 195 (24) [(M–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>–OMe–MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (34) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



### 6.2.7.18 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Cyclohexylmethoxysilan (116) mit Methyllithium

AK-DC048



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Cyclohexyldimethoxysilan **94** (0.51 g, 1.59 mmol, 1.0 eq.) in 7 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei -80 °C Methyllithium (1.00 mL, 1.60 M in Diethylether, 1.60 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzutropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 150 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**116**, 425 mg, 1.39 mmol, 87%).

**Ausbeute:** 87%

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 96:4 (<sup>1</sup>H)

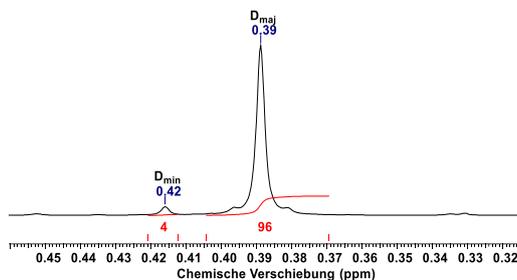
**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = D<sub>maj</sub> 0.39, D<sub>min</sub> 0.42 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.05–1.13 (m, 1H; SiCH), 1.18–1.43 (m, 5H; CH<sub>2</sub>), 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), 1.71 (br. t, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.86 (br. d, 1H; CH<sub>2</sub>), D<sub>maj</sub> 2.16, D<sub>min</sub> 2.19 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], D<sub>min</sub> 3.33, D<sub>maj</sub> 3.35 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.62 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.18–7.20 (m, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.31 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.68 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>), 7.82 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4.6 (1C; SiCH<sub>3</sub>), 21.8 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 27.7 (1C; CH<sub>2</sub>), 27.8 (1C; CH<sub>2</sub>), 27.9 (1C; CH<sub>2</sub>), 28.3 (1C; SiCH), 27.8 (1C; CH<sub>2</sub>), 27.8 (1C; CH<sub>2</sub>), 43.9 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 51.0 (1C; OCH<sub>3</sub>), 65.0 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 126.6 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.2 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 130.7 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 134.8 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 136.2 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 153.7 (1C; C<sub>Ar,2</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = D<sub>maj</sub> 7.0, D<sub>min</sub> 8.0 [1Si; SiMeCyOMe] ppm.

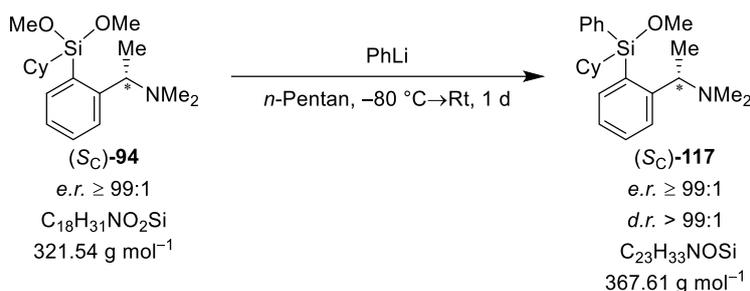
**GC/EI-MS:**  $t_R = 5.95$  min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 305 (9) [(M)<sup>+</sup>], 290 (100) [(M–Me)<sup>+</sup>], 222 (11) [(M–Cy)<sup>+</sup>], 148 (8) [(M–SiMeCyOMe)<sup>+</sup>], 72 (34) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 70.76% H: 10.23% N: 4.58%  
gemessen: C: 70.60% H: 10.30% N: 5.00%



### 6.2.7.19 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Cyclohexylphenylmethoxysilan (117) mit Phenyllithium

AK-DC049



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Cyclohexyldimethoxysilan **94** (0.50 g, 1.56 mmol, 1.0 eq.) in 7 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei –80 °C Phenyllithium (0.80 mL, 2.00 M in Dibutylether, 1.60 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 180 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**117**, 370 mg, 1.01 mmol, 65%).

**Ausbeute:** 65%

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: > 99:1 (<sup>29</sup>Si)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 3H; CHCH<sub>3</sub>), 1.19–1.46 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.50–1.58 (m, 2H; SiCH, CH<sub>2</sub>), 1.69–1.86 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.93 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.15 (br. d, 1H; CH<sub>2</sub>), 3.43 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.53 (q,

---

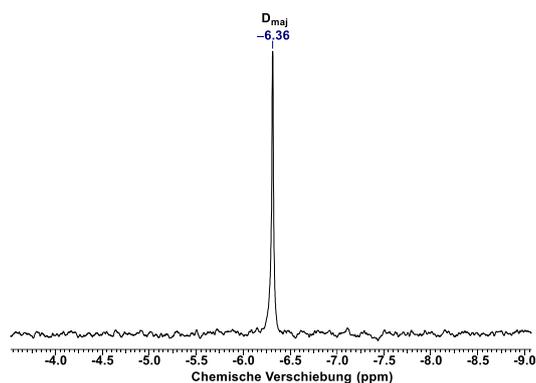
$^3J_{\text{HH}} = 6.36 \text{ Hz}$ , 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.17–7.20 (m, 3H;  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ), 7.23 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,5}}$ ), 7.33 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,4}}$ ), 7.63–7.65 (m, 2H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ), 7.75 (d, 1H;  $H_{\text{Ar,3}}$ ), 7.98 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar,6}}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 19.8$  (1C; CHCH<sub>3</sub>), 26.6 (1C; SiCH), 27.1 (1C; CH<sub>2</sub>), 28.4 (1C; CH<sub>2</sub>), 28.9 (2C; CH<sub>2</sub>), 28.9 (1C; CH<sub>2</sub>), 43.4 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 52.0 (1C; OCH<sub>3</sub>), 64.2 (1C; CHCH<sub>3</sub>), 126.5 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,5}}$ ), 127.3 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,3}}$ ), 128.3 (2C;  $\text{C}_{\text{Ph,meta}}$ ), 129.9 (1C;  $\text{C}_{\text{Ph,para}}$ ), 130.9 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,4}}$ ), 133.4 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,1}}$ ), 135.7 (2C;  $\text{C}_{\text{Ph,ortho}}$ ), 136.3 (1C;  $\text{C}_{\text{Ph,ipso}}$ ), 137.0 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,6}}$ ), 154.0 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,2}}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -6.4$  [1Si; SiPhCyOMe] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 7.50 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z$  (%): 367 (3) [(M)<sup>+</sup>], 352 (14) [(M–Me)<sup>+</sup>], 274 (100) [(M–Ph–Me–H)<sup>+</sup>], 284 (12) [(M–Cy)<sup>+</sup>], 148 (2) [(M–SiPhCyOMe)<sup>+</sup>], 72 (36) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 75.15% H: 9.05% N: 3.81%  
gemessen: C: 74.90% H: 9.1% N: 4.10%



## 6.2.8 Reagenzinduzierte stereoselektive Synthesen von Mono(dihydrofuranyl)silanen basierend auf *N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**)

### 6.2.8.1 Synthese von *rac*-Methylphenyl(dihydrofuranyl)silan (**152**)

AK053



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde *rac*-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin **66** (289 mg, 1.94 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei 0 °C *t*-Butyllithium (1.14 mL, 1.70 M in Pentan, 1.94 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 0 °C für 1.5 h gerührt. Danach wurde bei –90 °C Phenylmethylbis(dihydrofuranyl)silan **147** (503 mg, 1.95 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde der Feststoff über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160 °C, Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**152**, 210 mg, 0.62 mmol, 32%).

**Ausbeute:** 32%

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 57:43 (<sup>1</sup>H)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = D<sub>min</sub> 0.82, D<sub>maj</sub> 0.84 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 1.04, D<sub>min</sub> 1.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.48 Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), D<sub>min</sub> 1.83, D<sub>maj</sub> 1.92 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.23–2.29 (m, 2H; SiCCHCH<sub>2</sub>), D<sub>maj</sub> 3.53, D<sub>min</sub> 3.54, (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 4.08–4.15 (m, 2H; SiCOCH<sub>2</sub>), 5.16 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.57 Hz, 1H; SiCCH], 7.14–7.17 (m, 4H; H<sub>Ph,meta,para</sub>, H<sub>Ar,5</sub>), 7.30 (tt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.65–7.73 (m, 3H; H<sub>Ph,ortho</sub>, H<sub>Ar,3</sub>), D<sub>min</sub> 7.97, D<sub>maj</sub> 8.00 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>) ppm.

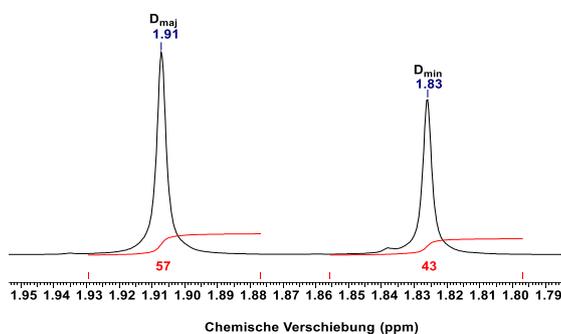
**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = D<sub>min</sub> –2.6, D<sub>maj</sub> –1.9 (1C; SiCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 19.4, D<sub>min</sub> 20.3 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 31.4 (1C; SiCCHCH<sub>2</sub>), D<sub>min</sub> 43.2, D<sub>maj</sub> 43.2 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], D<sub>maj</sub> 64.6, D<sub>min</sub> 64.6 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 71.0 (1C; SiCOCH<sub>2</sub>), D<sub>maj</sub> 114.7, D<sub>min</sub> 115.1 (1C; SiCCH), D<sub>min</sub> 126.8, D<sub>maj</sub> 126.9 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), D<sub>min</sub> 127.1, D<sub>maj</sub> 127.2 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 128.3 (2C; C<sub>Ph,meta</sub>), D<sub>min</sub> 129.7, D<sub>maj</sub> 129.8

(1C; C<sub>Ph,para</sub>), D<sub>maj</sub> 130.9, D<sub>min</sub> 131.0 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 133.6 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), D<sub>min</sub> 135.4, D<sub>maj</sub> 135.4 (2C; C<sub>Ph,ortho</sub>), D<sub>maj</sub> 137.3, D<sub>min</sub> 137.5 (1C; C<sub>Ph,ipso</sub>), D<sub>min</sub> 137.9, D<sub>maj</sub> 138.0 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), D<sub>maj</sub> 153.7, D<sub>min</sub> 153.9 (1C; C<sub>Ar,2</sub>), D<sub>min</sub> 162.1, D<sub>maj</sub> 162.3 (1C, SiCO) ppm.

**<sup>1</sup>H}{<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = D<sub>maj</sub> -21.1, D<sub>min</sub> -20.8 (1 Si; SiPhMeDHF) ppm.

**GC/EI-MS:** **D<sub>maj</sub> 152:** t<sub>R</sub> = 6.89 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z(%): 322 (9) [(M-Me)<sup>+</sup>], 268 (24) [(M-DHF)<sup>+</sup>], 252 (100) [(M-DHF-Me-H)<sup>+</sup>], 238 (35) [(M-DHF-Me<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (30) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

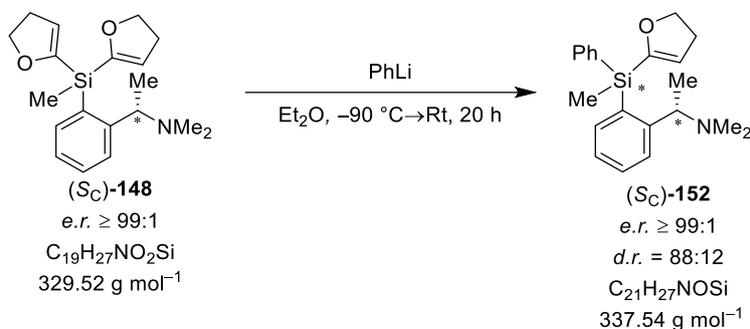
**D<sub>min</sub> 152:** t<sub>R</sub> = 7.01 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z(%): 337 (16) [(M)<sup>+</sup>], 322 (100) [(M-Me)<sup>+</sup>], 252 (10) [(M-DHF-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (65) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



## 6.2.9 Substratinduzierte stereoselektive Synthesen von Mono(dihydrofuranyl)silanen basierend auf (*Sc*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (66)

### 6.2.9.1 Synthese von (*Sc*)-Methylphenyl(dihydrofuranyl)silan (152) mit Phenyllithium

AK049



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*Sc*)-Methylbis(dihydrofuranyl)silan **148** (496 mg, 1.51 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  Phenyllithium (0.76 mL, 2.00 M in Dibutylether, 1.52 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde der Feststoff über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**152**, 401 mg, 1.19 mmol, 79%).

**Ausbeute:** 79%

**d.r.:** Rohprodukt = 88:12 ( $^1\text{H}$ ); Nach Kugelrohrdestillation: 88:12 ( $^1\text{H}$ )

**$^1\text{H-NMR}$ :** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{min}}$  0.82,  $D_{\text{maj}}$  0.84 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  1.04,  $D_{\text{min}}$  1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36\text{ Hz}$ , 6.48 Hz, 3H;  $\text{NCHCH}_3$ ),  $D_{\text{min}}$  1.83,  $D_{\text{maj}}$  1.92 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.26 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 0.86\text{ Hz}$ , 2.45 Hz, 9.66 Hz, 2H;  $\text{SiCCHCH}_2$ ), 3.53 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36\text{ Hz}$ , 6.48 Hz, 1H;  $\text{NCHCH}_3$ ), 4.11 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 0.86\text{ Hz}$ , 9.66 Hz, 2H;  $\text{SiCOCH}_2$ ), 5.16 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.45\text{ Hz}$ , 1H;  $\text{SiCCH}$ ], 7.17–7.21 (m, 4H;  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ,  $H_{\text{Ar,5}}$ ), 7.30 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,4}}$ ), 7.65–7.73 (m, 3H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ,  $H_{\text{Ar,3}}$ ), 8.00 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar,6}}$ ) ppm.

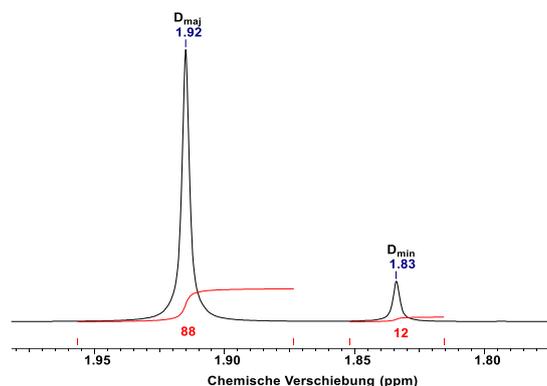
**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -1.9$  (1C;  $\text{SiCH}_3$ ), 19.4 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ), 31.4 (1C;  $\text{SiCCHCH}_2$ ),  $D_{\text{min}}$  43.2,  $D_{\text{maj}}$  43.2 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 64.6 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ), 71.0 (1C;  $\text{SiCOCH}_2$ ), 114.7 (1C;  $\text{SiCCH}$ ), 126.9 (1C;  $C_{\text{Ar,5}}$ ), 127.2 (1C;  $C_{\text{Ar,3}}$ ), 128.3 (2C;  $C_{\text{Ph,meta}}$ ), 129.7 (1C;  $C_{\text{Ph,para}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  130.9,  $D_{\text{min}}$  131.0 (1C;  $C_{\text{Ar,4}}$ ), 133.6 (1C;  $C_{\text{Ar,1}}$ ),  $D_{\text{min}}$  135.4,  $D_{\text{maj}}$  135.4 (2C;  $C_{\text{Ph,ortho}}$ ), 137.3 (1C;  $C_{\text{Ph,ipso}}$ ), 138.0 (1C;  $C_{\text{Ar,6}}$ ), 153.7 (1C;  $C_{\text{Ar,2}}$ ), 162.3 (1C, SiCO) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{maj}} -21.1, D_{\text{min}} -20.8$  (1 Si; SiPhMeDHF) ppm.

**GC/EI-MS:**  **$D_{\text{maj}}$  152:**  $t_{\text{R}} = 6.90$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
 $m/z(\%)$ : 322 (7) [(M–Me) $^+$ ], 268 (20) [(M–DHF) $^+$ ], 252 (100) [(M–DHF–Me–H) $^+$ ], 238 (33) [(M–DHF–Me $_2$ ) $^+$ ], 72 (39) [(MeCHNMe $_2$ ) $^+$ ].

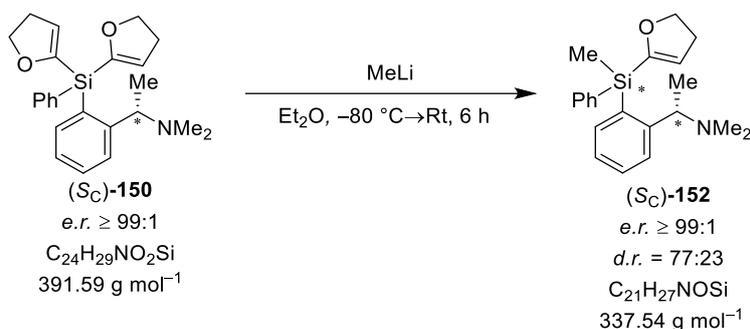
**$D_{\text{min}}$  152:**  $t_{\text{R}} = 7.04$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  
 $m/z(\%)$ : 337 (12) [(M) $^+$ ], 322 (100) [(M–Me) $^+$ ], 252 (8) [(M–DHF–Me–H) $^+$ ], 238 (2) [(M–DHF–Me $_2$ ) $^+$ ], 72 (93) [(MeCHNMe $_2$ ) $^+$ ].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 74.73% H: 8.06% N: 4.15%  
gemessen: C: 74.40% H: 8.20% N: 3.80%



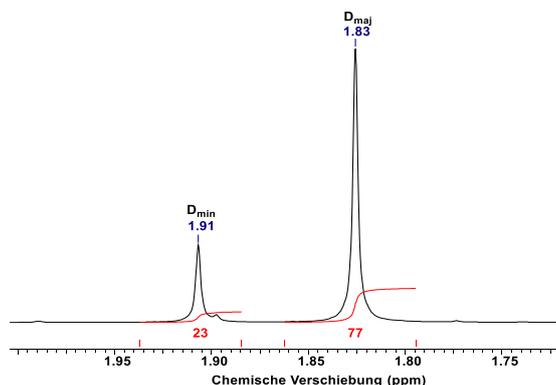
### 6.2.9.2 Synthese von (*Sc*)-Methylphenyl(dihydrofuranyl)silan (152) mit Methyllithium

AK052



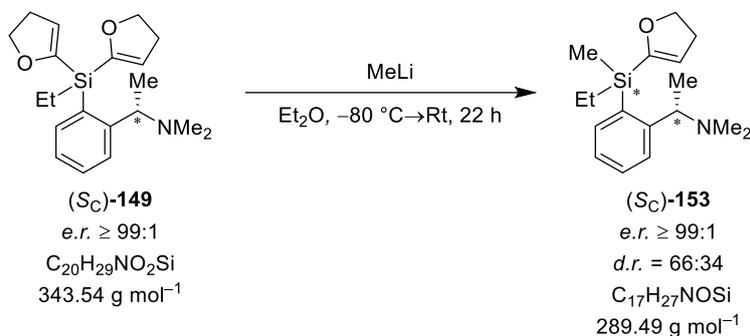
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*Sc*)-Phenylbis(dihydrofuranyl)silan **150** (589g, 1.50 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei  $-80^\circ\text{C}$  Methyllithium (0.94 mL, 1.60 M in Diethylether, 1.50 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 6 h Reaktionszeit wurde der Feststoff über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:  $180^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**152**, 357 mg, 1.06 mmol, 71%).

- Ausbeute:** 71%
- d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 77:23 ( $^1\text{H}$ )
- $^1\text{H}$ -NMR:** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{maj}}$  0.82,  $D_{\text{min}}$  0.84 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ),  $D_{\text{min}}$  1.04,  $D_{\text{maj}}$  1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 3H;  $\text{NCHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  1.83,  $D_{\text{min}}$  1.91 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.27 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57$  Hz, 9.66 Hz, 2H;  $\text{SiCCHCH}_2$ ), 3.54 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 1H;  $\text{NCHCH}_3$ ), 4.07–4.17 (m, 2H;  $\text{SiCOCH}_2$ ), 5.16 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57$  Hz, 1H;  $\text{SiCCH}$ ], 7.17–7.21 (m, 4H;  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ,  $H_{\text{Ar,5}}$ ), 7.31 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,4}}$ ), 7.65–7.73 (m, 3H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ,  $H_{\text{Ar,3}}$ ),  $D_{\text{min}}$  7.97,  $D_{\text{maj}}$  7.9 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar,6}}$ ).
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{maj}}$  -2.6,  $D_{\text{min}}$  -1.9 (1C;  $\text{SiCH}_3$ ),  $D_{\text{min}}$  19.4,  $D_{\text{maj}}$  20.3 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ), 31.4 (1C;  $\text{SiCCHCH}_2$ ),  $D_{\text{maj}}$  43.2,  $D_{\text{min}}$  43.2 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ],  $D_{\text{min}}$  64.6,  $D_{\text{maj}}$  64.6 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ), 71.0 (1C;  $\text{SiCOCH}_2$ ),  $D_{\text{min}}$  114.7,  $D_{\text{maj}}$  115.1 (1C;  $\text{SiCCH}$ ),  $D_{\text{maj}}$  126.8,  $D_{\text{min}}$  126.9 (1C;  $C_{\text{Ar,5}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  127.1,  $D_{\text{min}}$  127.2 (1C;  $C_{\text{Ar,3}}$ ), 128.3 (2C;  $C_{\text{Ph,meta}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  129.7,  $D_{\text{min}}$  129.8 (1C;  $C_{\text{Ph,para}}$ ),  $D_{\text{min}}$  130.9,  $D_{\text{maj}}$  131.0 (1C;  $C_{\text{Ar,4}}$ ), 133.5 (1C;  $C_{\text{Ar,1}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  135.4,  $D_{\text{min}}$  135.4 (2C;  $C_{\text{Ph,ortho}}$ ), 137.5 (1C;  $C_{\text{Ph,ipso}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  137.9,  $D_{\text{min}}$  138.0 (1C;  $C_{\text{Ar,6}}$ ), 153.9 (1C;  $C_{\text{Ar,2}}$ ), 162.1 (1C,  $\text{SiCO}$ ) ppm.
- $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{min}}$  -21.1,  $D_{\text{maj}}$  -20.8 (1 Si;  $\text{SiPhMeDHF}$ ) ppm.
- GC/EI-MS:**  **$D_{\text{maj}}$  152:**  $t_{\text{R}} = 6.91$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 322 (9) [(M-Me) $^+$ ], 268 (17) [(M-DHF) $^+$ ], 252 (100) [(M-DHF-Me-H) $^+$ ], 238 (52) [(M-DHF-Me $_2$ ) $^+$ ], 72 (29) [(MeCHNMe $_2$ ) $^+$ ].  
 **$D_{\text{min}}$  152:**  $t_{\text{R}} = 7.02$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 337 (15) [(M) $^+$ ], 322 (100) [(M-Me) $^+$ ], 252 (6) [(M-DHF-Me-H) $^+$ ], 72 (57) [(MeCHNMe $_2$ ) $^+$ ].
- Elementaranalyse:** theoretisch: C: 74.73% H: 8.06% N: 4.15%  
gemessen: C: 74.40% H: 8.20% N: 3.80%



### 6.2.9.3 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Ethylmethyl(dihydrofuranyl)silan (153) mit Methyllithium

AK063



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>)-Ethylbis(dihydrofuranyl)silan **149** (504 mg, 1.47 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei -80 °C Methyllithium (0.91 mL, 1.60 M in Diethylether, 1.46 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugeetropt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde der Feststoff über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 50:1 + 5% Vol. Et<sub>3</sub>N) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**153**, 265 mg, 0.92 mmol, 63%).

**Ausbeute:** 63%

**d.r.:** Nach säulenchromatographischer Aufreinigung: 66:34 (<sup>1</sup>H)

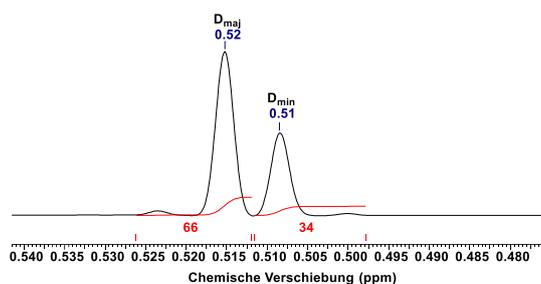
**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = D<sub>min</sub> 0.52, D<sub>maj</sub> 0.52 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 0.99–1.15 (m, 5H; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 2.17, D<sub>min</sub> 2.17 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.31 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.57 Hz, 9.54 Hz, 2H; SiCCHCH<sub>2</sub>), D<sub>min</sub> 3.61, D<sub>maj</sub> 3.62 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 4.07 (dt, 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.66 Hz, SiCOCH<sub>2</sub>), 5.20 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.57 Hz, 1H; SiCCH], 7.13–7.17 (m, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.31 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), D<sub>min</sub> 7.69, D<sub>maj</sub> 7.72 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>), D<sub>maj</sub> 7.85, D<sub>min</sub> 7.86 (d, 1H; H<sub>Ar,3</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = D<sub>min</sub> -3.0, D<sub>maj</sub> -3.0 (1C; SiCH<sub>3</sub>), D<sub>min</sub> 7.4, D<sub>maj</sub> 7.5 (1C; Si CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), D<sub>min</sub> 8.2, D<sub>maj</sub> 8.3 (1C; Si CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), D<sub>min</sub> 22.7, D<sub>maj</sub> 22.9 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 31.4 (1C; SiCCHCH<sub>2</sub>), D<sub>maj</sub> 44.2, D<sub>min</sub> 44.2 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], D<sub>maj</sub> 65.5, D<sub>min</sub> 65.6 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), D<sub>min</sub> 70.6, D<sub>maj</sub> 70.6 (1C; SiCOCH<sub>2</sub>), D<sub>maj</sub> 113.3, D<sub>min</sub> 113.3 (1C; SiCCH), 126.8 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), D<sub>maj</sub> 127.2, D<sub>min</sub> 127.2 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), D<sub>maj</sub> 130.8, D<sub>min</sub> 130.8 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), D<sub>min</sub> 133.9,

$D_{\text{maj}}$  133.9 (1C;  $C_{\text{Ar},1}$ ),  $D_{\text{min}}$  136.4,  $D_{\text{maj}}$  136.4 (1C;  $C_{\text{Ar},6}$ ),  $D_{\text{maj}}$  154.1,  $D_{\text{min}}$  154.2 (1C;  $C_{\text{Ar},2}$ ),  $D_{\text{min}}$  161.9,  $D_{\text{maj}}$  162.0 (1C, SiCO) ppm.

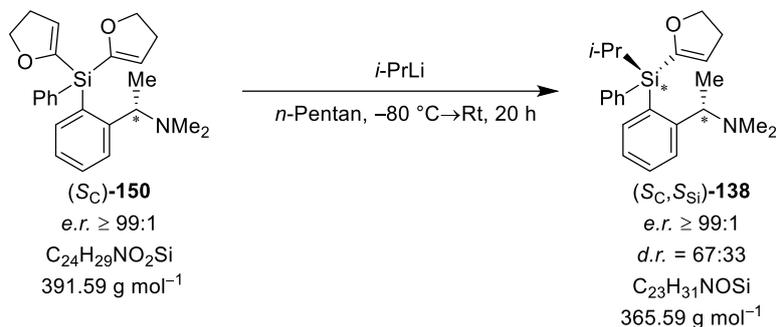
**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{min}} - 13.2$ ,  $D_{\text{maj}} - 13.2$  (1 Si; SiEtMeDHF) ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 5.67$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 289 (1) [(M)<sup>+</sup>], 274 (6) [(M-Me)<sup>+</sup>], 204 (100) [(M-DHF-Me-H)<sup>+</sup>], 190 (46) [(M-DHF-Me<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (24) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



#### 6.2.9.4 Synthese von ( $S_C, S_{Si}$ )-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan (**138**) mit *i*-Propyllithium

AK-FK030



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde ( $S_C$ )-Phenylbis(dihydrofuranyl)silan **150** (2.34 g, 5.98 mmol, 1.0 eq.) in 200 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80^\circ\text{C}$  *i*-Propyllithium (8.50 mL, 0.70 M in *n*-Pentan, 5.95 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzutropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (25 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 250:0 + 5% Vol. Et<sub>3</sub>N) wurde das Produkt in Form eines farblosen, viskosen Öls erhalten (**138**, 580 mg, 1.59 mmol, 27%).

**Ausbeute:** 27%

***d.r.*:** Nach säulenchromatographischer Aufreinigung: 67:33 (<sup>1</sup>H)

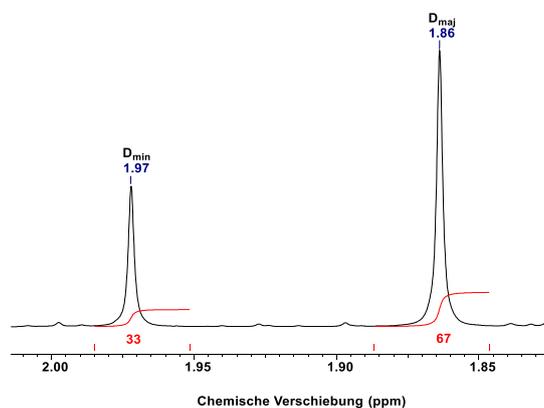
**$^1\text{H-NMR}$ :** (600.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\min}$  0.97,  $D_{\text{maj}}$  1.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.42$  Hz, 3H;  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.32–1.36 [m, 6H;  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.71–1.84 (m, 1H;  $\text{SiCHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  1.86,  $D_{\min}$  1.97 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.22–2.31 [m, 2H;  $\text{SiCCHCH}_2$ ],  $D_{\min}$  3.48,  $D_{\text{maj}}$  3.50 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.33$  Hz, 1H;  $\text{NCHCH}_3$ ), 4.08–4.15 [m, 2H;  $\text{SiCOCH}_2$ ],  $D_{\min}$  5.19,  $D_{\text{maj}}$  5.23 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57$  Hz, 1H;  $\text{SiCCH}$ ], 7.14–7.17 (m, 3H;  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  7.21,  $D_{\min}$  7.22 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,5}}$ ), 7.30–7.33 (m, 1H;  $H_{\text{Ar,4}}$ ), 7.70–7.73 (m, 2H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ),  $D_{\min}$  7.77,  $D_{\text{maj}}$  7.85 (d, 1H;  $H_{\text{Ar,3}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  8.01,  $D_{\min}$  8.09 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar,6}}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ :** (150.94 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{maj}}$  13.0,  $D_{\min}$  13.1 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  19.2,  $D_{\min}$  19.2, (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ),  $D_{\text{maj}}$  19.3,  $D_{\min}$  19.4 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ),  $D_{\min}$  20.2,  $D_{\text{maj}}$  22.1 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ),  $D_{\min}$  31.2,  $D_{\text{maj}}$  31.3 (1C;  $\text{SiCCHCH}_2$ ),  $D_{\text{maj}}$  43.6,  $D_{\min}$  43.6 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ],  $D_{\text{maj}}$  64.7,  $D_{\min}$  64.9 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ),  $D_{\min}$  70.8,  $D_{\text{maj}}$  70.9 (1C;  $\text{SiCOCH}_2$ ),  $D_{\min}$  116.7,  $D_{\text{maj}}$  117.1 (1C;  $\text{SiCCH}$ ),  $D_{\text{maj}}$  126.7,  $D_{\min}$  126.7 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,5}}$ ),  $D_{\min}$  127.4,  $D_{\text{maj}}$  127.5 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,3}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  128.3,  $D_{\min}$  128.3 (2C;  $\text{C}_{\text{Ph,meta}}$ ),  $D_{\min}$  129.8,  $D_{\text{maj}}$  129.8 (1C;  $\text{C}_{\text{Ph,para}}$ ),  $D_{\min}$  130.9,  $D_{\text{maj}}$  131.0 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,4}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  132.8,  $D_{\min}$  133.1 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,1}}$ ),  $D_{\min}$  136.1,  $D_{\text{maj}}$  136.1 (1C;  $\text{C}_{\text{Ph,ipso}}$ ),  $D_{\min}$  136.2,  $D_{\text{maj}}$  136.3 (2C;  $\text{C}_{\text{Ph,ortho}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  137.6,  $D_{\min}$  137.7 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,6}}$ ),  $D_{\min}$  153.9,  $D_{\text{maj}}$  154.2 (1C;  $\text{C}_{\text{Ar,2}}$ ),  $D_{\text{maj}}$  160.0,  $D_{\min}$  160.0 (1C, SiCO) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\min}$  -15.1,  $D_{\text{maj}}$  -14.4 (1 Si;  $\text{SiPhPrDHF}$ ) ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 7.26$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 350 (7) [(M-Me) $^+$ ], 322 (15) [(M-Pr) $^+$ ], 296 (4) [(M-DHF) $^+$ ], 280 (100) [(M-DHF-Me-H) $^+$ ], 72 (35) [(MeCHNMe $_2$ ) $^+$ ].

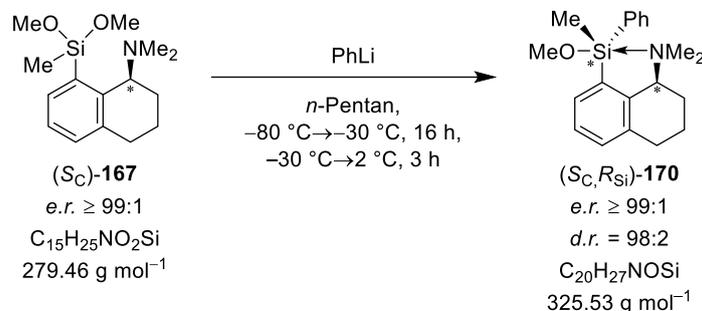
**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 75.56% H: 8.55% N: 3.83%  
gemessen: C: 75.20% H: 8.50% N: 3.80%



## 6.2.10 Substratinduzierte stereoselektive Synthesen von Monomethoxysilanen basierend auf *N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**)

### 6.2.10.1 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan (**170**)

AK-PS013



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**167**, 2.00 g, 7.16 mmol, 1.0 eq.) in 60 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  Phenyllithium (3.77 mL, 1.90 M in Dibutylether, 7.16 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Die Reaktion wurde über 16 h bis zu einer Temperatur von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend über 3 h bis zu einer Temperatur von  $2\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (30 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (4 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur:  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$ ) aufgereinigt und das Produkt **170** [708 mg (kontaminiert mit 5% *m/m* benzylsubstituierten Produkt), entspricht 672 mg, 2.06 mmol, 29%] kristallisierte in Form von farblosen Nadeln.

**Ausbeute:** 29%

***d.r.*:** Nach Kugelrohrdestillation: 98:2 (<sup>1</sup>H)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (699.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.68$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.21–1.27 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>), 1.29–1.38 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.55–1.59 (m, 1H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.49–2.60 (m, 2H; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.33 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.56–3.59 (m, 1H; NCH), 7.05 (br. d, 1H; H<sup>5</sup>), 7.19–7.21 (m, 3H; H<sub>Ph,meta,para</sub>), 7.26 (br. t, 1H; H<sup>6</sup>), 7.50–7.53 (m, 2H; H<sub>Ph,ortho</sub>), 8.31 (br. d, 1H; H<sup>7</sup>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (150.91 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -2.8$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 19.2 (1C; NCH–C<sub>2</sub>), 21.6 (1C; NCHCH<sub>2</sub>–C<sup>3</sup>), 30.8 (1C; NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–C<sup>4</sup>), 39.0 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.1 (1C; OCH<sub>3</sub>), 60.7 (1C; N–C<sup>1</sup>), 126.0 (1C; Ar–C<sup>6</sup>), 127.3 (2C; C<sub>Ph,meta</sub>), 128.4 (1C;

---

$C_{\text{Ph,para}}$ , 130.7 (1C;  $C^5$ ), 133.4 (2C;  $C_{\text{Ph,ortho}}$ ), 135.1 (1C;  $C^{4a}$ ), 135.9 (1C;  $C^7$ ), 136.7 (1C;  $C_{\text{Ph,ipso}}$ ), 137.0 (1C;  $C^8$ ), 144.9 (1C;  $C^{8a}$ ) ppm.

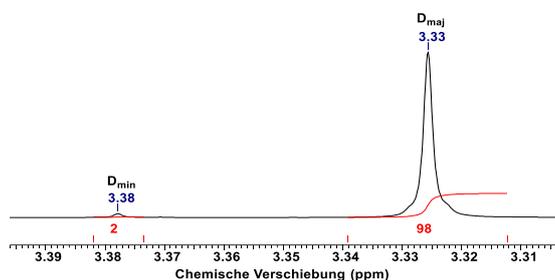
**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (119.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -13.7$  [1Si; SiMePhOMe] ppm.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 12.58$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C  $\text{min}^{-1}$  – 290 °C (2.0 min)];  $m/z$  (%): 325 (2) [(M) $^+$ ], 310 (1) [(M–Me) $^+$ ], 281 (3) [(M–NMe $_2$ ) $^+$ ], 280 (10) [(M–NMe $_2$ –H) $^+$ ], 174 (5) [(M–SiMePhOMe) $^+$ ], 151 (100) [(SiMePhOMe) $^+$ ], 130 (35) [(M–SiMePhOMe–NMe $_2$ ) $^+$ ].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 73.79% H: 8.36% N: 4.30%

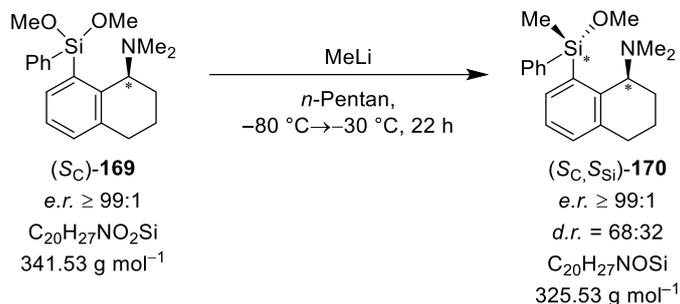
gemessen: C: 74.00% H: 8.40% N: 4.30%

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.5.3, Abbildung 4.80 (B2609)



6.2.10.2 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan (**170**)

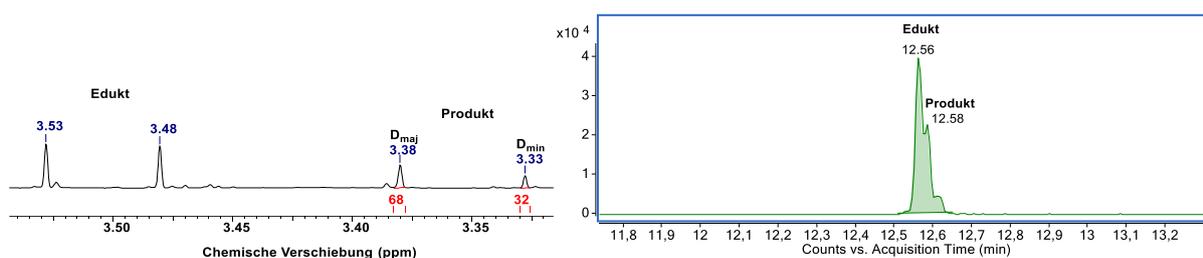
AK-PS020



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**169**, 2.00 g, 5.86 mmol, 1.0 eq.) in 30 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  Methyllithium (3.66 mL, 1.60 M in Diethylether, 5.86 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzugegeben. Die Reaktion wurde über 22 h bis zu einer Temperatur von  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser (40 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether (4 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurde das Rohprodukt mittels GC/EI-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert.

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: 68:32 (<sup>1</sup>H)

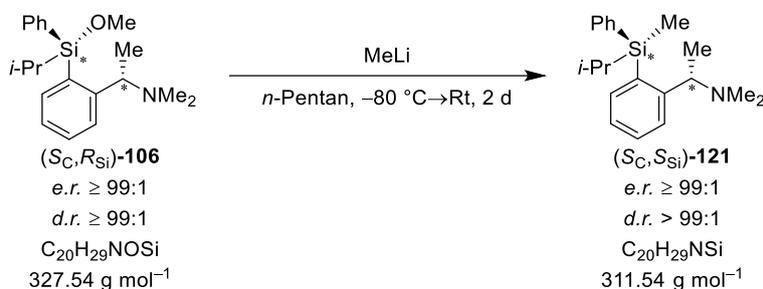
**GC/EI-MS:** **Produkt 170:**  $t_R = 12.58 \text{ min}$  [ $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (0.5 min) –  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  –  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  (2.0 min)];  $m/z$  (%): 325 (1) [(M)<sup>+</sup>], 281 (1) [(M–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 280 (5) [(M–NMe<sub>2</sub>–H)<sup>+</sup>], 174 (2) [(M–SiMePhOMe)<sup>+</sup>], 151 (100) [(SiMePhOMe)<sup>+</sup>], 130 (38) [(M–SiMePhOMe–NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].



## 6.2.11 Transformationsstudien an Si-stereogenen Monomethoxysilanen basierend auf (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**)

### 6.2.11.1 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Methylphenylisopropylsilan (**121**) mit Methyllithium

AK-FK004



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (1.00 g, 3.05 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei -80 °C Methyllithium (2.90 mL, 1.60 M in Diethylether, 4.64 mmol, 1.5 eq.) langsam hinzugesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion erneut auf -80 °C runtergekühlt und weitere 1.90 mL Methyllithium (1.60 M in Diethylether, 3.04 mmol, 1.0 eq.) hinzugefügt und für weitere 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 5:1 + 5% Vol. Et<sub>3</sub>N) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**121**, 428 mg, 1.37 mmol, 45%).

**Ausbeute:** 45%

***d.r.*:** Nach säulenchromatographischer Aufreinigung: > 99:1 (<sup>29</sup>Si)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.54 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 0.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), 1.07 [t, 6H; SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.64 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.34 Hz, 1H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.91 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.32 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.36 Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.10–7.14 (m, 3H; H<sub>Ph,meta,para</sub>), 7.18–7.20 (m, 1H; H<sub>Ar,5</sub>), 7.31 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.45–7.47 (m, 2H; H<sub>Ph,ortho</sub>), 7.66 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>), 7.84 (dd, 1H; H<sub>Ar,3</sub>) ppm.

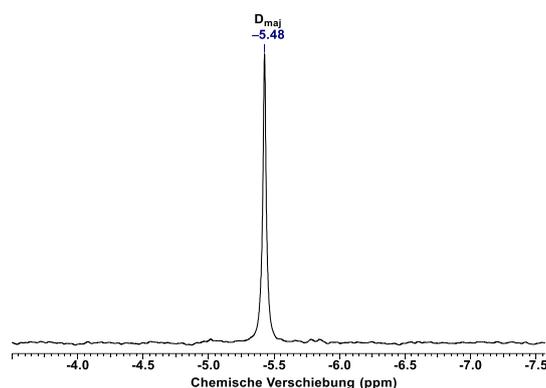
**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -5.0 (1C; SiCH<sub>3</sub>), 12.2 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 17.9 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 18.1 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 22.0 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 43.4 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 64.9 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 125.9 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 126.8 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 127.6 (2C;

$C_{\text{Ph,meta}}$ , 128.7 (1C;  $C_{\text{Ph,para}}$ ), 130.0 (1C;  $C_{\text{Ar,4}}$ ), 133.8 (1C;  $C_{\text{Ar,1}}$ ), 134.7 (2C;  $C_{\text{Ph,ortho}}$ ), 135.4 (1C;  $C_{\text{Ar,6}}$ ), 138.1 (1C;  $C_{\text{Ph,ipso}}$ ), 153.7 (1C;  $C_{\text{Ar,2}}$ ) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ : (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.5$  (1 Si;  $\text{SiPhPrMe}$ ) ppm.

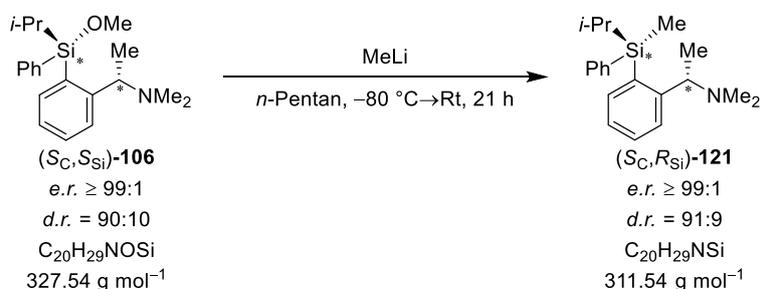
**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 6.13$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 311 (1) [(M)<sup>+</sup>], 296 (5) [(M–Me)<sup>+</sup>], 268 (11) [(M–Pr)<sup>+</sup>], 218 (100) [(M–Ph–Me–H)<sup>+</sup>], 72 (49) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 77.11% H: 9.38% N: 4.50%  
gemessen: C: 77.2% H: 9.40% N: 4.60%



### 6.2.11.2 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Methylphenylisopropylsilan (**121**) mit Methyllithium

AK111



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (491 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei –80 °C Methyllithium (1.90 mL, 1.60 M in Diethylether, 3.04 mmol, 2.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 21 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 250:0 + 5% Vol. Et<sub>3</sub>N) wurde das Produkt in Form eines farblosen, viskosen Öls erhalten (**121**, 277 mg, 0.89 mmol, 59%).

**Ausbeute:** 59%

**d.r.:** Rohprodukt: 90:10 (<sup>1</sup>H); Nach säulenchromatographischer Aufreinigung: 91:9 (<sup>1</sup>H)

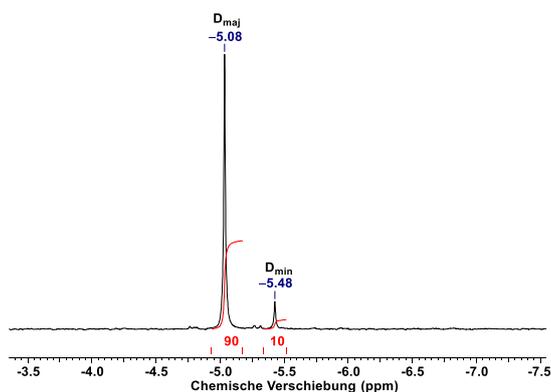
**<sup>1</sup>H-NMR:** (600.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = D<sub>min</sub> 0.54, D<sub>maj</sub> 0.57 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), D<sub>min</sub> 0.99, D<sub>maj</sub> 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.33 Hz, 6.42 Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.34 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.34 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 1.55, D<sub>min</sub> 1.64 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.34 Hz, 1H; SiCHCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 1.90, D<sub>min</sub> 1.91 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], D<sub>min</sub> 3.32, D<sub>maj</sub> 3.40 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.33 Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.12–7.18 (m, 4H; H<sub>Ph,meta,para</sub>, H<sub>Ar,5</sub>), 7.31 (dd, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.45–7.48 (m, 2H; H<sub>Ph,ortho</sub>), 7.64–7.66 (m, 1H; H<sub>Ar,6</sub>), 7.82–7.85 (m, 1H; H<sub>Ar,3</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (150.94 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -5.5 (1C; SiCH<sub>3</sub>), 12.3 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 17.8 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 18.1 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 21.8 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 43.1 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 64.1 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 125.9 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 126.9 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 127.7 (2C; C<sub>Ph,meta</sub>), 128.8 (1C; C<sub>Ph,para</sub>), 130.0 (1C; C<sub>Ar,4</sub>), 134.0 (1C; C<sub>Ar,1</sub>), 134.8 (2C; C<sub>Ph,ortho</sub>), 135.4 (1C; C<sub>Ar,6</sub>), 138.0 (1C; C<sub>Ph,ipso</sub>), 153.5 (1C; C<sub>Ar,2</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR:** (79.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = D<sub>min</sub> -5.5, D<sub>maj</sub> -5.1 (1 Si; SiPhPrMe) ppm.

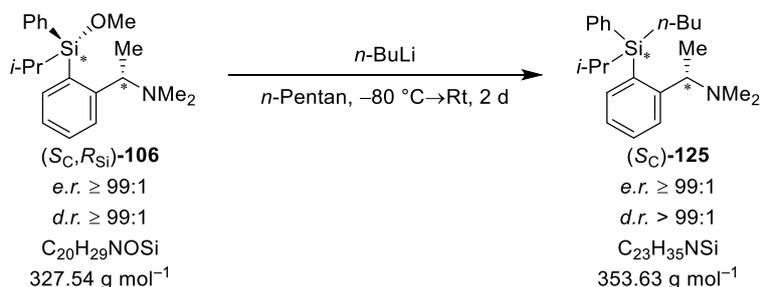
**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 6.09 min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z(%): 296 (3) [(M-Me)<sup>+</sup>], 268 (8) [(M-Pr)<sup>+</sup>], 218 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 209 (29) [(M-Pr-Me-NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 181 (10) [(M-Pr-Me-MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 72 (14) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 77.11% H: 9.38% N: 4.50%  
gemessen: C: 77.30% H: 9.50% N: 4.50%



6.2.11.3 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*n*-Butylphenylisopropylsilan (**125**) mit *n*-Butyllithium

AK-FK001



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (1.00 g, 3.05 mmol, 1.0 eq.) in 15 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-Butyllithium (1.90 mL, 2.5 M in Hexan, 4.75 mmol, 1.6 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 22 h Reaktionszeit wurde die Reaktion erneut auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  runtergekühlt und weitere 0.5 mL *n*-Butyllithium (2.50 M in Hexan, 1.25 mmol, 0.4 eq.) hinzugefügt und für weitere 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 5:1 + 5% Vol. Et<sub>3</sub>N) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**125**, 726 mg, 2.05 mmol, 67%). Im Produkt wurden noch Spuren vom Edukt nachgewiesen.

**Ausbeute:** 67% (Spuren von Edukt)

**d.r.:** Nach säulenchromatographischer Aufreinigung: > 99:1 (<sup>29</sup>Si)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400.25 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.86 [t, 3H; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>], 1.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.34 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.24 Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), 1.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.34 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.25–1.44 [m, 6H; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>], 1.64 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.34 Hz, 1H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.93 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.33 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.24 Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.13–7.20 (m, 4H; H<sub>Ph,meta,para</sub>, H<sub>Ar,5</sub>), 7.33 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.48–7.51 (m, 2H; H<sub>Ph,ortho</sub>), 7.69 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>), 7.90 (dd, 1H; H<sub>Ar,3</sub>) ppm.

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (100.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 12.3 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 12.7 [1C; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 14.2 [1C; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>], 18.7 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 19.3 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 23.0 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 26.8 [1C; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 27.7 [1C; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 44.1 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 64.9 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 126.5 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.7 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 128.3 (2C;

$C_{\text{Ph,meta}}$ , 129.5 (1C;  $C_{\text{Ph,para}}$ ), 130.7 (1C;  $C_{\text{Ar,4}}$ ), 133.5 (1C;  $C_{\text{Ar,1}}$ ), 136.1 (2C;  $C_{\text{Ph,ortho}}$ ), 136.9 (1C;  $C_{\text{Ar,6}}$ ), 137.5 (1C;  $C_{\text{Ph,ipso}}$ ), 154.7 (1C;  $C_{\text{Ar,2}}$ ) ppm.

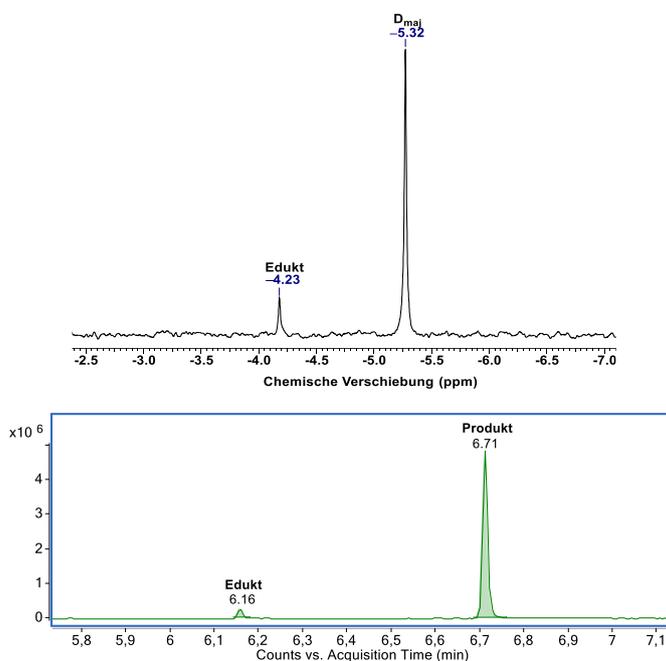
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ : (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.3$  (1 Si; SiPhPrBu) ppm.

**GC/EI-MS:** **Edukt 106:**  $t_{\text{R}} = 6.16$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 327 (4)  $[(\text{M})^+]$ , 312 (17)  $[(\text{M}-\text{Me})^+]$ , 234 (100)  $[(\text{M}-\text{Ph}-\text{Me}-\text{H})^+]$ , 72 (54)  $[(\text{MeCHNMe}_2)^+]$ .

**Produkt 125:**  $t_{\text{R}} = 6.71$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 353 (1)  $[(\text{M})^+]$ , 338 (5)  $[(\text{M}-\text{Me})^+]$ , 310 (8)  $[(\text{M}-\text{Pr})^+]$ , 296 (4)  $[(\text{M}-\text{Bu})^+]$ , 260 (100)  $[(\text{M}-\text{Ph}-\text{Me}-\text{H})^+]$ , 72 (36)  $[(\text{MeCHNMe}_2)^+]$ .

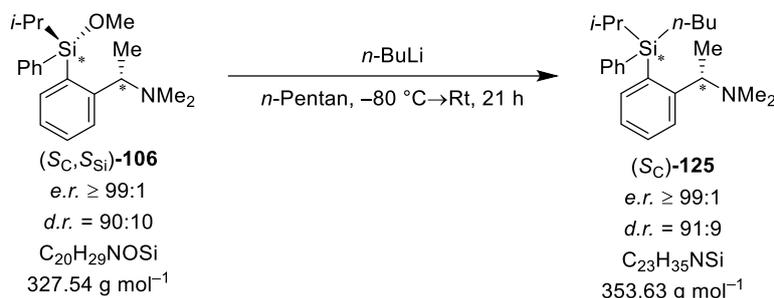
**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 78.12% H: 9.98% N: 3.96%

gemessen: C: 77.70% H: 9.80% N: 3.70%



6.2.11.4 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*n*-Butylphenylisopropylsilan (**125**) mit *n*-Butyllithium

AK112



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (491 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-Butyllithium (1.20 mL, 2.5 M in Hexan, 3.00 mmol, 2.0 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 21 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Pentan/Diethylether = 250:1 + 5% Vol. Et<sub>3</sub>N) wurde das Produkt in Form eines farblosen, viskosen Öls erhalten (**125**, 435 mg, 1.23 mmol, 82%).

**Ausbeute:** 82%

**d.r.:** Rohprodukt: 90:10 (<sup>1</sup>H), Nach säulenchromatographischer Aufreinigung: 91:9 (<sup>1</sup>H)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (600.14 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.87 [t, 3H; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>], D<sub>maj</sub> 1.02, D<sub>min</sub> 1.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.31 Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 1.03, D<sub>min</sub> 1.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.36 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), D<sub>maj</sub> 1.18, D<sub>min</sub> 1.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.36 Hz, 3H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.27–1.44 [m, 6H; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>], 1.62 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.36 Hz, 1H; SiCHCH<sub>3</sub>), D<sub>min</sub> 1.93, D<sub>maj</sub> 1.94 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], D<sub>min</sub> 3.33, D<sub>maj</sub> 3.38 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.31 Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 7.14–7.20 (m, 4H; H<sub>Ph,meta,para</sub>, H<sub>Ar,5</sub>), 7.32 (dt, 1H; H<sub>Ar,4</sub>), 7.48–7.50 (m, 2H; H<sub>Ph,ortho</sub>), 7.69 (dd, 1H; H<sub>Ar,6</sub>), D<sub>maj</sub> 7.82, D<sub>min</sub> 7.91 (dd, 1H; H<sub>Ar,3</sub>) ppm.

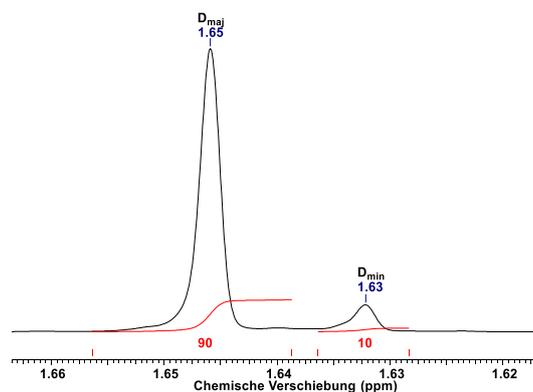
**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR:** (150.91 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 12.1 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 12.6 [1C; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 14.3 [1C; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>], 18.6 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 19.0 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 21.1 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 26.9 [1C; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 27.7 [1C; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 43.6 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 64.5 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 126.5 (1C; C<sub>Ar,5</sub>), 127.8 (1C; C<sub>Ar,3</sub>), 128.3 (2C; S

$C_{\text{Ph,meta}}$ , 129.5 (1C;  $C_{\text{Ph,para}}$ ), 130.5 (1C;  $C_{\text{Ar,4}}$ ), 133.7 (1C;  $C_{\text{Ar,1}}$ ), 135.9 (2C;  $C_{\text{Ph,ortho}}$ ), 136.9 (1C;  $C_{\text{Ar,6}}$ ), 137.4 (1C;  $C_{\text{Ph,ipso}}$ ), 154.3 (1C;  $C_{\text{Ar,2}}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ :** (119.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = D_{\text{min}} -5.3$ ,  $D_{\text{maj}} -5.3$  (1 Si;  $\text{SiPhPrBu}$ ) ppm.

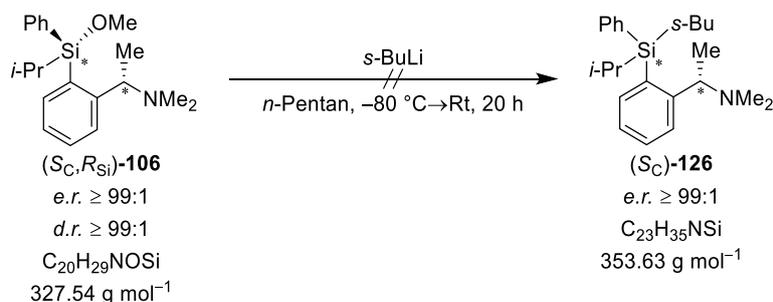
**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 6.66$  min [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 353 (1)  $[(\text{M})^+]$ , 338 (3)  $[(\text{M}-\text{Me})^+]$ , 310 (10)  $[(\text{M}-\text{Pr})^+]$ , 296 (2)  $[(\text{M}-\text{Bu})^+]$ , 260 (100)  $[(\text{M}-\text{Ph}-\text{Me}-\text{H})^+]$ , 209 (31)  $[(\text{M}-\text{Bu}-\text{Pr}-\text{NMe}_2)^+]$ , 72 (11)  $[(\text{MeCHNMe}_2)^+]$ .

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 78.12% H: 9.98% N: 3.96%  
gemessen: C: 77.50% H: 10.0% N: 4.00%



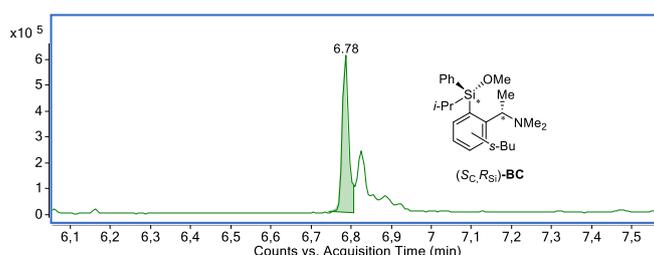
### 6.2.11.5 Synthese von (*S*<sub>C</sub>)-*s*-Butylphenylisopropylsilan (**126**) mit *s*-Butyllithium

AK-FK008



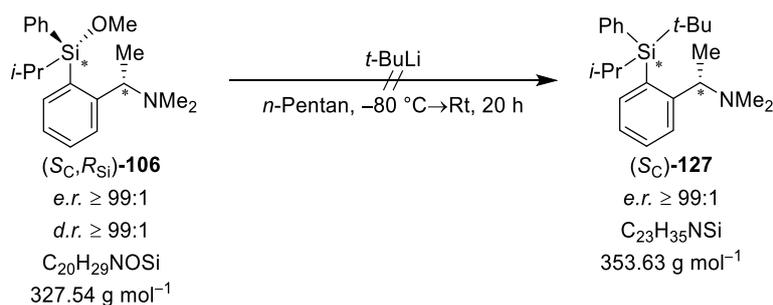
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S*<sub>C</sub>, *R*<sub>Si</sub>)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (1.00 g, 3.05 mmol, 1.0 eq.) in 15 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei –80 °C *s*-Butyllithium (5.90 mL, 1.3 M in *n*-Pentan, 7.67 mmol, 2.5 eq.) langsam hinzugegossen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von deuteriertem Wasser (10 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/EI-MS-Spektrometrie analysiert

**GC/EI-MS:** **Nebenprodukt BC:**  $t_R = 6.78$  min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 383 (2) [(M)<sup>+</sup>], 368 (18) [(M-Me)<sup>+</sup>], 340 (7) [(M-Pr)<sup>+</sup>], 290 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 265 (13) [(M-Me<sub>2</sub>-Bu-OMe)<sup>+</sup>], 207 (9) [(M-Me<sub>3</sub>-Bu-OMe-Pr)<sup>+</sup>], 179 (4) [(SiPrOMePh)<sup>+</sup>], 149 (3) [(SiOMePhCH)<sup>+</sup>], 105 (7) [(SiPh)<sup>+</sup>], 72 (78) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 59 (12) [(SiOMe)<sup>+</sup>].



#### 6.2.11.6 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Tertbutylphenylisopropylsilan (127) mit *t*-Butyllithium

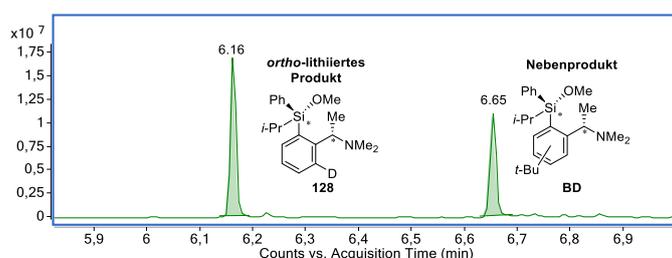
AK-FK007



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (S<sub>C</sub>,R<sub>Si</sub>)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (1.00 g, 3.05 mmol, 1.0 eq.) in 15 mL trockenem *n*-Pentan vorgelegt und bei -80 °C *t*-Butyllithium (4.00 mL, 1.9 M in Hexan, 7.60 mmol, 2.5 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von deuteriertem Wasser (10 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/EI-MS-Spektrometrie analysiert

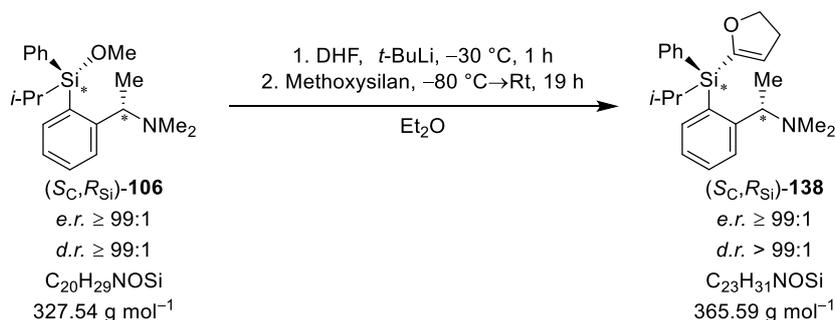
**GC/EI-MS:** **ortho-lithiiertes Produkt 128:**  $t_R = 6.16$  min [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 328 (3) [(M)<sup>+</sup>], 313 (14) [(M-Me)<sup>+</sup>], 235 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 210 (21) [(M-MeCHNMe<sub>2</sub>-OMe-Me)<sup>+</sup>], 105 (12) [(SiPh)<sup>+</sup>], 72 (92) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 59 (23) [(SiOMe)<sup>+</sup>].

**Nebenprodukt BD:**  $t_R = 6.65 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C  $\text{min}^{-1}$  – 270 °C (5.5 min)];  $m/z(\%)$ : 383 (2) [(M)<sup>+</sup>], 368 (15) [(M-Me)<sup>+</sup>], 340 (7) [(M-Pr)<sup>+</sup>], 290 (100) [(M-Ph-Me-H)<sup>+</sup>], 265 (14) [(M-Me<sub>2</sub>-Bu-OMe)<sup>+</sup>], 207 (28) [(M-Me<sub>3</sub>-Bu-OMe-Pr)<sup>+</sup>], 179 (7) [(SiPrOMePh)<sup>+</sup>], 149 (24) [(SiOMePhCH)<sup>+</sup>], 105 (9) [(SiPh)<sup>+</sup>], 72 (93) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 59 (15) [(SiOMe)<sup>+</sup>].



### 6.2.11.7 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan (**138**) mit lithiiertem Dihydrofuran

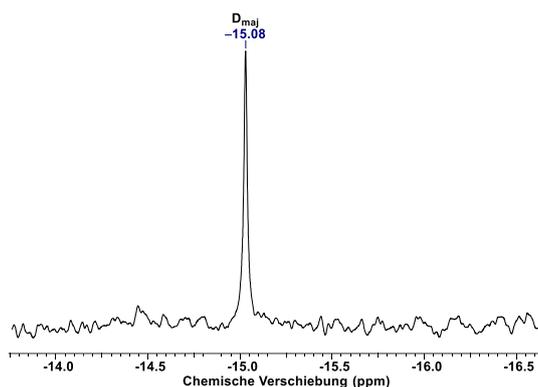
AK-FK011



Zu einer Lösung von 2,3-Dihydrofuran (0.58 mL, 0.54 g, 7.70 mmol, 2.7 eq.) in 20 mL trockenem Diethylether wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei -30 °C *t*-Butyllithium (4.00 mL, 1.90 M in Pentan, 7.60 mmol, 2.6 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (943 mg, 2.88 mmol, 1.0 eq.) bei -80 °C hinzugefügt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 19 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (5 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 210 °C, Druck: 2.0·10<sup>-1</sup> mbar) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten (**138**, 502 mg, 1.37 mmol, 48%).

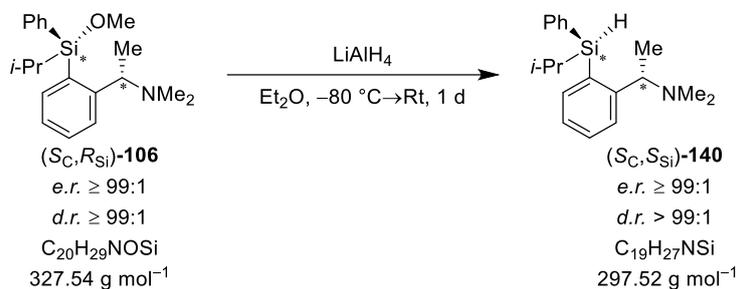
**Ausbeute:** 48%

- d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation: > 99:1 ( $^{29}\text{Si}$ )
- $^1\text{H}$ -NMR:** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.97$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 3H;  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.34$  Hz, 3H;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 1.35 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.21$  Hz, 3H;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 1.82 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 7.21$  Hz, 7.34 Hz, 1H;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 1.97 [s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.22–2.28 [m, 2H;  $\text{SiCCHCH}_2$ ], 3.48 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36$  Hz, 1H;  $\text{NCHCH}_3$ ), 4.08–4.14 [m, 2H;  $\text{SiCOCH}_2$ ], 5.19 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.57$  Hz, 1H;  $\text{SiCCH}$ ], 7.14–7.18 (m, 3H;  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ), 7.22 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,5}}$ ), 7.32 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,4}}$ ), 7.72–7.74 (m, 2H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ), 7.77 (d, 1H;  $H_{\text{Ar,3}}$ ), 8.09 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar,6}}$ ) ppm.
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.1$  (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 19.2 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 19.4 (1C;  $\text{SiCHCH}_3$ ), 20.2 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ), 31.2 (1C;  $\text{SiCCHCH}_2$ ), 43.6 [2C;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 64.9 (1C;  $\text{NCHCH}_3$ ), 70.8 (1C;  $\text{SiCOCH}_2$ ), 116.7 (1C;  $\text{SiCCH}$ ), 126.7 (1C;  $C_{\text{Ar,5}}$ ), 127.4 (1C;  $C_{\text{Ar,3}}$ ), 128.3 (2C;  $C_{\text{Ph,meta}}$ ), 129.8 (1C;  $C_{\text{Ph,para}}$ ), 130.9 (1C;  $C_{\text{Ar,4}}$ ), 133.1 (1C;  $C_{\text{Ar,1}}$ ), 136.1 (1C;  $C_{\text{Ph,ipso}}$ ), 136.2 (2C;  $C_{\text{Ph,ortho}}$ ), 137.7 (1C;  $C_{\text{Ar,6}}$ ), 153.9 (1C;  $C_{\text{Ar,2}}$ ), 160.0 (1C,  $\text{SiCO}$ ) ppm.
- $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -15.1$  (1 Si;  $\text{SiPhPrDHF}$ ) ppm.
- GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 13.37$  min [50 °C (0.5 min) – 20 °C  $\text{min}^{-1}$  – 290 °C (2.0 min)];  $m/z(\%)$ : 350 (8) [(M–Me) $^+$ ], 322 (18) [(M–Pr) $^+$ ], 296 (6) [(M–DHF) $^+$ ], 280 (100) [(M–DHF–Me–H) $^+$ ], 72 (41) [(MeCHNMe) $^+$ ].
- Elementaranalyse:** theoretisch: C: 75.56% H: 8.55% N: 3.83%  
gemessen: C: 75.20% H: 8.50% N: 3.80%



### 6.2.11.8 Synthese von (*S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylhydrosilan (**140**) mit Lithiumaluminiumhydrid

AK-FK016



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde (*S<sub>C</sub>,R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (1.01 g, 3.08 mmol, 1.0 eq.) in 15 mL trockenem Diethylether vorgelegt und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  Lithiumaluminiumhydrid (326 mg, 8.59 mmol, 2.8 eq.) langsam hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 21 h Reaktionszeit wurde die Reaktion erneut auf  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  runtergekühlt und weitere 85 mg Lithiumaluminiumhydrid (85 mg, 2.24 mmol, 0.7 eq.) hinzugefügt und für weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle festen Bestandteile wurden durch inerte Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Temperatur:  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $2.0 \cdot 10^{-1}$  mbar) aufgereinigt und das Produkt **140** (762 mg, 2.56 mmol, 83%) wurde als farbloses viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 83%

**d.r.:** Nach Kugelrohrdestillation:  $> 99:1$  ( $^{29}\text{Si}$ )

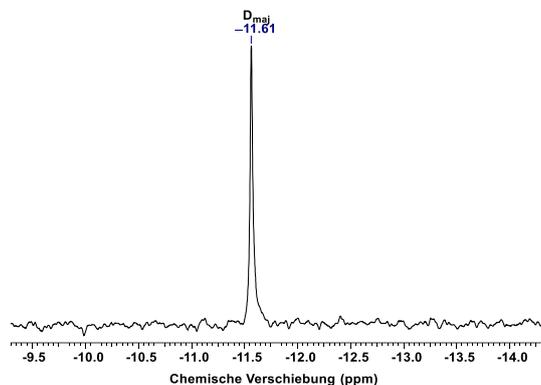
**$^1\text{H}$ -NMR:** (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.04$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.60$  Hz, 3H; NCHCH<sub>3</sub>), 1.17 [t, 6H; SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.42 (dsept, 1H; SiCHCH<sub>3</sub>), 1.65 [s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.73 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.60$  Hz, 1H; NCHCH<sub>3</sub>), 4.73 (d, 1H; SiH), 7.14–7.16 (m, 3H;  $H_{\text{Ph,meta,para}}$ ), 7.20 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,5}}$ ), 7.26 (dt, 1H;  $H_{\text{Ar,4}}$ ), 7.32 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar,3}}$ ), 7.52–7.54 (m, 2H;  $H_{\text{Ph,ortho}}$ ), 7.79 (dd, 1H;  $H_{\text{Ar,6}}$ ), ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:** (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.6$  (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 13.4 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 19.5 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 19.8 (1C; SiCHCH<sub>3</sub>), 40.2 [2C; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 62.2 (1C; NCHCH<sub>3</sub>), 126.4 (1C;  $C_{\text{Ar,3}}$ ), 126.8 (1C;  $C_{\text{Ar,5}}$ ), 128.1 (2C;  $C_{\text{Ph,meta}}$ ), 129.0 (1C;  $C_{\text{Ph,para}}$ ), 130.0 (1C;  $C_{\text{Ar,4}}$ ), 134.7 (1C;  $C_{\text{Ar,1}}$ ), 134.8 (2C;  $C_{\text{Ph,ortho}}$ ), 136.8 (1C;  $C_{\text{Ar,1}}$ ), 137.2 (1C;  $C_{\text{Ph,ipso}}$ ), 152.4 (1C;  $C_{\text{Ar,2}}$ ) ppm.

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR:** (79.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -11.6$  (1 Si; SiPhPrH) ppm.

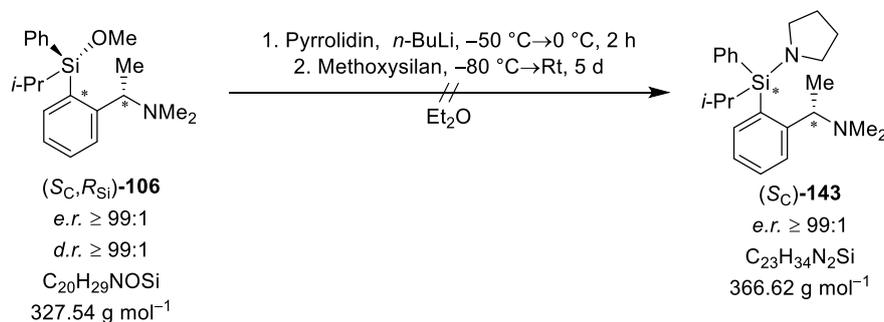
**GC/El-MS:**  $t_R = 5.93 \text{ min}$  [80 °C (1 min) – 40 °C min<sup>-1</sup> – 270 °C (5.5 min)]; m/z(%): 296 (1) [(M-H)<sup>+</sup>], 282 (20) [(M-Me)<sup>+</sup>], 254 (100) [(M-Pr)<sup>+</sup>], 209 (88) [(M-MeCHNMe<sub>2</sub>-Me-H)<sup>+</sup>], 72 (47) [(MeCHNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** theoretisch: C: 76.70% H: 9.15% N: 4.71%  
gemessen: C: 76.80% H: 9.10% N: 4.60%



### 6.2.11.9 Synthese von (S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>)-Phenylisopropylpyrrolidinsilan (143) mit Lithiumpyrrolidin in Diethylether

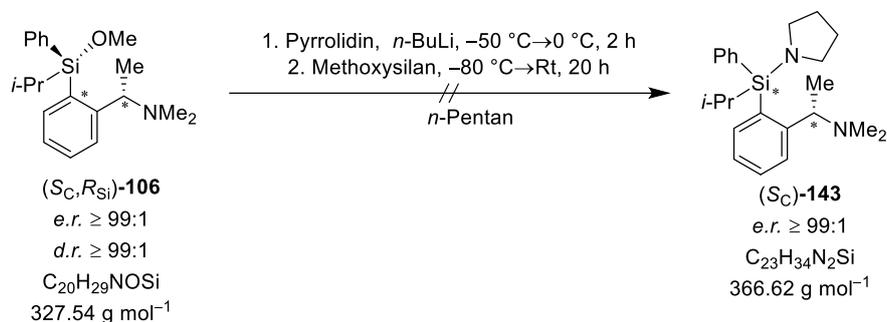
AK-FK018



Zu einer Lösung von Pyrrolidin (0.50 mL, 0.43 g, 6.05 mmol, 2.0 eq.) in 60 mL trockenem Diethylether wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei -50 °C *n*-Butyllithium (2.40 mL, 2.50 M in *n*-Hexan, 6.00 mmol, 2.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde für 2 h bis zu einer Temperatur von 0 °C gerührt. Anschließend wurde (S<sub>C</sub>,R<sub>Si</sub>)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (1.00 g, 3.05 mmol, 1.0 eq.) bei -80 °C hinzugefügt und die Reaktionslösung für 5 d unter auftauen gerührt. Das Produkt konnte mittels GC/El-MS-Spektrometrie nicht nachgewiesen werden.

### 6.2.11.10 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylpyrrolidinsilan (143) mit Lithiumpyrrolidin in *n*-Pentan

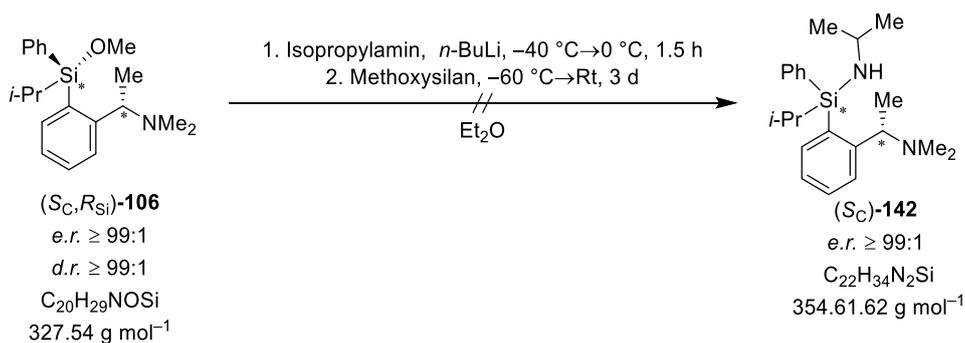
AK-FK027



Zu einer Lösung von Pyrrolidin (0.25 mL, 0.22 g, 3.09 mmol, 2.0 eq.) in 20 mL trockenem *n*-Pentan wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei  $-50\text{ °C}$  *n*-Butyllithium (1.20 mL, 2.50 M in *n*-Hexan, 3.00 mmol, 2.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde für 2 h bis zu einer Temperatur von  $0\text{ °C}$  gerührt. Anschließend wurde (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (500 mg, 1.53 mmol, 1.0 eq.) bei  $-80\text{ °C}$  hinzugefügt und die Reaktionslösung für 20 h unter auftauen gerührt. Das Produkt konnte mittels GC/El-MS-Spektrometrie nicht nachgewiesen werden.

### 6.2.11.11 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(isopropylamin)silan (142) mit Lithiumisopropylamin in Diethylether

AK-FK025

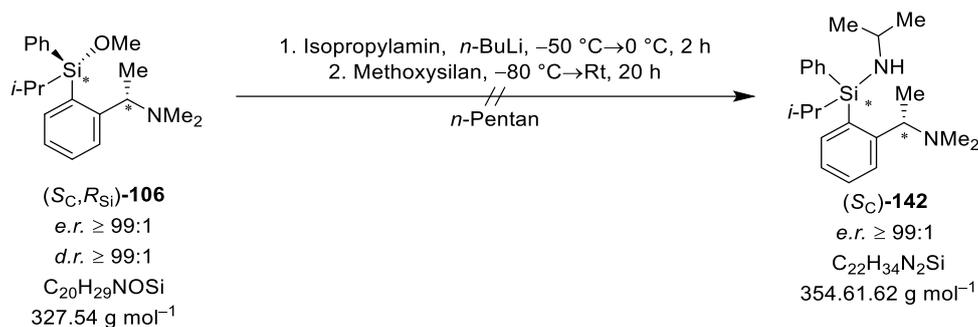


Zu einer Lösung von Isopropylamin (0.26 mL, 0.18 g, 3.05 mmol, 1.0 eq.) in 30 mL trockenem Diethylether wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei  $-40\text{ °C}$  *n*-Butyllithium (1.20 mL, 2.50 M in *n*-Hexan, 3.00 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde für 1.5 h bis zu einer Temperatur von  $0\text{ °C}$  gerührt. Anschließend wurde (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (1.00 g, 3.05 mmol, 1.0 eq.) bei  $-60\text{ °C}$  hinzugefügt

und die Reaktionslösung für 3 d unter auftauen gerührt. Das Produkt konnte mittels GC/El-MS-Spektrometrie nicht nachgewiesen werden.

### 6.2.11.12 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(isopropylamin)silan (**142**) mit Lithiumisopropylamin in *n*-Pentan

AK-FK028

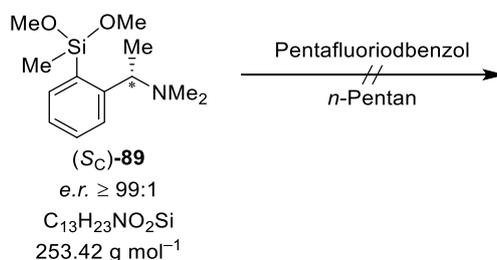


Zu einer Lösung von Isopropylamin (0.13 mL, 0.09 g, 1.52 mmol, 1.0 eq.) in 20 mL trockenem *n*-Pentan wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff bei  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  *n*-Butyllithium (0.61 mL, 2.50 M in *n*-Hexan, 1.53 mmol, 1.0 eq.) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde für 2 h bis zu einer Temperatur von  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (499 mg, 1.52 mmol, 1.0 eq.) bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  hinzugefügt und die Reaktionslösung für 20 h unter auftauen gerührt. Das Produkt konnte mittels GC/El-MS-Spektrometrie nicht nachgewiesen werden.

### 6.2.12 Co-Kristallisation prostereogener Vorstufen über Halogenbrücken basierend auf (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin(**66**)

#### 6.2.12.1 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methyldimethoxysilan (**89**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

AK-DC003A

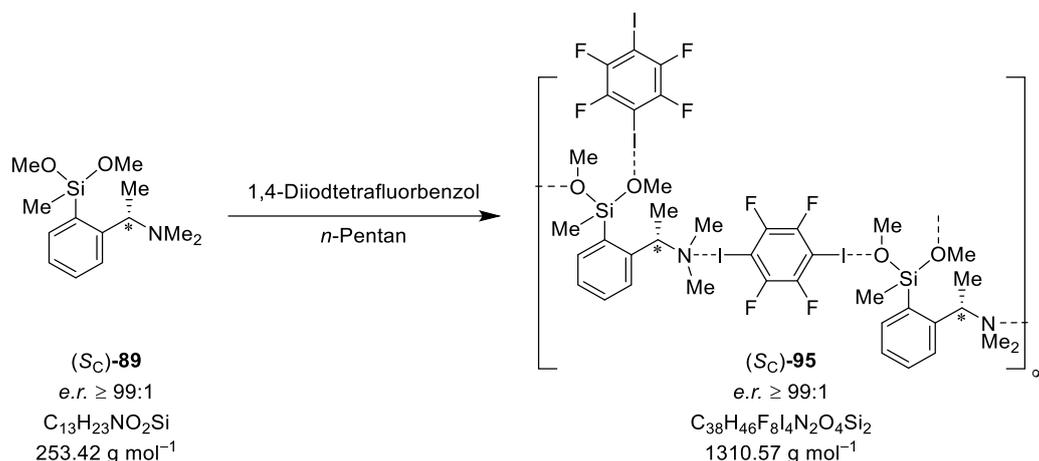


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Methyldimethoxysilan **89** (315 mg, 1.18 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 0.16 mL, 350 mg, 1.19 mmol, 1.0 eq.) in

0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  als auch bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.12.2 Synthese von (*Sc*)-Methyldimethoxysilan (**89**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-DC003B

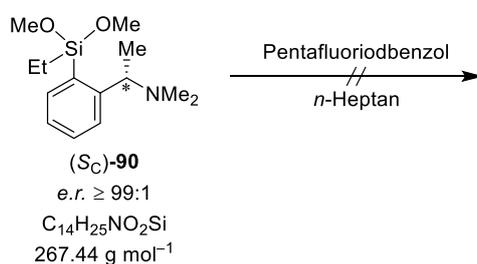


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*Sc*)-Methyldimethoxysilan **89** (300 mg, 1.18 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 243 mg, 0.60 mmol, 1.0 eq.) in 2.00 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **95** kristallisierte bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.1, Abbildung 4.23 (B2040)

### 6.2.12.3 Synthese von (*Sc*)-Ethyldimethoxysilan (**90**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

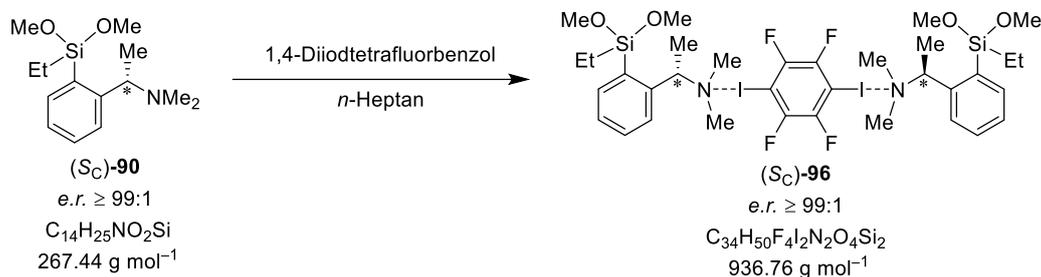
AK-AR011-PFIB



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*Sc*)-Ethyldimethoxysilan **90** (134 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 66.5  $\mu\text{L}$ , 147 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  als auch bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

6.2.12.4 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Ethyldimethoxysilan (**90**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-AR011-DITFB

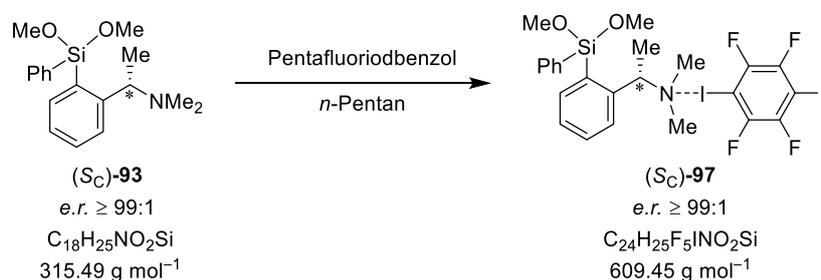


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Ethyldimethoxysilan **90** (134 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Die Verbindung **96** kristallisierte bei –80 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.1, Abbildung 4.24 (B2812)

6.2.12.5 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan (**93**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

AK-DC007A

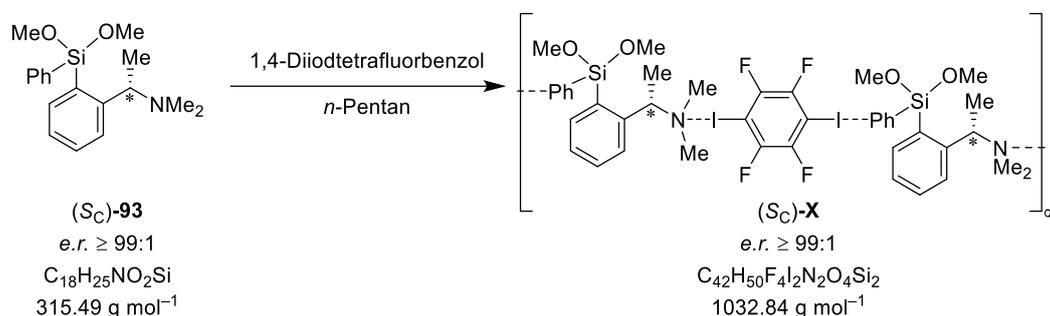


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan (**93**, 307 mg, 0.95 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 0.13 mL, 280 mg, 0.95 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **97** kristallisierte bei –30 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.1, Abbildung 4.25 (B2056)

### 6.2.12.6 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan (**93**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK109A

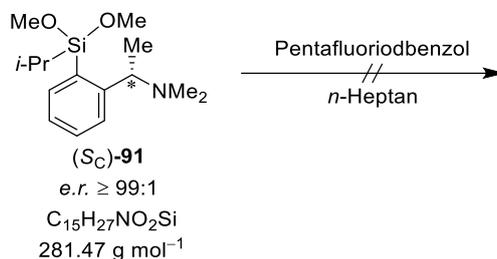


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan **93** (253 mg, 0.80 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 161 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 1.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **98** kristallisierte bei Raumtemperatur in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.1, Abbildung 4.26 (B2504)

### 6.2.12.7 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Isopropyldimethoxysilan (**91**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

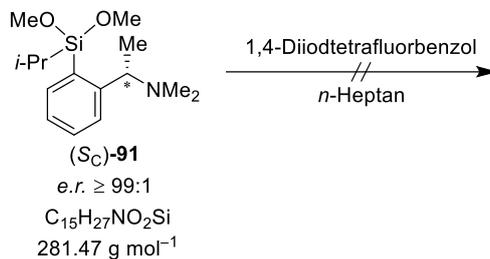
AK125A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Isopropyldimethoxysilan **91** (146 mg, 0.52 mmol, 2.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 66.5  $\mu$ L, 147 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

6.2.12.8 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Isopropyldimethoxysilan (**91**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

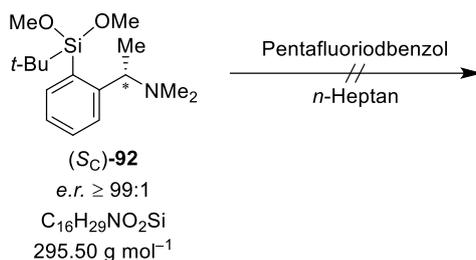
AK125B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-Isopropyldimethoxysilan **91** (148 mg, 0.53 mmol, 2.1 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei –30 °C als auch bei –80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

6.2.12.9 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Tertbutyldimethoxysilan (**92**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

AK-AR018-PFIB

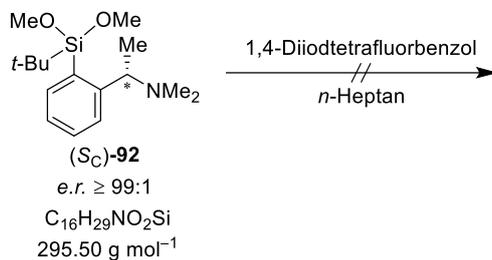


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-Tertbutyldimethoxysilan **92** (147 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 66.5 μL, 147 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei –30 °C als auch bei –80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

---

### 6.2.12.10 Synthese von (*S*<sub>C</sub>)-Tertbutyldimethoxysilan (**92**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

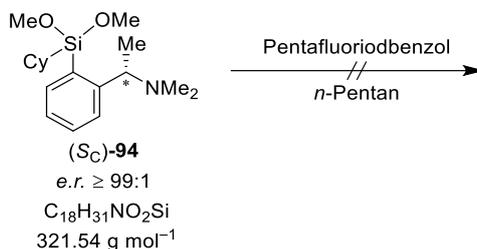
AK-AR018-DITFB



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S*<sub>C</sub>)-Tertbutyldimethoxysilan **92** (147 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.12.11 Synthese von (*S*<sub>C</sub>)-Cyclohexyldimethoxysilan (**94**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

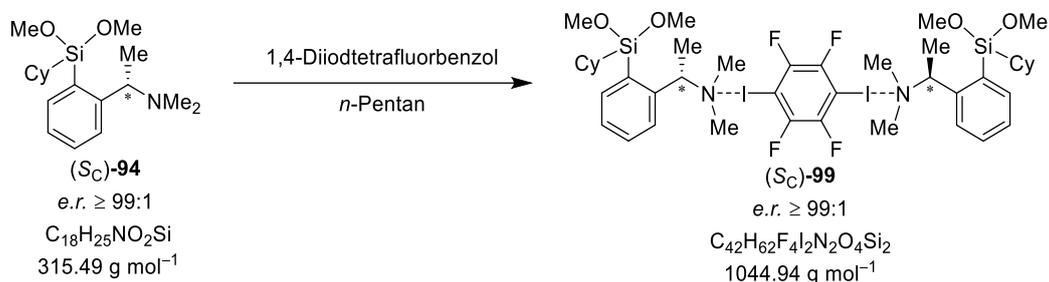
AK-DC046A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S*<sub>C</sub>)-Cyclohexyldimethoxysilan **94** (309 mg, 0.96 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 0.42 mL, 270 mg, 0.92 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.12.12 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Cyclohexyldimethoxysilan (**94**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-DC046B

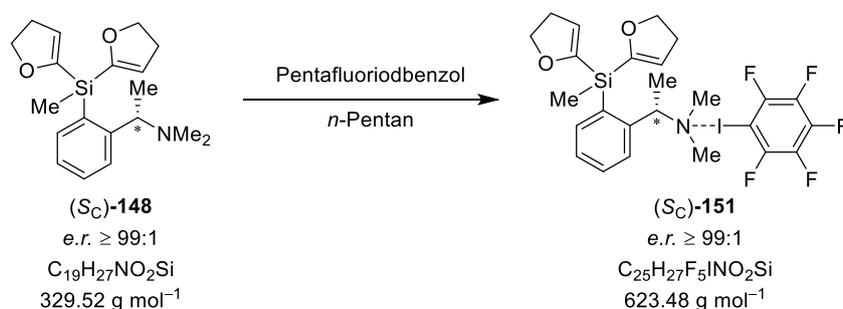


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Isopropyldimethoxysilan **94** (148 mg, 0.53 mmol, 2.1 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **99** kristallisierte bei -80 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.1, Abbildung 4.27 (B2288)

### 6.2.12.13 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methylbis(dihydrofuranyl)silan (**148**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

AK059

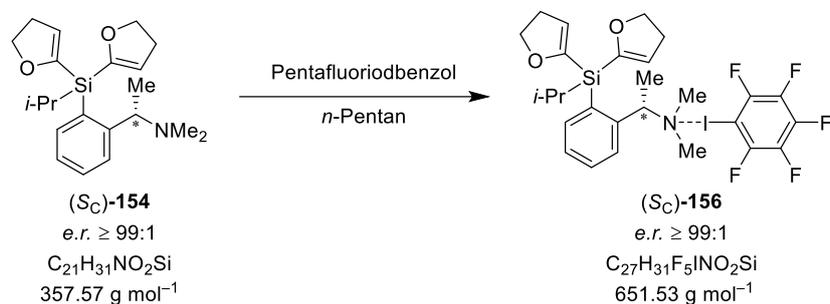


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Methylbis(dihydrofuranyl)silan **148** (334 mg, 1.01 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 0.13 mL, 294 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **151** kristallisierte bei -30 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.4.1, Abbildung 4.58 (B1904)

#### 6.2.12.14 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Isopropylbis(dihydrofuranyl)silan (**154**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

AK-FK036A

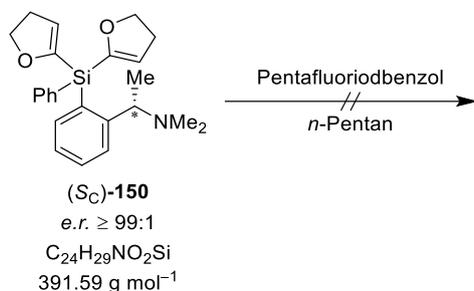


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Isopropylbis(dihydrofuranyl)silan **154** (148 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 65.6  $\mu\text{L}$ , 145 mg, 0.49 mmol, 1.2 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **156** kristallisierte bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.4.2.3, Abbildung 4.60 (B2268)

#### 6.2.12.15 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Phenylbis(dihydrofuranyl)silan (**150**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

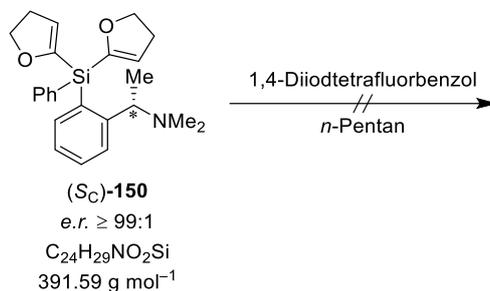
AK-FK031



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Phenylbis(dihydrofuranyl)silan **150** (188 mg, 0.48 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 63.7  $\mu\text{L}$ , 141 mg, 0.48 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.12.16 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Phenylbis(dihydrofuranyl)silan (**150**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-FK034

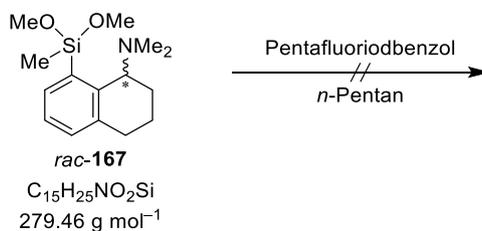


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Phenylbis(dihydrofuranyl)silan **150** (168 mg, 0.43 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 86.2 mg, 0.21 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.13 Co-Kristallisation prostereogener Vorstufen über Halogenbrücken basierend auf *N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**)

#### 6.2.13.1 Synthese von *rac*-Methyldimethoxysilan (**167**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

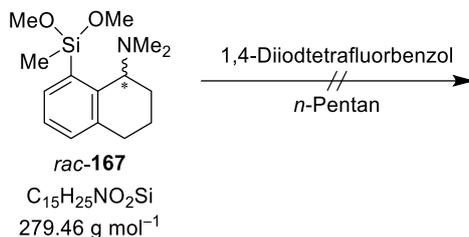
AK-PS012A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden *rac*-Methyldimethoxysilan **167** (112 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 53.3  $\mu\text{L}$ , 118 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.13.2 Synthese von *rac*-Methyldimethoxysilan (**167**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

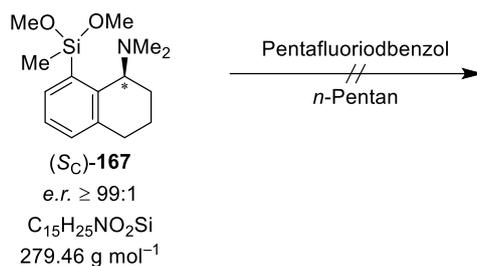
AK-PS012C



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden *rac*-Methyldimethoxysilan **167** (112 mg, 0.40 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 80.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) in 3.00 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.13.3 Synthese von (*Sc*)-Methyldimethoxysilan (**167**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

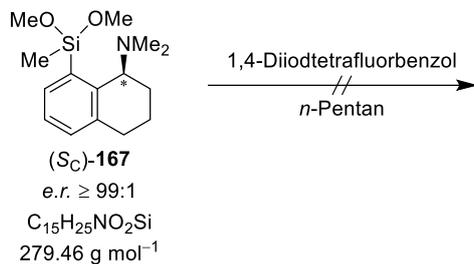
AK-PS012B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*Sc*)-Methyldimethoxysilan **167** (112 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 53.3  $\mu\text{L}$ , 118 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

6.2.13.4 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methyldimethoxysilan (**167**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

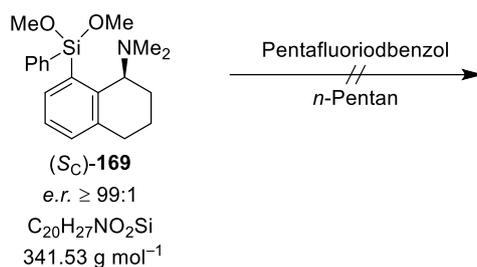
AK-PS012D



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Methyldimethoxysilan **167** (112 mg, 0.40 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 80.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) in 3.00 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

6.2.13.5 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan (**169**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

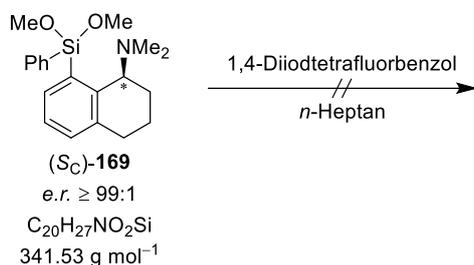
AK-PS019A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan **169** (137 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 53.3  $\mu\text{L}$ , 118 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.13.6 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan (**169**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-PS019B

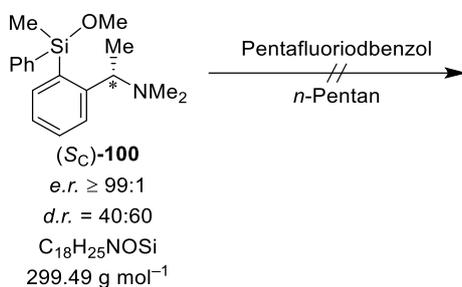


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Phenyldimethoxysilan **169** (137 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 80.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14 Co-Kristallisation stereogener Monomethoxysilane über Halogenbrücken basierend auf (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**)

#### 6.2.14.1 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan (**100**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

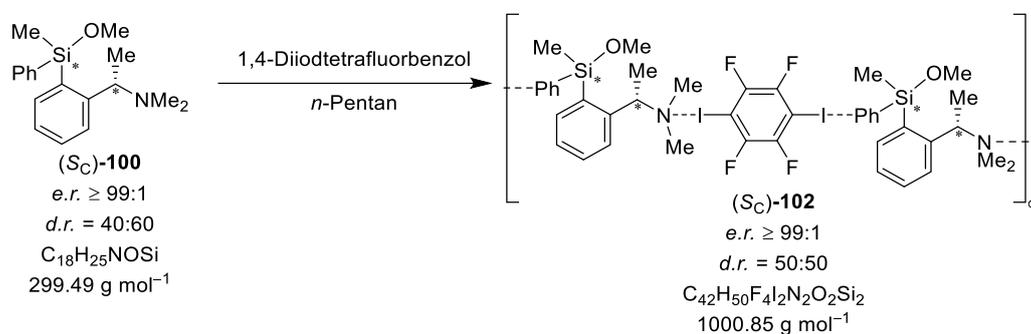
AK-DC010A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan **100** (289 mg, 0.96 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 0.13 mL, 288 mg, 0.98 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.2 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan (**100**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-DC010B

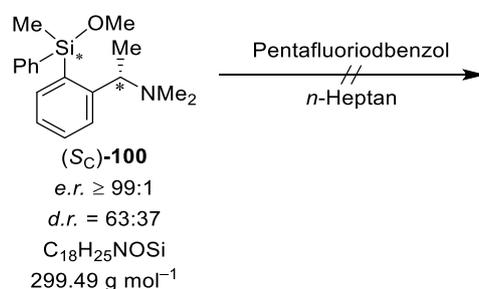


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan **100** (291 mg, 0.97 mmol, 1.9 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 202 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in 2.00 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **102** kristallisierte bei –80 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.2.1, Abbildung 4.29 (B2088)

### 6.2.14.3 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan (**100**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

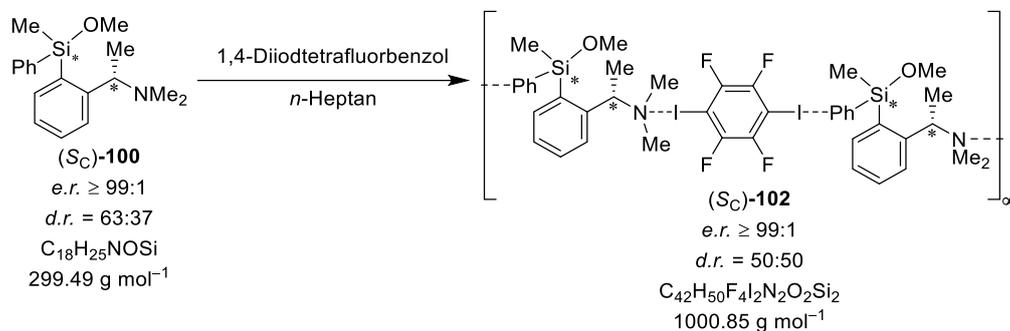
AK-AR028-PFIB



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan **100** (150 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 147 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei –30 °C als auch bei –80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

#### 6.2.14.4 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan (**100**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-AR028-PFIB

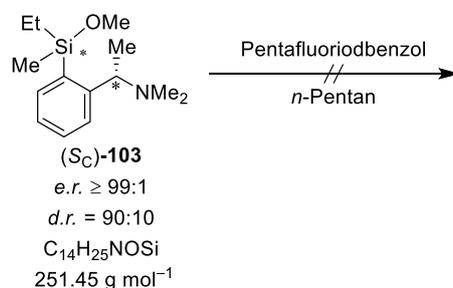


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan **100** (150 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) in 2.00 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **102** kristallisierte bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** Bekannte Festkörperstruktur aus Ansatz 6.2.14.2 (B2088)

#### 6.2.14.5 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Ethylmethoxysilan (**103**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

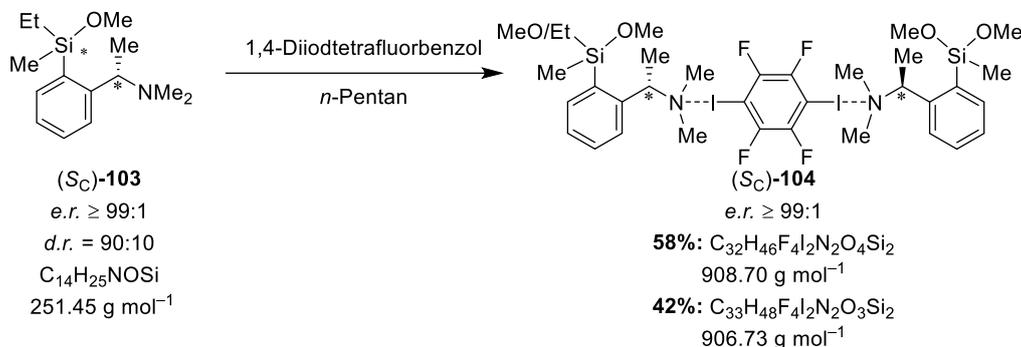
AK-AR002-PFIB



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Ethylmethoxysilan **103** (126 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 147 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.6 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Ethylmethoxysilan (103) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

AK-AR002-DITFB

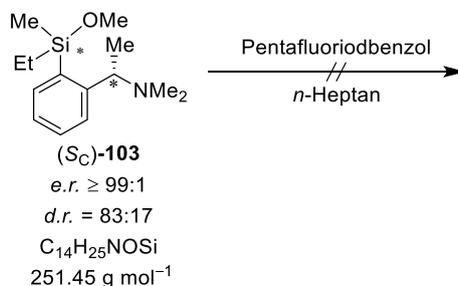


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-Ethylmethoxysilan **103** (126 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **104** kristallisierte bei -80 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.2.2, Abbildung 4.30 (B2779)

### 6.2.14.7 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Ethylmethoxysilan (103) mit Pentafluoriodbenzol (69)

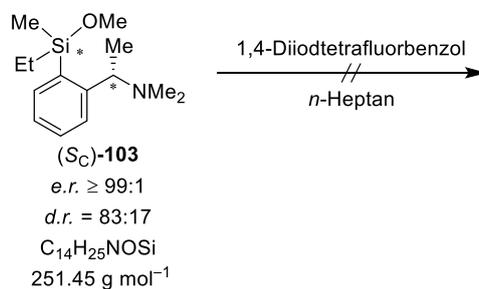
AK-AR016-PFIB



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-Ethylmethoxysilan **103** (126 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 147 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

#### 6.2.14.8 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Ethylmethoxysilan (103) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

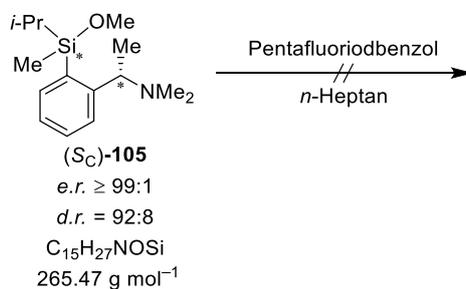
AK-AR016-DITFB



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-Ethylmethoxysilan **103** (126 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

#### 6.2.14.9 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Methylisopropylmethoxysilan (105) mit Pentafluoriodbenzol (69)

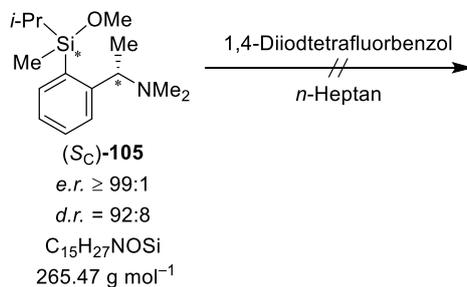
AK141A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-Methylisopropylmethoxysilan **105** (51 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 25.5 µL, 56 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.10 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Methylisopropylmethoxysilan (105) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

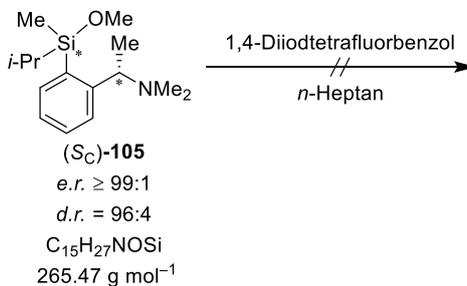
AK141B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-Methylisopropylmethoxysilan **105** (69 mg, 0.25 mmol, 1.9 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 51 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.11 Synthese von (S<sub>C</sub>)-Methylisopropylmethoxysilan (105) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

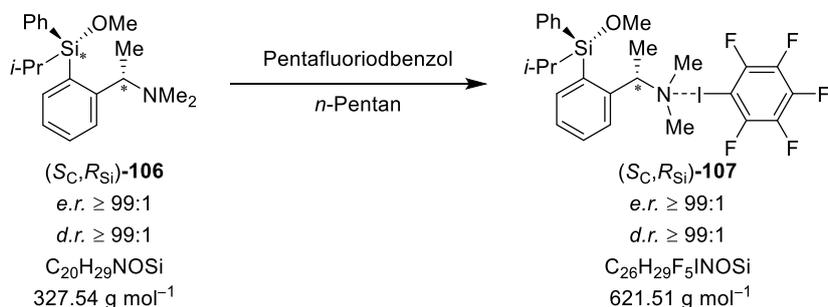
AK142



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-Methylisopropylmethoxysilan **105** (70 mg, 0.26 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 51 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.12 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan (**106**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

AK-DC042A

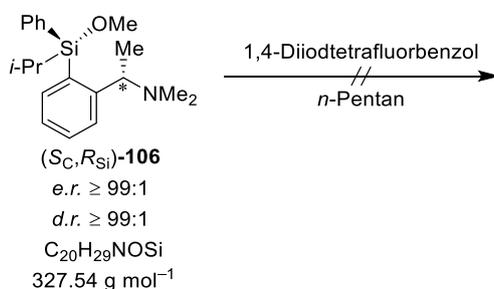


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan (**106**, 302 mg, 0.92 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 0.12 mL, 265 mg, 0.90 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **107** kristallisierte bei -80 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.2.4, Abbildung 4.31 (B2087)

### 6.2.14.13 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan (**106**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

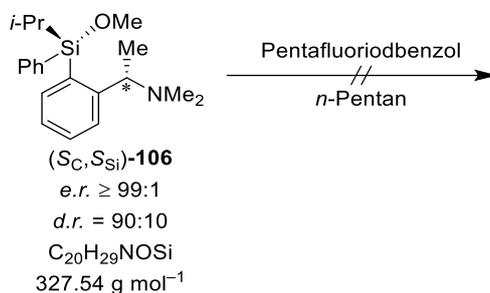
AK-DC042B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (293 mg, 0.89 mmol, 1.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 360 mg, 0.90 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.14 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan (**106**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

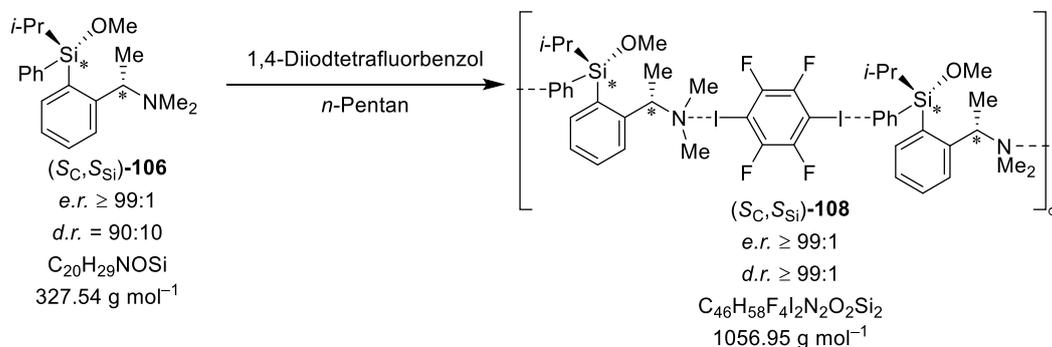
AK110A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylmethoxysilan **106** (164 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 66.7 μL, 148 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei –30 °C als auch bei –80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.15 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Isopropylphenylmethoxysilan (**106**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK110B

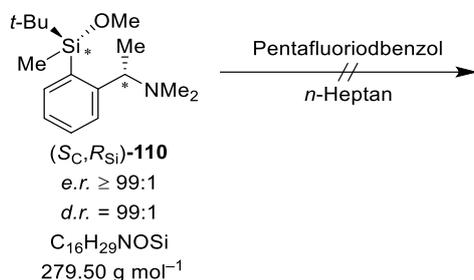


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-*i*-Propylphenylmethoxysilan **106** (163 mg, 0.50 mmol, 2.1 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 97 mg, 0.24 mmol, 1.0 eq.) wurden in 2.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **108** kristallisierte bei 4 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.2.4, Abbildung 4.33 (B2508)

#### 6.2.14.16 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylmethoxysilan (**110**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

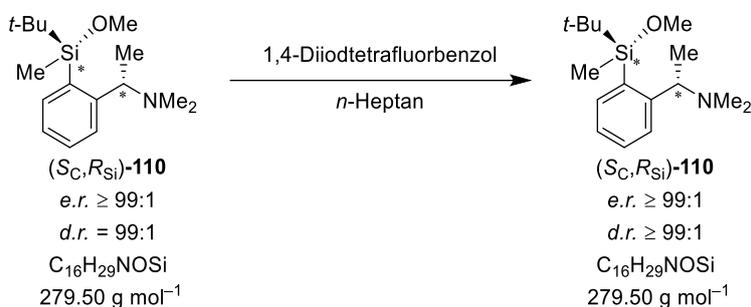
AK-AR007-PFIB



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylmethoxysilan **110** (140 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 66.7  $\mu$ L, 148 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

#### 6.2.14.17 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylmethoxysilan (**110**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-AR007-DITFB

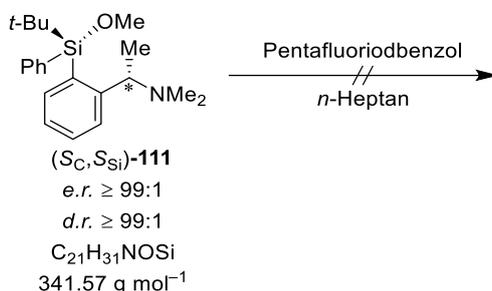


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylmethoxysilan **110** (140 mg, 0.5 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) wurden in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-**110** kristallisierte bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.2.5, Abbildung 4.37 (B2827)

### 6.2.14.18 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan (**111**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

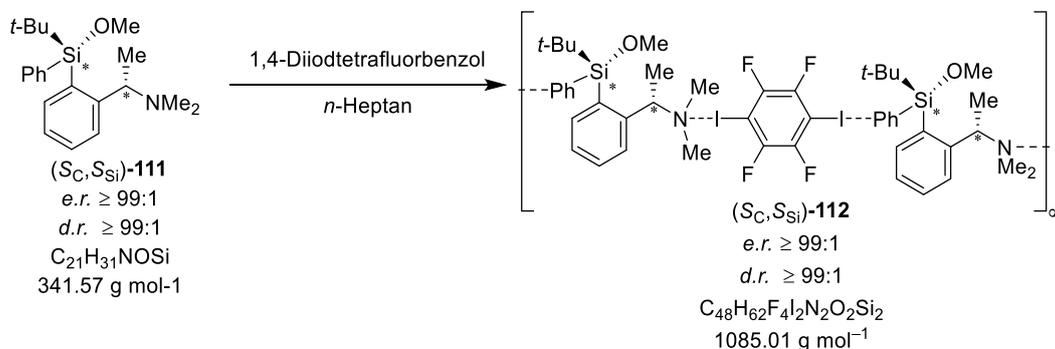
AK144A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan **111** (124 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 47.0 μL, 103 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.19 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan (**111**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK144B



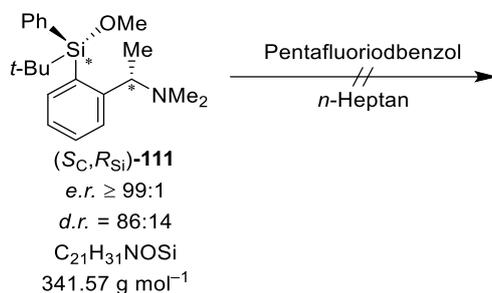
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan **111** (118 mg, 0.35 mmol, 1.9 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 73 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq.) wurden in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Die Verbindung **112** kristallisierte bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.2.2.6, Abbildung 4.39 (B3115)

---

### 6.2.14.20 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan (111) mit Pentafluoriodbenzol (69)

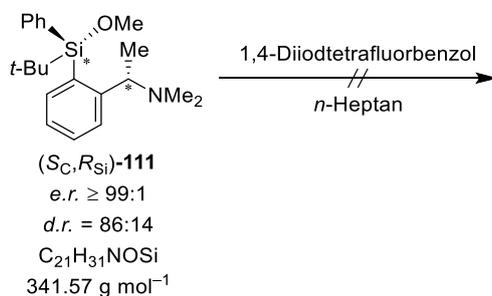
AK145A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan **111** (122 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 47.0 μL, 103 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.21 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan (111) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

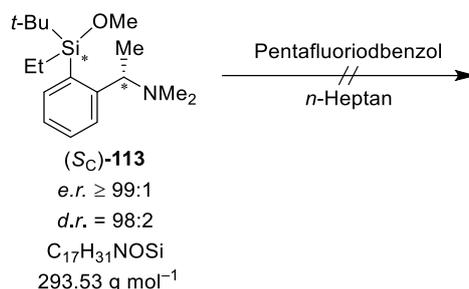
AK145B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Tertbutylphenylmethoxysilan **111** (125 mg, 0.37 mmol, 2.1 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 72 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq.) wurden in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

6.2.14.22 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Tertbutylethylmethoxysilan (**113**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

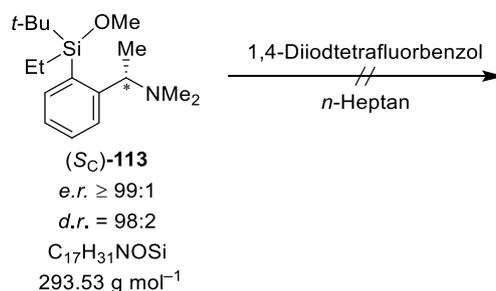
AK-AR017-PFIB



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Ethyltertbutylmethoxysilan **113** (147 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 147 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

6.2.14.23 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Tertbutylethylmethoxysilan (**113**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

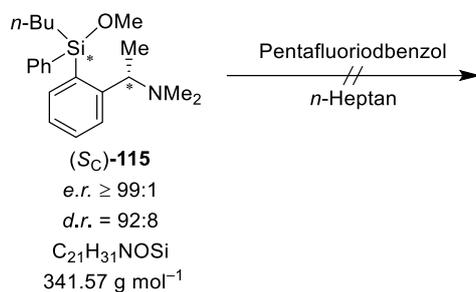
AK-AR017-DITFB



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Ethyltertbutylmethoxysilan **113** (147 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

#### 6.2.14.24 Synthese von (S<sub>C</sub>)-*n*-Butylphenylmethoxysilan (115) mit Pentafluoriodbenzol (69)

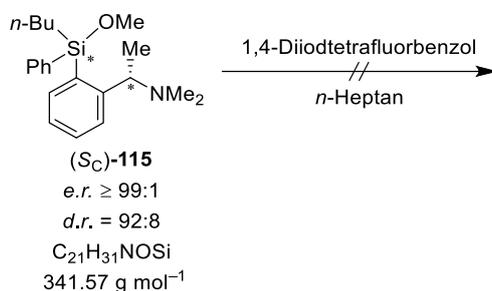
AK143A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-*n*-Butylphenylmethoxysilan **115** (125 mg, 0.37 mmol, 1.1 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 47.0 μL, 103 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei –30 °C als auch bei –80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

#### 6.2.14.25 Synthese von (S<sub>C</sub>)-*n*-Butylphenylmethoxysilan (115) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

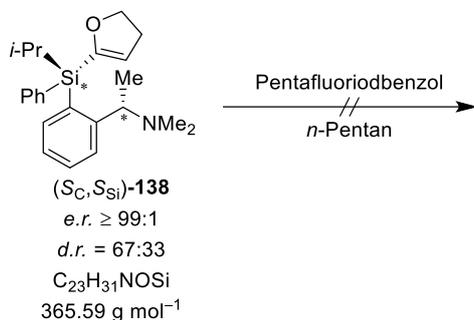
AK143B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-*n*-Butylphenylmethoxysilan **115** (125 mg, 0.37 mmol, 2.1 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 71 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei –30 °C als auch bei –80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.26 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan (**138**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

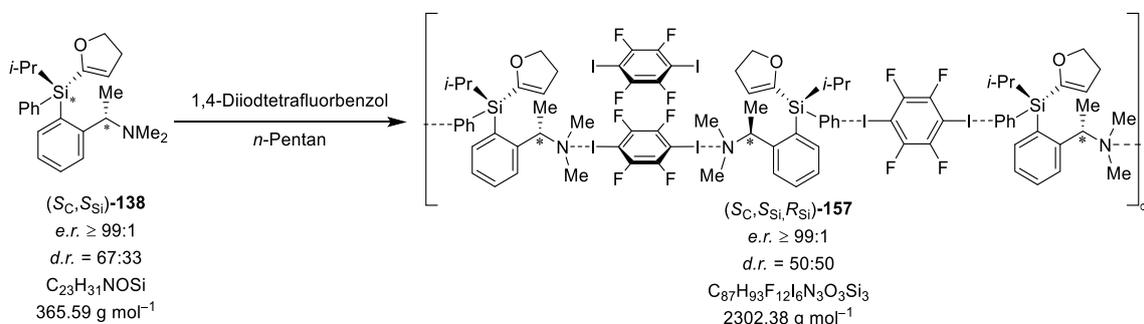
AK-FK035A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan **138** (243 mg, 0.66 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 85.1 μL, 188 mg, 0.64 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.14.27 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan (**138**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-FK035B



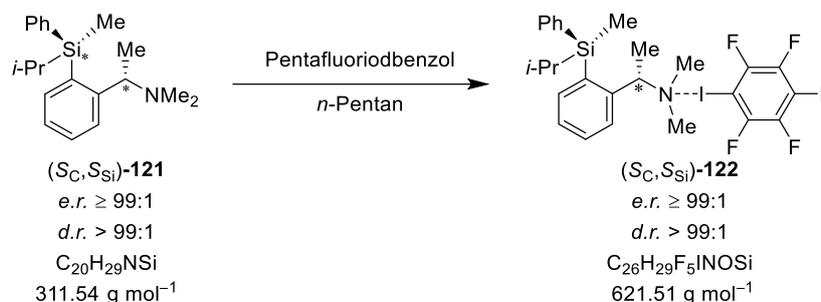
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan **138** (181 mg, 0.50 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 99.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **157** kristallisierte bei -80 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.4.2.3, Abbildung 4.61 (B2283)

## 6.2.15 Co-Kristallisation stereogener Organosilane über Halogenbrücken basierend auf (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**66**)

### 6.2.15.1 Synthese von (*S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>*)-Methylphenylisopropylsilan (**121**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

AK-FK006A

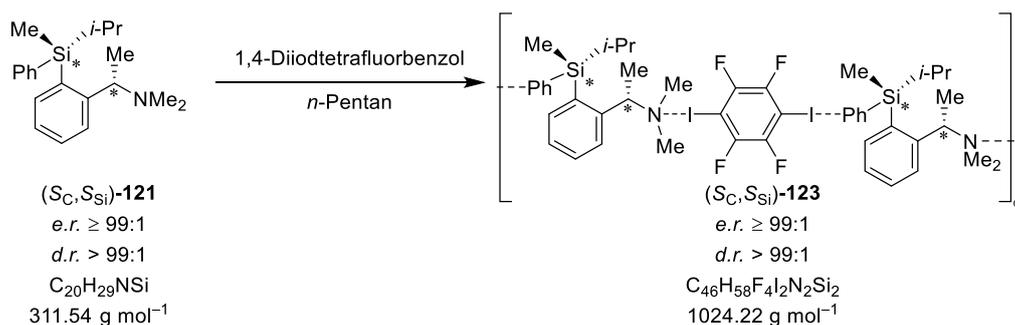


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>*)-Methylphenylisopropylsilan (**121**, 160 mg, 0.51 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 68.2  $\mu$ L, 151 mg, 0.51 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **122** kristallisierte bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.3.1, Abbildung 4.43 (B2213)

### 6.2.15.2 Synthese von (*S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>*)-Methylphenylisopropylsilan (**121**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-FK006B

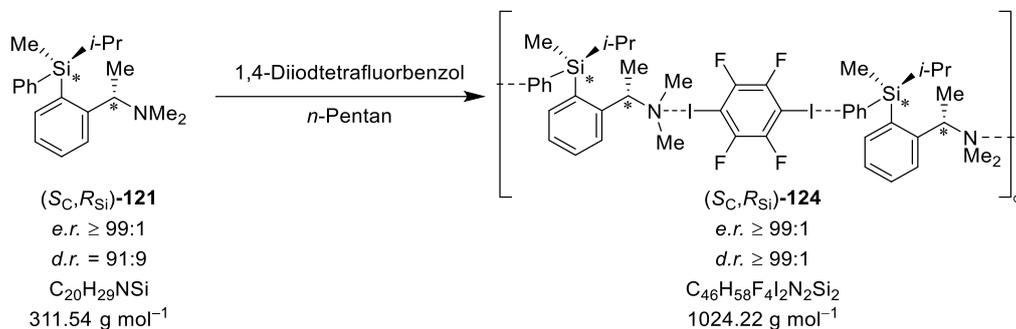


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>,S<sub>Si</sub>*)-Methylphenylisopropylsilan **121** (154 mg, 0.49 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 96.4 mg, 0.24 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **123** kristallisierte bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.3.1, Abbildung 4.45 (B2512)

### 6.2.15.3 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Methylphenylisopropylsilan (**121**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK117

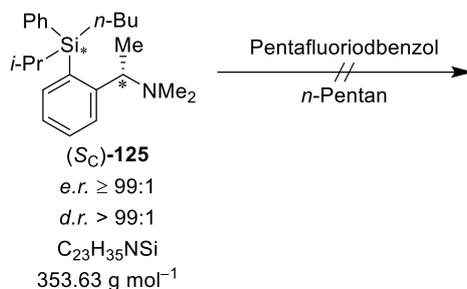


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Methylphenylisopropylsilan **121** (104 mg, 0.33 mmol, 2.1 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 65 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq.) in 2.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **124** kristallisierte bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.3.1, Abbildung 4.47 (B2597)

### 6.2.15.4 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*n*-Butylphenylisopropylsilan (**125**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

AK-FK003A

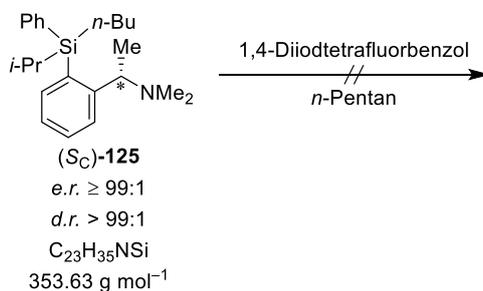


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-*n*-Butylphenylpropylsilan **125** (148 mg, 0.42 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 56.1  $\mu\text{L}$ , 124 mg, 0.42 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

---

### 6.2.15.5 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*n*-Butylphenylisopropylsilan (**125**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

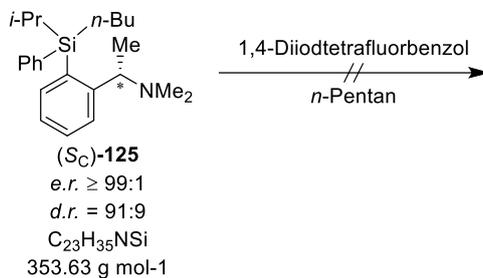
AK-FK003B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-*n*-Butylphenylpropylsilan **125** (145 mg, 0.41 mmol, 3.4 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 48.8 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq.) in 1.00 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.15.6 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*n*-Butylphenylisopropylsilan (**125**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

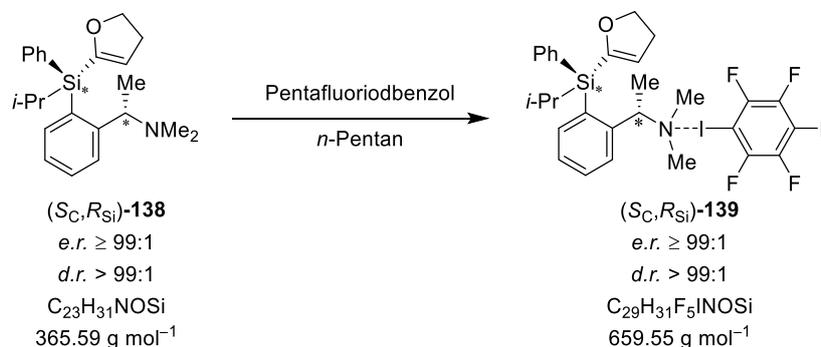
AK118



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-*n*-Butylphenylpropylsilan **125** (101 mg, 0.29 mmol, 1.8 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 64 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.15.7 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan (**138**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

AK-FK015A

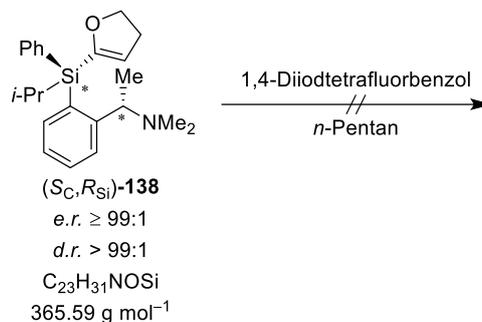


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan (**138**, 168 mg, 0.46 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 61.2  $\mu\text{L}$ , 135 mg, 0.46 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **139** kristallisierte bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.3.3, Abbildung 4.53 (B2289)

### 6.2.15.8 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan (**138**) mit 1,4-Diodtetrafluorbenzol (**70**)

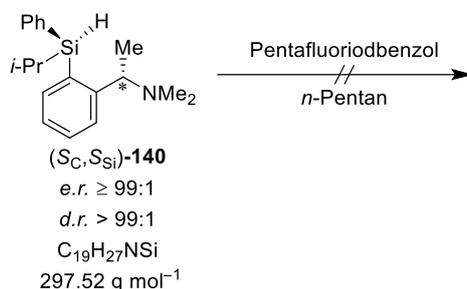
AK-FK015B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropyl(dihydrofuranyl)silan **138** (132 mg, 0.36 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 72.6 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.15.9 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylhydrosilan (**140**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

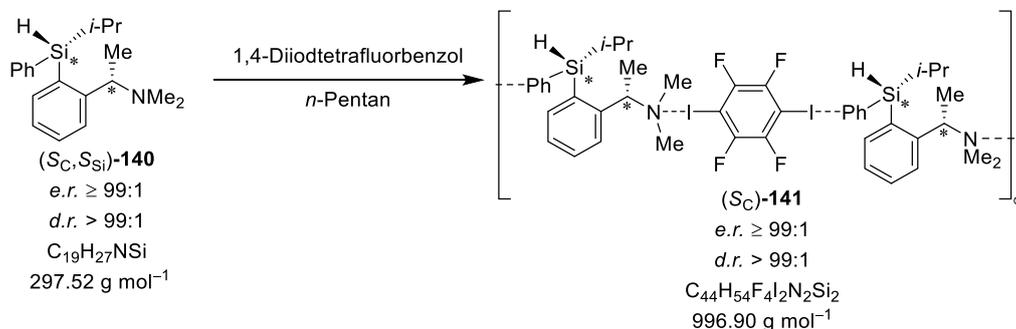
AK-FK020A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylhydrosilan **140** (122 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 54.6 µL, 121 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei –30 °C als auch bei –80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.15.10 Synthese von (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylhydrosilan (**140**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-FK020B



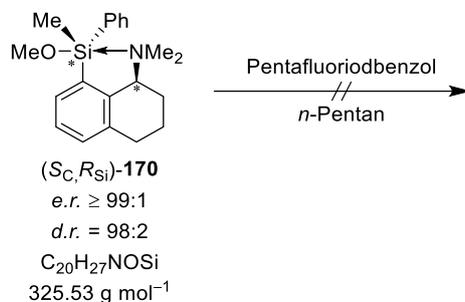
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*,*S<sub>Si</sub>*)-Phenylisopropylhydrosilan **140** (156 mg, 0.52 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 106 mg, 0.26 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **141** kristallisierte bei –80 °C in Form von farblosen Plättchen.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.3.4, Abbildung 4.55 (B2194)

## 6.2.16 Co-Kristallisation stereogener Silane über Halogenbrücken basierend auf *N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67)

### 6.2.16.1 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan (170) mit Pentafluoriodbenzol (69)

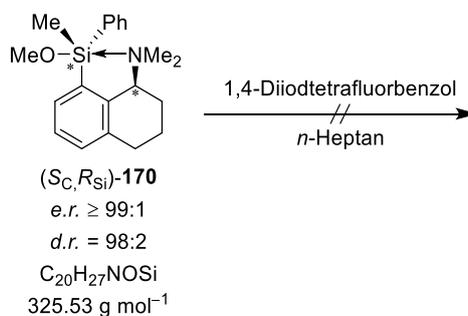
AK-PS018A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Phenylmethoxysilan **170** (130 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 53.3  $\mu$ L, 118 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.16.2 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-Methylphenylmethoxysilan (170) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

AK-PS018B

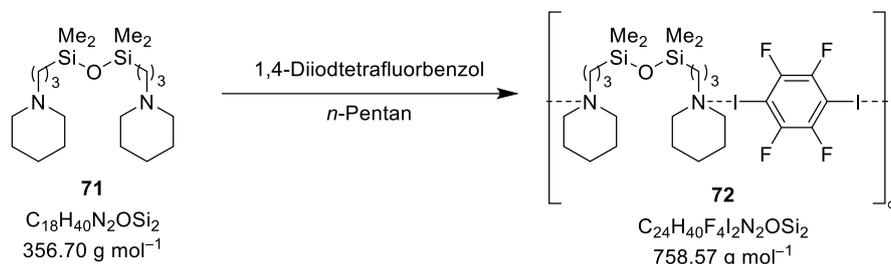


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-Phenylmethoxysilan **170** (130 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 80.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Es konnte sowohl bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

## 6.2.17 Co-Kristallisation weiterer Halogenbrücken

### 6.2.17.1 Synthese von Aminomethylsilan (71) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

AK029

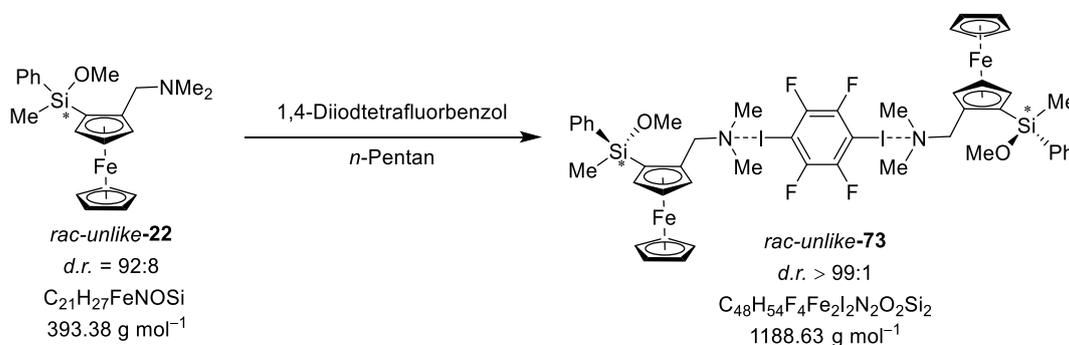


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden Aminomethylsilan **71** (391 mg, 0.99 mmol, 1.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 402 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **72** kristallisierte bei 4 °C in Form von farblosen Nadeln.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.6 (B1771)

### 6.2.17.2 Synthese von *rac-unlike*-Ferrocenylmethylphenylmethoxysilan (**22**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK010

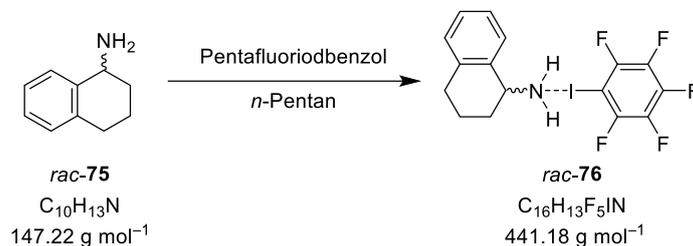


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden *rac-unlike*-Ferrocenylmethoxysilan **22** (391 mg, 0.99 mmol, 1.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 402 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **73** kristallisierte bei 4 °C in Form von gelben Plättchen.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.7 (B1754)

### 6.2.17.3 Synthese von *rac*-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (75) mit Pentafluoriodbenzol (69)

AK-PS003A

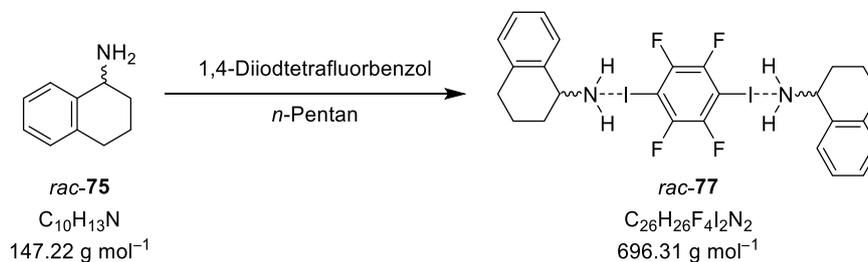


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden *rac*-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (75, 58.9 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (69, 117 mg, 53.2  $\mu\text{L}$ , 0.40 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung 76 kristallisierte bei  $-80^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.10 (B2581)

### 6.2.17.4 Synthese von *rac*-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylimin (75) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

AK-PS003C



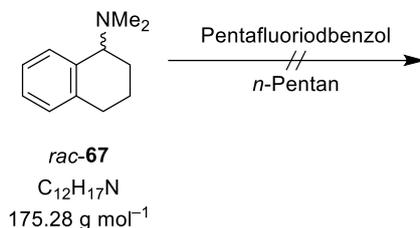
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden *rac*-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (75, 58.9 mg, 0.40 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70, 80.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 3.00 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung 77 kristallisierte bei  $4^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.11 (B2574)

---

6.2.17.5 Synthese von *rac*-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67) mit Pentafluoriodbenzol (69)

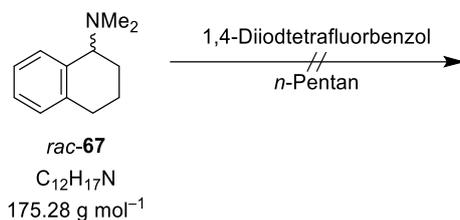
AK-PS006A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden *rac*-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67, 70.1 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (69, 117 mg, 53.2 µL, 0.40 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

6.2.17.6 Synthese von *rac*-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

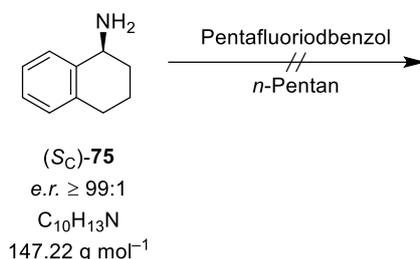
AK-PS006B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden *rac*-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (67, 70.1 mg, 0.40 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70, 80.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 3.00 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.17.7 Synthese von (S<sub>C</sub>)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (75) mit Pentafluoriodbenzol (69)

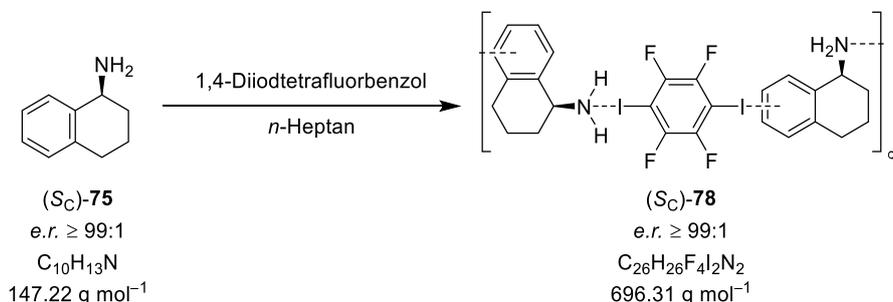
AK-PS03B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (75, 58.9 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (69, 117 mg, 53.2 μL, 0.40 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.17.8 Synthese von (S<sub>C</sub>)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (75) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70)

AK-PS003D-V3



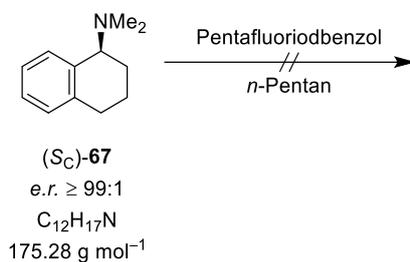
Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (S<sub>C</sub>)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (75, 58.9 mg, 0.40 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (70, 80.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 1.00 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Die Verbindung 78 kristallisierte bei 4 °C in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.12 (B2603)

---

6.2.17.9 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**) mit Pentafluoriodbenzol (**69**)

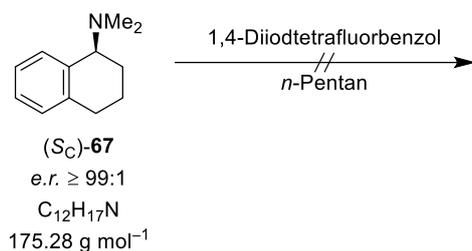
AK-PS009A



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**, 70.1 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und Pentafluoriodbenzol (**69**, 117 mg, 53.2 μL 0.40 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

6.2.17.10 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK-PS006B

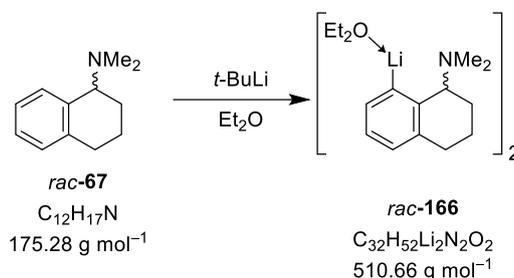


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**, 70.1 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 80.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq.) unter leichtem Erhitzen in 3.00 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Es konnte sowohl bei -30 °C als auch bei -80 °C keine Kristallbildung verzeichnet werden.

## 6.2.18 Lithiierung von *N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**)

### 6.2.18.1 Synthese von *rac*-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**) mit *t*-Butyllithium (**131**)

AK-PS005

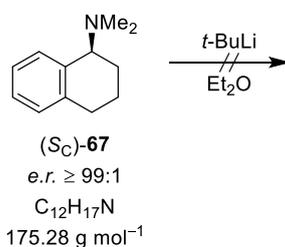


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde zu *rac*-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**, 100 mg, 0.57 mmol, 1.0 eq.) in 1.00 mL trockenem Diethylether bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  *t*-Butyllithium (0.33 mL, 1.90 M in Pentan, 0.63 mmol, 1.1 eq.) hinzugegeben. Die Verbindung **166** kristallisierte nach 24 h bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.5.2, Abbildung 4.69 (B2575)

### 6.2.18.2 Synthese von (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**) mit *t*-Butyllithium (**131**)

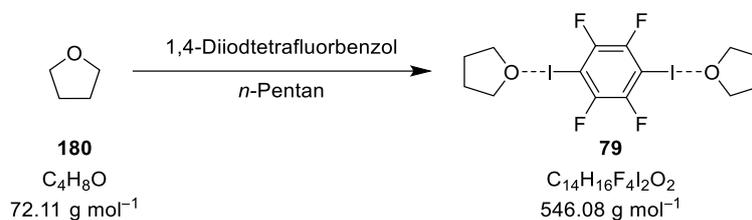
AK123



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde zu (*S<sub>C</sub>*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin (**67**, 100 mg, 0.57 mmol, 1.0 eq.) in 1.00 mL trockenem Diethylether bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  *t*-Butyllithium (0.33 mL, 1.90 M in Pentan, 0.63 mmol, 1.1 eq.) hinzugegeben. Es konnte sowohl bei  $4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als auch bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristallbildung verzeichnet werden.

### 6.2.18.3 Synthese von Tetrahydrofuran (**180**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK098C

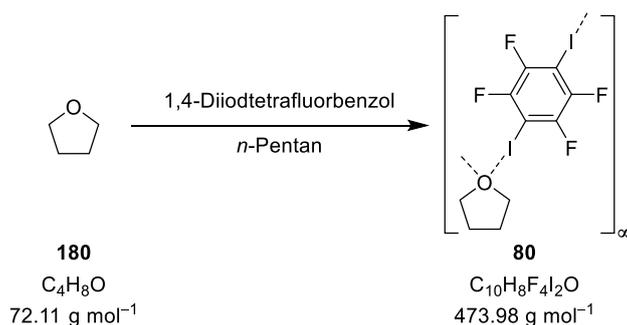


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden Tetrahydrofuran (**180**, 89 mg, 0.1 mL, 1.23 mmol, 3.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 163 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **79** kristallisierte bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.3, Abbildung 4.13 (B2425)

### 6.2.18.4 Synthese von Tetrahydrofuran (**180**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK098A

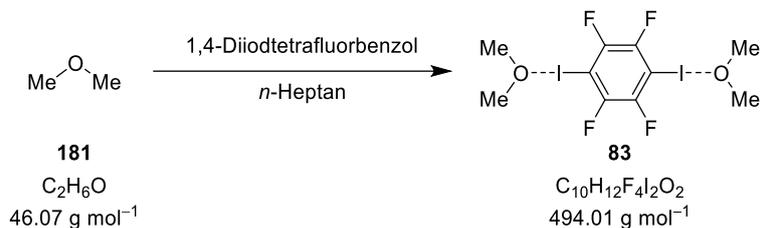


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden Tetrahydrofuran (**180**, 28.8 mg, 32  $\mu\text{L}$ , 0.40 mmol, 1.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 163 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **80** kristallisierte bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Nadeln.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.3, Abbildung 4.14 (B2426)

6.2.18.5 Synthese von Dimethylether (**181**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK136A

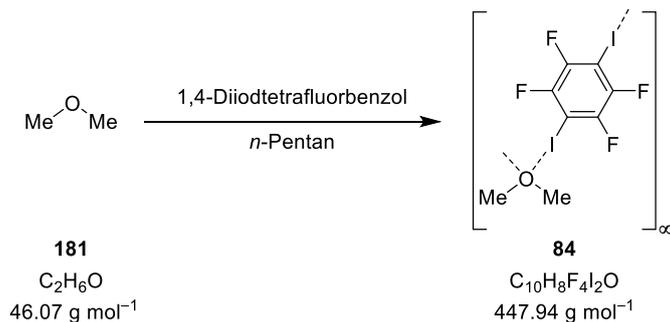


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden Dimethylether (**181**, 148 mg, 0.20 mL, 3.21 mmol, 6.6 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 201 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Heptan gelöst. Die Verbindung **83** kristallisierte bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.3, Abbildung 4.17 (B3001)

6.2.18.6 Synthese von Dimethylether (**181**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK139B

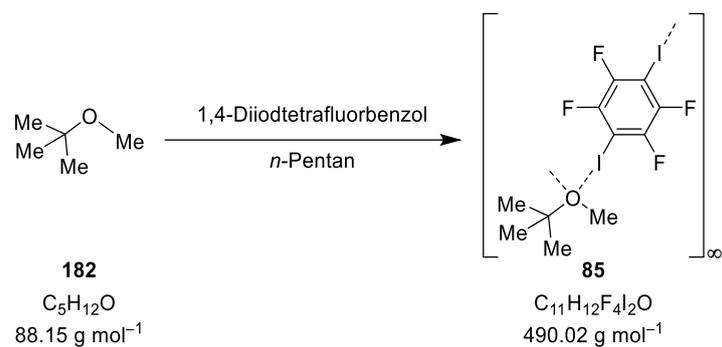


Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden circa 0.1 mL Dimethylether (**181**, 74.0 mg, 1.61 mmol, 3.3 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 195 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **84** kristallisierte bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Nadeln.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.3, Abbildung 4.18 (B3048)

### 6.2.18.7 Synthese von Methyltertbutylether (**182**) mit 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**)

AK102B



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurden Methyltertbutylether (**182**, 70.5 mg, 95.3  $\mu$ L, 0.80 mmol, 2.0 eq.) und 1,4-Diiodtetrafluorbenzol (**70**, 161 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 mL trockenem *n*-Pentan gelöst. Die Verbindung **85** kristallisierte bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form von farblosen Blöcken.

**Festkörperstruktur:** siehe Kapitel 4.1.3, Abbildung 4.19 (B2474)

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] K.-H. Hellwich, *Stereochemie. Grundbegriffe*, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2007**.
- [2] G. Vantomme, J. Crassous, *Chirality* **2021**, *33*, 597–601.
- [3] S. Lang, *Chirale Welten*, transcript Verlag, Bielefeld, **2021**.
- [4] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 27–30.
- [5] K. Welter, *Chem. Unserer Zeit* **2021**, *55*, 370–373.
- [6] H. Buschmann, R. Thede, D. Heller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4197–4200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 403–4036.
- [7] W. A. Bonner, *Origins Life Evol. Biosphere* **1991**, *21*, 59–111.
- [8] J. K. Laerdahl, R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Chem.* **2000**, *1*, 60–62.
- [9] B. L. Feringa, R. A. van Delden, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3624–3645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3418–3438.
- [10] M. H. Engel, S. A. Macko, *Nature* **1997**, *389*, 265–268.
- [11] B. A. McGuire, P. B. Carroll, R. A. Loomis, I. A. Finneran, P. R. Jewell, A. J. Remijan, G. A. Blake, *Science* **2016**, *352*, 1449–1452.
- [12] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry. IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013*, Royal Society of Chemistry, **2014**.
- [13] L. Poppe, N. Mihály, *Stereochemistry and Stereoselective Synthesis*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2016**.
- [14] T. Schmiermund, *Einführung in die Stereochemie*, Springer Spektrum Verlag, Wiesbaden, **2019**.
- [15] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2004**.
- [16] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415.
- [17] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614–631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 567–583.
- [18] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [19] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264–268.
- [20] a) E. P. A. Couzijn, D. W. F. van den Engel, J. C. Slootweg, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3741–3751; b) J. L. Gay-Lussac, *Mem. Phys. Chem. Soc. Arcueil* **1809**, *2*, 317.

- 
- [21] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31.
- [22] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., De Gruyter, Berlin Boston, **2008**.
- [23] R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231–1241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1201–1211.
- [24] in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Eds.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [25] a) R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938; b) R. S. Berry, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 447–454; c) F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 155–160.
- [26] P. C. Lauterbur, F. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6722–6726.
- [27] L. J. P. van der Boon, L. van Gelderen, T. R. de Groot, M. Lutz, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12697–12708.
- [28] E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1636–1643.
- [29] R. J. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 231–320.
- [30] R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau in *Topics in Stereochemistry* (Eds.: E. L. Eliel, S. H. Wilen, N. L. Allinger), John Wiley & Sons, New York, **1984**.
- [31] a) A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1783–1792; b) J. A. Deiters, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1686–1692.
- [32] R. Corriu, C. Guerin, J. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 75–76.
- [33] R. Corriu, G. F. Lanneau, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 243–255.
- [34] L. H. Sommer, C. L. Frye, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, *7*, 1–44.
- [35] M. Oestreich, *Synlett* **2007**, *11*, 1629–1643.
- [36] L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777–1790.
- [37] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2868–2881.
- [38] K. Igawa, K. Tomooka in *Organosilicon Chemistry. Novel Approaches and Reactions* (Eds.: T. Hiyama, M. Oestreich), Wiley-VCH, Weinheim, **2019**.
- [39] a) F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 209–240; b) F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1908**, *93*, 457–473; c) R. J. Corriu, J. J. E. Moreau, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4469–4472.
- [40] L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1013.
- [41] L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271–3276.
- [42] J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4740–4741.
-

- 
- [43] a) Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5592–5597; b) A. Mori, F. Toriyama, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 549–550; c) T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4343–4346.
- [44] C. Strohmam, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766–767.
- [45] R. Tacke, D. Reichel, M. Kropfgans, P. G. Jones, E. Mutschler, J. Gross, X. Hou, M. Waelbroeck, G. Lambrecht, *Organometallics* **1995**, *14*, 251–262.
- [46] S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1171–1182.
- [47] N. E. Aouf, A. H. Djerourou, L. Blanco, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994**, *88*, 207–215.
- [48] R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 35–39.
- [49] A. Kawachi, H. Maeda, K. Mitsudo, K. Tamao, *Organometallics* **1999**, *18*, 4530–4533.
- [50] R. Corriu, G. F. Lanneau, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, 63–78.
- [51] J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7255–7261.
- [52] K. Kobayashi, T. Kato, S. Masuda, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 101–104.
- [53] K. Kobayashi, T. Kato, M. Unno, S. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1393–1401.
- [54] M. Oestreich, U. K. Schmid, G. Auer, M. Keller, *Synthesis* **2003**, 2725–2739.
- [55] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 738–742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 720–724.
- [56] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8306–8310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8167–8171.
- [57] E. R. Barth, A. Krupp, F. Langenohl, L. Brieger, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6882–6885.
- [58] E. R. Barth, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [59] K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16132–16133.
- [60] Y. Wu, P. Wang, *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202205382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205382.
- [61] A. Nakazaki, J. Usuki, K. Tomooka, *Synlett* **2008**, *13*, 2064–2068.
- [62] K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 408–409.
- [63] G. Bertrand, J. Dubac, P. Mazerolles, J. Ancelle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 382.
- [64] V. Gevorgyan, L. Borisova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 19–21.
- [65] V. Gevorgyan, L. Borisova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 57–67.
- [66] V. Gevorgyan, L. Borisova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 381–387.
-

- 
- [67] E. Lukevits, L. Borisova, V. Gevorgyan, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1993**, *29*, 735–743.
- [68] D. Labrecque, K. T. Nwe, T. H. Chan, *Organometallics* **1994**, *13*, 332–335.
- [69] E. Lukevics, V. Gevorgyan, L. Borisova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1997**, *33*, 161–163.
- [70] J. O. Bauer, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [71] A. H. Djerourou, L. Blanco, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1999**, *149*, 107–136.
- [72] X. Lu, L. Li, W. Yang, K. Jiang, K.-F. Yang, Z.-J. Zheng, L.-W. Xu, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5814–5819.
- [73] K. Igawa, D. Yoshihiro, Y. Abe, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5908–5912; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5814–5818.
- [74] L. H. Sommer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5802–5806.
- [75] L. H. Sommer, J. McLick, C. M. Golino, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 669–670.
- [76] A. Nakazaki, T. Nakai, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2293–2296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2235–2238.
- [77] Y. Wu, H. Chen, W. Yang, Y. Fan, L. Gao, Z. Su, C. Hu, Z. Song, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 26209–26213.
- [78] S. G. Koller, J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8102–8106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7991–7994.
- [79] S. G. Koller, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2015**.
- [80] D. Cui, Y. Feng, Y. Gan, J. Yin, W. Wang, Y. Fan, L. Gao, B. Ke, Z. Song, *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 5453–5462.
- [81] a) Y. Pang, S. Ijadi-Maghsoodi, T. J. Barton, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5671–5675; b) M. Das, D. F. O'Shea, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1962–1965.
- [82] a) J. B. Lambert, M. Urdaneta-Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 157–162; b) L. H. Sommer, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1619–1620; c) E. Colomer, R. J. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 159–168.
- [83] C. Strohmam, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1029–1032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *34*, 1011–1014.
- [84] a) D. Auer, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2004**; b) M. Achternbosch, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2022**.
- [85] a) A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388–405; b) S. Gately, R. West, *Drug Dev. Res.* **2007**, *68*, 156–163; c) J. S. Mills, G. A. Showell, *Expert Opin. Investig. Drugs* **2004**, *13*, 1149–1157.
- [86] L. Zichner, M. A. Rauschmann, K.-D. Thomann, *Die Contergankatastrophe. Eine Bilanz nach 40 Jahren*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **2005**.
-

- 
- [87] G. Luo, L. Chen, Y. Li, Y. Fan, D. Wang, Y. Yang, L. Gao, R. Jiang, Z. Song, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 5941–5947.
- [88] a) Y. Kawakami, Y. Li, *J. Polym. Res.* **2000**, *7*, 63–72; b) Y. Li, M. Seino, Y. Kawakami, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5311–5314.
- [89] D. R. Schmidt, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190–1191.
- [90] M. Oestreich, S. Rendler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1688–1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1661–1664.
- [91] F. Langenohl, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2021**.
- [92] F. Langenohl, J. Rösler, S. Zühlke, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202935.
- [93] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
- [94] F. Otte, J. Kleinheider, B. Grabe, W. Hiller, F. Busse, R. Wang, N. M. Kreienborg, C. Merten, U. Englert, C. Strohmam, *ACS Omega* **2023**, *8*, 21531–21539.
- [95] F. Otte, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2020**.
- [96] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6206–6220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114 – 6127.
- [97] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
- [98] P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma, J. S. Murray, *J. Mol. Model* **2007**, *13*, 305–311.
- [99] F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **1863**, *16*, 239–244.
- [100] O. Hassel, *Science* **1970**, *170*, 497–502.
- [101] O. Hassel, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 821–827.
- [102] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811–824.
- [103] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493–4503.
- [104] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Cryst.* **2021**, *54*, 1006–1011.
- [105] B. Mallada, A. Gallardo, M. Lamanec, B. de La Torre, V. Špirko, P. Hobza, P. Jelinek, *Science* **2021**, *374*, 863–867.
- [106] F. Otte, J. Kleinheider, W. Hiller, R. Wang, U. Englert, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4133–4137.
- [107] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* **2008**, *20*, 681–690.
- [108] Bijvoet, J. M., Peerdeman, A. F., van Bommel, A. J., *Nature* **1951**, *168*, 271–272.
- [109] J.-R. Wang, X. Fan, Q. Ding, X. Mei, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1119*, 269–275.
-

- 
- [110] P. M. Bhatt, G. R. Desiraju, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 1747–1749.
- [111] R. Thiergardt, G. Rihs, P. Hug, H. H. Peter, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 733–742.
- [112] a) T. R. Ramadhar, S.-L. Zheng, Y.-S. Chen, J. Clardy, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11252–11255; b) S. Lee, E. A. Kapustin, O. M. Yaghi, *Science* **2016**, *353*, 808–811; c) F. Krupp, W. Frey, C. Richert, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 16009–16013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15875–15879.
- [113] A. Yusov, A. M. Dillon, M. D. Ward, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2021**, *6*, 756–778.
- [114] K. S. Eccles, R. E. Deasy, L. Fábíán, A. R. Maguire, S. E. Lawrence, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1159–1162.
- [115] K. S. Eccles, R. E. Morrison, C. A. Daly, G. E. O'Mahony, A. R. Maguire, S. E. Lawrence, *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 7571–7575.
- [116] R. Matsui, E. Nijima, T. Imai, H. Kobayashi, A. Hori, A. Sato, Y. Nakamura, O. Kitagawa, *Molecules* **2022**, *27*, 2369–2380.
- [117] L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7118–7195.
- [118] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [119] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171–179.
- [120] V. Nemeč, D. Cinčić, *Cryst. Eng. Comm.* **2016**, *18*, 7425–7429.
- [121] V. Nemeč, T. Piteša, T. Frišćić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 3617–3624.
- [122] K. Raatikainen, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3638–3646.
- [123] E. Uran, L. Fotović, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Crystals* **2021**, *11*, 529–540.
- [124] O. Hassel, J. Hvoslef, E. H. Vihovde, N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 873.
- [125] a) L. Cheng, B. Zhu, X. Ma, Z. Zhang, J.-R. Wang, Q. Zhang, X. Mei, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6584–6590; b) S. Sirimulla, J. B. Bailey, R. Vegesna, M. Narayan, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 2781–2791.
- [126] D. Cinčić, T. Frišćić, W. Jones, *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 3224–3231.
- [127] a) N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22*, 987–992; b) L. González, R. M. Tejedor, E. Royo, B. Gaspar, J. Munárriz, A. Chanthapally, J. L. Serrano, J. J. Vittal, S. Uriel, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6212–6223; c) V. Nemeč, L. Fotović, T. Vitasović, D. Cinčić, *Cryst. Eng. Comm.* **2019**, *21*, 3251–3255; d) V. Nemeč, T. Vitasović, D. Cinčić, *Cryst. Eng. Comm.* **2020**, *22*, 5573–5577; e) J.-L. Syssa-Magalé, K. Boubekeur, B. Schöllhorn, *J. Mol. Struct.* **2005**, *737*, 103–107.
- [128] a) A. D. Bond, C. L. Truscott, *Acta Cryst.* **2020**, *C76*, 524–529; b) D. Britton, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, o1332–o1333; c) K. S. Eccles, R. E. Morrison, S. P. Stokes, G. E. O'Mahony, J.
-

- A. Hayes, D. M. Kelly, N. M. O'Boyle, L. Fábíán, H. A. Moynihan, A. R. Maguire, S. E. Lawrence, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2969–2977.
- [129] a) Q. Chu, Z. Wang, Q. Huang, C. Yan, S. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11069–11070; b) Q. Chu, Z. Wang, Q. Huang, C. Yan, S. Zhu, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1522–1527; c) K. Gao, N. S. Goroff, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9320–9321.
- [130] D. Cincić, T. Friscić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 747–753.
- [131] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [132] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 909–921.
- [133] F. Langenohl, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [134] M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206 – 2225.
- [135] R. J. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, A. de Saxcé, J. Colin Young, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 1–26.
- [136] in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Eds.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [137] J. A. Hirsch in *Topics in Stereochemistry* (Eds.: E. L. Eliel, N. L. Allinger), John Wiley & Sons, New York, **1967**.
- [138] S. Winstein, N. J. Holness, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5562–5578.
- [139] a) H. Wall, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2018**; b) C. Golz, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2017**.
- [140] L. Knauer, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [141] R. Scheel, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2023**.
- [142] U. Wietelmann, J. Klett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 194–204.
- [143] C. Janiak in *Riedel Moderne Anorganische Chemie* (Eds.: P. Kurz, D. Gudat, H.-J. Meyer, C. Janiak), De Gruyter, **2018**.
- [144] A. Krupp, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [145] a) G. Barroso, Q. Li, R. K. Bordia, G. Motz, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 1936–1963; b) L. Wang, U. S. Schubert, S. Hoepfner, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6507–6540.
- [146] L. T. Zibula, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [147] a) V. Gevorgyan, L. Borisova, A. Vyater, V. Ryabova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 149–155; b) N. P. Erchak, Y. Y. Popelis, I. Pichler, E. Lukevics, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, *52*, 1181–1187.
- [148] A. Krupp, E. R. Barth, R. Seymen, C. Strohmam, *Acta Cryst.* **2020**, *E76*, 1514–1519.

- 
- [149] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [150] P. C. Gros, A. Doudouh, C. Woltermann, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4331–4335.
- [151] a) C. G. Chavdarian, J. I. Seeman, *Tetrahedron Letters* **1982**, *23*, 2519–2522; b) K. Ziegler, H. Zeiser, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 1847–1851.
- [152] D. G. Anderson, J. R. Chipperfield, D. E. Webster, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 323–326.
- [153] D. G. Anderson, M. A. M. Bradney, D. E. Webster, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 450.
- [154] M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4003–4011.
- [155] Y. Ito, M. Nakatsuka, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7609–7622.
- [156] a) M. Fugel, M. V. Ponomarenko, M. F. Hesse, L. A. Malaspina, F. Kleemiss, K. Sugimoto, A. Genoni, G.-V. Rösenthaller, S. Grabowsky, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16330–16339; b) G. Klebe, K. Hensen, H. Fuess, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3125–3132.
- [157] B. J. Helmer, R. West, R. Corriu, M. Poirier, G. Royo, A. de Saxce, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 295–298.
- [158] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 25–41.
- [159] F. Carré, R. J. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, J. Young, C. Belin, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 43–57.
- [160] a) R. J. P. Corriu, G. Royo, A. de Saxcè, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 892–894; b) A. R. Bassindale, J. Jiang, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, C3-C5.
- [161] Bruker, *APEX3*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2018**.
- [162] Bruker, *APEX4*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2021**.
- [163] Bruker, *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [164] Bruker, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
- [165] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [166] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [167] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [168] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615–619.
- [169] H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876–881.
- [170] a) 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, M. C. X. Li, A. V.
-

- 
- Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**; b) Roy D. Dennington, Todd A. Keith, John M. Millam, *GaussView 6.0.16*, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [171] a) G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193–2218; b) G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081–6090.
- [172] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [173] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.2*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), **2000–2002**.

## 8 Anhang

Die beigefügten CDs enthalten sämtliche Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalyse, den quantenchemischen Berechnungen, GC/EI-MS-Daten, Elementaranalysen sowie die NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen.

# Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Krupp, Anna

Name, Vorname  
(Surname, first name)

176330

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 oben stehende 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, 10.08.2023

Ort, Datum  
(Place, date)

Unterschrift  
(Signature)

Titel der Dissertation:  
(Title of the thesis):

Aufbau und Transformation Si-stereogener Verbindungen:

Halogenbrücken zur Aufklärung absoluter Konfigurationen am Silicium

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, 10.08.2023

Ort, Datum  
(Place, date)

Unterschrift  
(Signature)