

**Technische Universität Dortmund
Anorganische Chemie**

Siliciumorganische Verbindungen

**Von der gezielten Synthese stereochemisch
reiner Silane zur selektiven Spaltung der
Si–O–Si-Einheit in Disiloxanen**

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Christian Däschlein
aus Gunzenhausen

Dortmund 2009

Eingereicht am: 02.07.09

bei der Fakultät für Chemie der Technischen Universität Dortmund.

Gutachter der Dissertation.

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Jurkschat
3. Gutachter: Prof. Dr. Martin Kaupp

Prüfer des Öffentlichen Promotionskolloquiums.

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Jurkschat
3. Prüfer: Dr. Gabriele Trötscher-Kaus

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Heinz Rehage

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 11.09.09

**„Willst du den Charakter eines Menschen erkennen,
so gib ihm Macht.“
(Abraham Lincoln)**

Meiner Familie.

Danksagung

Für die erfolgreiche Bewältigung aller „Hürden“ beim Anfertigen dieser Arbeit schulde ich folgenden Personen – nicht nur wegen ihrer wissenschaftlichen Kompetenz, sondern v.a. auch wegen ihrer Persönlichkeit – meinen ausgesprochenen Dank:

HERRN PROF. DR. CARSTEN STROHMANN – „Na morgen“ – für die stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie für die gute Betreuung und v.a. die Möglichkeit mein Forschungsthema mitgestalten zu dürfen. Darüber hinaus möchte ich mich auch für die vielen Freiheiten bedanken, die mir sowohl zahlreiche Möglichkeiten zur aktiven Teilnahme von Tagungen auf der ganzen Welt boten, als auch die Chance gaben, eigene im Rahmen der Jungchemiker-Foren in Würzburg und Dortmund selbst zu organisieren und mitzugestalten.

STEPHAN KOLLER, meinen ehemaligen F-Praktikanten und späteren festen, essentiellen Arbeitskreismitglied: nicht nur der Cluster würde wahrscheinlich ohne dich bis heute nicht laufen ... aber wer hätte sonst noch außer mir für gute Musik gestanden? Ich wünsch Dir viel Erfolg bei deiner eigenen Dissertation.

JONATHAN BAUER, der zweite im Bunde der F-Praktikanten: man trifft im Leben nur wenige Menschen die zutiefst Aufrichtig und Ehrlich sind. Viel Erfolg bei der Fortführung meines Themas während deiner Diplomarbeit (und Doktorarbeit?).

SIMEON BAUER, meinem Lehramtsstudenten während der Anfertigung der Zulassungsarbeit – „So, aha ...“: für dich gilt selbiges, wie für deinen Bruder: bleib auch während deiner Zeit an der Schule deinen Idealen treu und Versuch den Schülern was beizubringen.

Allen anderen Arbeitskreismitgliedern, namentlich MATTHIAS GERHARD, GEORG DROPALLA, MICHAELA SCHULTE, CHRISTIAN UNKELBACH und VICTORA COLQUHOUN, sei wegen der guten Zusammenarbeit gedankt. Viel Erfolg in der Zukunft.

Dem gesamten Arbeitskreis KAUPP sei gedankt für die schöne gemeinsame Zeit im 4. Stock der AC in Würzburg und die vielen Fußballtrainingseinheiten. Besonderer Dank gilt MANUEL RENZ, nicht nur für die Verwaltung des AC-Rechenclusters und die gemeinsamen Arbeiten im JCF, sondern auch wegen der äußerst „Informativen“ und lustigen Stunden Freitags ab vier.

Weiterhin sei auch dem Arbeitskreis STALKE, insbesondere PROF. DR. DIETMAR STALKE und DR. HOLGER OTT, sowie dem Arbeitskreis KNORR, insbesondere PROF. DR. MICHAEL KNORR und DR. FABRICE GUYON, für die hervorragende Zusammenarbeit und die gemeinsam erarbeiteten Publikationen gedankt.

Ich bedanke mich auch bei allen Analytischen Abteilungen im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg sowie der Technischen Universität Dortmund. Im speziellen seien hierbei v.a. die NMR-Teams um DR. RÜDIGER BERTERMANN und DR. WOLF HILLER, die Verantwortlichen der Elementaranalysen MARKUS HÜFFNER und LISELOTTE MICHELS sowie DR. STEPHAN WAGNER für die Messung zahlreicher GC-MS Proben genannt.

Großer Dank gebührt der STUDIENSTIFTUNG DES DEUTSCHEN VOLKES für die Verleihung eines Promotionsstipendiums sowie von Tagungsstipendien. Den Universitäten Dortmund und Würzburg sei für die Bereitstellung der Räumlichkeiten gedankt. Den Firmen WACKER CHEMIE AG und CHEMETALL sei für die Bereitstellung von Chemikalien gedankt. Weiterer Dank gilt der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER (GDCh) sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern MANFRED und ANGELIKA DÄSCHLEIN, die mich seit über 27 Jahren immer unterstützen: Ihr gabt mir die Möglichkeit mein Leben so zu gestalten wie ich wollte und standet in allen Lebenslagen hinter mir. Danke, dass ihr mir immer so gute Eltern wart und seit!

Auch meinem BRUDER STEFAN sei für alles in den letzten Jahre gedankt. Dir wünsche ich v.a. viel Erfolg bei deiner anstehenden Meisterprüfung. *Des klappt scho!*

Abschließend möchte ich mich über alles bei meiner Lebensgefährtin VIKTORIA GEßNER bedanken. Ohne deine Hilfe und Unterstützung in allen Bereichen unseres Lebens wäre mir vieles sicherlich schwerer gefallen oder erst gar nicht möglich gewesen. Zusammen werden wir auch in Zukunft alle sich uns in den Weg stellenden Hürden überwinden. Ich freue mich auf das anstehende, gemeinsame Jahr in den USA und auf unser weiteres gemeinsames Leben.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 01. März 2007 bis 31. Oktober 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians Universität Würzburg, sowie von 01. November 2008 bis 02. Juli 2009 an der Technischen Universität Dortmund in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Carsten Strohmam angefertigt.

Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
äq	äquatorial
aromat. H	H-Atome an Phenylsubstituenten
ax	axial
B3LYP	Becke-style 3 Parameter Density Functional Theorie (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional)
Bn	Benzyl
Bsp.	Beispiel
bspw.	beispielsweise
Bz	Benzoyl
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
CIPE	Complex-Induced Proximity Effect
C- <i>m</i>	Kohlenstoff in meta-Position
C- <i>o</i>	Kohlenstoff in ortho-Position
C- <i>p</i>	Kohlenstoff in para-Position
Cyc	Cyclohexylrest
D	Deuterium
D1/D2	Diastereomer1/ Diastereomer2
d	Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
d.r.	diastereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
e.r.	enantiomeric ratio (Enantiomerenverhältnis)
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
ee	Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)
ent	Enantiomer

Et	E thylrest
ET	E lektronentransfer
Et ₂ O	Di e thylether
Fig.	engl. F igure
et al.	lat. et alia „und andere“ (Personen)
g	G ramm
GC	G aschromatographie
h	Stunde(n)
HMPTA	H examethyl p hosphor t riamid
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
Hz	H ertz
i.A.	im A llgemeinen
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> - P ropyl
C- <i>i</i>	Kohlenstoffatom in i pso-Position
<i>J</i>	Kopplungskonstante
ⁿ J _{XY}	Kopplung J des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y
K	K elvin
Kap.	K apitel
LDA	Lithium d iisopropyl a mid
LUMO	L owest U noccupied M olecular O rbital
Lit.	L iteratur
LM	L ösungsmittel
lok.	L okal
m	M ultiplett
mbar	M illibar
Mes	M esitylrest (1,3,5-Trimethylphenyl)
mg	M illigramm
ml	M illiliter
mmol	M illimol
m/z	Masse pro Ladung
Me	M ethylrest
Min	M inimum
NMR	N uclear M agnetic R esonance
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> - B utyl
Np	1- N aphthyl
Nr.	N ummer
Ph	P henylrest
ppm	p arts p er m illion
PMDTA	P entamethyl d iethylentriamin

R	Organylrest
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur (bzw. im Summary, engl. room temperature)
s	Singulett
s-Bu	sec-Butyl
SET	Single Electron Transfer
SMP	(S)-2-Methylpyrrolidin
s.o.	siehe oben
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
t	Triplett
<i>t</i> -Bu	tert-Butyl
Tab.	Tabelle (bzw. im Summary, engl. Table)
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethyl-cyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TS	Transition State (Übergangszustand)
u.a.	unter anderem
v.a.	vor allem
vgl.	vergleiche
Zers.	Zersetzung
ZPE	Zero-Point-Energie
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

Alle Einheiten, mit der Ausnahme Ångstrom (Å), wurden nach der SI-Konvention verwendet. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur benutzt. Im Falle einer nicht eindeutig anwendbaren Klassifizierung nach diesen Regeln, kam eine Fragment-Summenformelschreibweise zum Einsatz. Bei der Nomenklatur von Silanen wurde stets das Silan als Grundkörper für die Namensgebung verwendet, auch wenn diese Vorgehensweise nicht vollständig im Einklang mit den IUPAC-Richtlinien ist. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Zur besseren Übersicht wurden an einigen Stellen (für mechanistische Betrachtungen und quantenchemische Berechnungen) keine Nummern, sondern „Namen“ zugewiesen. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln (*R*, *S*) wurden – sofern die Konfiguration vollständig bekannt ist – in Klammern vorangestellt. Sofern die absoluten Konfigurationen der Verbindungen im entsprechenden Abschnitt nicht von Bedeutung für die dortige Diskussion waren, so wurde auf deren Angabe z.T. verzichtet. Beim Nummerierungsschema wurde die jeweilige Verbindung immer beim ersten Auftreten in dieser Arbeit benannt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Hinführung zum Thema.....	1
2	Kenntnisstand.....	6
2.1	Syntheseverfahren für Lithiosilane.....	6
2.1.1	Umsetzung von Chlorsilanen mit elementarem Lithium.....	6
2.1.2	Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit elementarem Lithium oder Organolithiumreagenzien.....	8
2.1.3	Transmetallierung und Metall-Metall-Austausch an Metallasilanen	10
2.1.4	Si–C-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium	11
2.1.5	Deprotonierung von Silanen mit lithiumorganischen Verbindungen.....	13
2.2	Literaturbekannte enantiomerenangereicherte und -reine Lithiosilane.....	14
2.3	Reaktivität und stereochemischer Verlauf von Abfangreaktionen hoch enantiomerenangereicherter Lithiosilane mit organischen Elektrophilen	18
2.4	Siliciumchirale Silane in der aktuellen Forschung	21
2.4.1	Moderne Anwendungsbereiche siliciumchiraler Silane.....	21
2.4.2	Synthetische Zugänge zu siliciumchiralen Silanen	24
2.5	Selektive α-Lithiierung von Silanen	27
2.5.1	Allgemeine Grundlagen zur α -Deprotonierung	27
2.5.2	Synthese stereochemisch reiner, α -lithierter Silane und deren Folgereaktionen	30
2.6	Die Peterson-Olefinierung	34
2.7	Biominalisation von Kieselsäure – Fundamentaler Prozess zum Aufbau nanostrukturierter, mariner Systeme und in vielen Details noch unverstandenes Mysterium	36
2.7.1	Kieselsäure – zentraler Baustein der Biominalisation und siliciumhaltiger Organismen	37
2.7.2	Zink in der Biochemie des Siliciums	39

3	Zielsetzung	41
4	Diskussion der Ergebnisse	46
4.1	Enantiomerenreine Lithiosilane als synthetischer Zugang zu optisch reinen Oligosilanen – Synthese, Struktur und Reaktivität	46
4.1.1	Synthese der zentralen Eduktsysteme	46
4.1.2	Synthese des ersten enantiomerenreinen Silagermans	53
4.1.3	Unerwartete Si–Ge Bindungsspaltung	57
4.1.4	Syntheseversuch des ersten enantiomerenreinen, germylsubstituierten Trisilans	64
4.1.5	Si–Si- vs. Si–C-Bindungsspaltung in einem Trisilan in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur	70
4.1.6	Detaillierte experimentelle und quantenchemische Studien an funktionalisierten Oligosilanen – Neue Erkenntnisse zum Verständnis ihrer Reaktivität gegenüber Lithium	73
4.1.7	Studien zur Reaktivität und dem stereochemischen Verlauf der Reaktion enantiomerenreiner Lithiosilane gegenüber Halogen-Elektrophilen	80
4.1.7.1	Studien zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans 16 mit Trimethylhalogenosilanen.....	82
4.1.7.2	Studien zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans 16 mit aliphatischen Halogenorganen	84
4.1.7.3	Studien zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans 16 mit aromatischen Halogenorganen.....	100
4.1.7.4	Studien zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans 29 mit Halogenbenzolen.....	112
4.1.7.5	Abschließende Zusammenfassung zur Umsetzung enantiomerenreiner Lithiosilane mit Halogenelektrophilen	118
4.2	Selektive α-Lithiierung von Silanen – Potentes Werkzeug zur gezielten Funktionalisierung und Synthese neuer Systeme	120
4.2.1	Struktur- und Reaktivitätsstudien eines α -lithiierten Benzylsilans – Chemische Interpretation Experimenteller Elektronendichte zum Verständnis der Stereoselektivität	120
4.2.1.1	Einleitende Worte	121
4.2.1.2	Studien zum stereochemischen Verlauf der Reaktion des α -lithiierten Benzylsilans (<i>R,S</i>)- 78 ·Quinuklidin mit Me ₃ SnCl.....	122

4.1.2.3	Hochaufgelöste Elektronendichtebestimmung am α -lithiierten Benzylsilan (<i>R,S</i>)- 78 -Quinuklidin	125
4.2.2	Studien zur direkten α -Lithiierung von Di- und Trisilanen	134
4.2.2.1	Erste selektive α -Lithiierung eines enantiomerenreinen, siliciumchiralen Disilans.....	134
4.2.2.2	Selektive α -Lithiierung enantiomerenreiner, siliciumchiraler Oligosilane mit <i>t</i> -BuLi	139
4.2.2.3	Strukturelle Untersuchungen α -lithierter, siliciumchiraler Oligosilane – Der (Piperidinomethyl)henkel als Schlüssel zur erfolgreichen Deprotonierung der Methylgruppen.....	143
4.2.2.4	Vergleich der unterschiedlichen Struktur motive.....	154
4.2.2.5	Quantenchemische Studien zur Selektivität der Lithiierung im Disilan 17	156
4.2.3	α -Lithiierung von Silanen zur Synthese von Eduktsystemen der Peterson-Olefinierung.....	158
4.2.3.1	Studien zur Peterson-Olefinierung von nicht aktivierten 2-[(Piperidinomethyl)silyl]ethanolen	159
4.2.3.2	Studien zur Peterson-Olefinierung eines aktivierten 2-[(Piperidinomethyl)silyl]ethanols	165
4.3	Von der selektiven Spaltung der Si–O–Si-Bindung in Disiloxanen zur Synthese von zwitterionischen, hydrolysestabilen Metallsilanolaten.....	167
4.3.1	Das erste strukturell charakterisierte, hydrolysestabile Metallsilanolat	167
4.3.2	Milde Spaltung der Si–O–Si-Bindung in Disiloxanen: Synthetischer Zugang zu hydrolysestabilen Metallsilanolaten	168
4.3.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse der ersten hydrolysestabilen Zinksilanolate – der Zwitterioneneffekt als Basis zum Verständnis ihrer hohen Stabilität.....	172
4.3.4	Studien zur Allgemeingültigkeit des neu gefundenen Strukturmotivs ...	177
4.3.4.1	Variation des Metallsalzes (Teil 1).....	177
4.3.4.2	Variation des Amins.....	181
4.3.4.3	Variation des Metallsalzes (Teil 2) und der Zahl der Donoratome – Metallsalzinduzierte Si–Si-Spaltung von Disilanen	184
4.3.4.4	Variation der Kettenlänge	192
4.3.5	Quantenchemische Studien zum Mechanismus der Bildung.....	196
4.3.6	NMR-spektroskopische Untersuchungen an ausgewählten Beispielen – Die Frage nach der Situation in Lösung	198

4.3.7	Bedeutung der erarbeiteten Ergebnisse für die siliciumorganische Chemie	202
5	Zusammenfassung und Summary	204
5.1	Zusammenfassung	204
5.2	Summary	218
6	Experimenteller Teil.....	232
6.1	Arbeits- und Messtechnik	232
6.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	232
6.1.2	Analytische Methoden und Messtechnik.....	232
6.1.3	Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen	235
6.1.4	Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen	237
6.2	Studien an enantiomerenreinen Lithiosilanen	238
6.2.1	Synthese der zentralen Eduktverbindungen	238
6.2.1.1	Synthese von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl(piperidinomethyl)-disilan (<i>rac</i> - 1)	238
6.2.1.2	Racematspaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) mit (<i>R</i>)-Mandelsäure [(<i>R</i>)- 91].....	239
6.2.1.3	Synthese von 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)-disilan (17)	241
6.2.1.4	Synthese von 1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)-trisilan (92).....	245
6.2.1.5	Synthese von <i>rac</i> -1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan (<i>rac</i> - 30)	249
6.2.2	Kristallisationsstudien an den enantiomerenreinen Disilanen 1 und 17	250
6.2.2.1	Synthese von (<i>S</i>)- 1 ·HCl	250
6.2.2.2	Synthese von (<i>R</i>)- 1 ·HBr.....	251
6.2.2.3	Synthese von (<i>R</i>)- 17 ·HI	252
6.2.3	Synthese des ersten enantiomerenreinen Silagermans	252
6.2.3.1	Synthese von <i>rac</i> -Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)-silan (<i>rac</i> - 93).....	252
6.2.3.2	NMR-Studien von <i>rac</i> -Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)-silan (<i>rac</i> - 93) in Gegenwart von (<i>R</i>)-Mandelsäure [(<i>R</i>)- 91].....	253

6.2.3.3	Synthese von (<i>R</i>)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan [(<i>R</i>)- 93]	254
6.2.3.4	NMR-Studien von (<i>R</i>)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan [(<i>R</i>)- 93] in Gegenwart von (<i>R</i>)-Mandelsäure [(<i>R</i>)- 91]	255
6.2.4	Kristallisationsstudien an (<i>R</i>)-Methylphenyltrimethylgermyl-(piperidinomethyl)silan [(<i>R</i>)- 93].....	256
6.2.4.1	Synthese von (<i>R</i>)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan·MeI [(<i>R</i>)- 93 ·MeI]	256
6.2.4.2	Synthese von (<i>R</i>)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan·HCl [(<i>R</i>)- 93 ·HCl]	257
6.2.5	Synthese von 1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (92) durch selektive Si–Ge-Bindungsspaltung.....	258
6.2.5.1	Synthese von <i>rac</i> -1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (<i>rac</i> - 92)	258
6.2.5.2	Synthese von (<i>R</i>)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan [(<i>R</i>)- 92]	259
6.2.6	Kristallisation von <i>rac</i> -1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (<i>rac</i> - 92) mit Methyljodid	259
6.2.7	Synthese von 1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (97)	260
6.2.7.1	Synthese von <i>rac</i> -1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (<i>rac</i> - 97)	260
6.2.7.2	NMR-Studien von <i>rac</i> -1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (<i>rac</i> - 97) in Gegenwart von (<i>R</i>)-Mandelsäure [(<i>R</i>)- 91]	262
6.2.7.3	Synthese von (<i>R</i>)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan [(<i>R</i>)- 97].....	263
6.2.7.4	NMR-Studien von (<i>R</i>)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan [(<i>R</i>)- 97] in Gegenwart von (<i>R</i>)-Mandelsäure [(<i>R</i>)- 91]	263
6.2.8	Synthese von (<i>R</i>)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan·H ₂ SO ₄ [(<i>R</i>)- 97 ·H ₂ SO ₄]	264
6.2.9	Synthese von Oligosilanen für Studien zur Selektivität der Bindungsspaltung (Si–Si vs. Si–C) mit elementarem Lithium.....	265
6.2.9.1	Synthese von 1,1,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (102)	265
6.2.9.2	Synthese von 1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (103)	266
6.2.9.3	Synthese von 1,1,2,2,2-Pentamethyl-1-(piperidinomethyl)disilan (104)	267

6.2.10	Synthese von (<i>R</i>)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)-disilan [(<i>R</i>)- 17] durch Abfangreaktion mit Halogensilanen	268
6.2.10.1	Synthese durch Abfangreaktion mit Trimethylchlor- und Trimethylbromsilan	268
6.2.10.2	Synthese durch Abfangreaktion mit Trimethyliodsilan	268
6.2.11	Allgemeine Vorschrift für die Reaktion von <i>rac</i> - 16 mit aliphatischen und aromatischen Chlorelektrophilen.	269
6.2.12	Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung des enantiomerenreinen Lithiosilans 16 mit aliphatischen und aromatischen Halogen- elektrophilen.	281
6.2.13	Synthese von 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)di- silan (17) durch Reaktion von 29 mit Chlor-, Brom- und Iodbenzol.....	282
6.3	Selektive α-Lithiierung von Silanen	283
6.3.1	Hochaufgelöste Elektronendichtestudien eines α -lithiierten Benzyl- silans	283
6.3.1.1	Synthese von (<i>R,S</i>)- 78 -Quinuklidin.....	283
6.3.1.2	Synthese von (<i>S,S</i>)-[(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]-dimethyl- [(trimethylstanno)phenylmethyl]silan [(<i>S,S</i>)- 85]	284
6.3.1.3	Synthese von (<i>S,R,S</i>)-[(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl [(trimethylstanno)phenylmethyl]silan-MeI [(<i>S,R,S</i>)- 85 -MeI].....	286
6.3.2	α -Lithiierung von Oligosilanen	287
6.3.2.1	Synthese von 2,2,2-Trimethyl-1-(trimethylstannylmethyl)-1-phenyl- 1-(piperidinomethyl)disilan (132).....	287
6.3.2.2	Synthese von 2-[2,2,2-Trimethyl-1-Phenyl-1-(piperidinomethyl)di- silyl]ethanol (133).....	291
6.3.2.3	Synthese von (<i>R</i>)-Phenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)-(tri- methylstannylmethyl)silan [(<i>R</i>)- 137].....	294
6.3.2.4	Synthese von <i>rac</i> -1-Deuteromethyl-2,3,3,3-Tetramethyl-1,1-di- phenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (<i>rac</i> - 140)	295
6.3.2.5	Synthese von Bis-[<i>rac</i> -1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperi- dinomethyl)-trisilyl]-dimethylgerman (141)	296
6.3.2.6	Synthese von (<i>R</i>)-1-Deuteromethyl-2,2,3,3,3-pentamethyl-1- phenyl-1-(piperidinomethyl)-trisilan [(<i>R</i>)- 143].....	298
6.3.2.7	Allgemeine Synthesevorschrift für die Kristallisation der (Lithio- methyl)silane.....	299
6.3.3	2-[(Piperidinomethyl)silyl]ethanole für Studien zur Peterson- Olefinierung	300
6.3.3.1	Synthese von 2-[Dimethyl(piperidinomethyl)silyl]ethanol (146).....	300
6.3.3.2	Synthese von 2-[Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]ethanol (147).....	301

6.3.3.3	Kristallisationsstudien an den 2-[(Piperidinomethyl)silyl]ethanolen 146 und 147	302
6.4	Studien an hydrolysestabilen Metallasilanolaten	303
6.4.1	Synthese der Eduktsysteme	303
6.4.1.1	Synthese von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)-disilan (28)	303
6.4.1.2	Synthese von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetraphenyldisiloxan (160).....	304
6.4.1.3	Synthese von 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (171)	305
6.4.1.4	Synthese von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (162)	306
6.4.1.5	Synthese von 1,3-Bis[<i>cis</i> -2,6-dimethyl(piperidinomethyl)]tetramethyldisiloxan (177).....	307
6.4.1.6	Synthese von 1,3-Bis[(2 <i>R</i>)-methyl(pyrrolidinomethyl)]tetramethyldisiloxan [(<i>R,R</i>)- 176].....	308
6.4.1.7	Synthese von 1,3-Bis(piperidinopropyl)tetramethyldisiloxan (188)	309
6.4.1.8	Synthese von (<i>R,R</i>)-TMCDA [(<i>R,R</i>)- 181].....	310
6.4.1.9	Synthese von Bis-{[(1 <i>R,2R</i>)- <i>N,N,N'</i> -trimethyl- <i>N'</i> -(dimethylsilyl)-methyl]-cyclohexan-1,2-diamin} [(<i>R,R,R,R</i>)- 180]	312
6.4.1.10	Synthese von (1 <i>R,2R</i>)- <i>N,N,N'</i> -trimethyl- <i>N'</i> -(1,1,2,2,2-penta-methyl-disilyl)methyl]cyclohexan-1,2-diamin [(<i>R,R</i>)- 186].....	313
6.4.1.11	Synthese von 1,3-Bis(iodomethyl)tetramethyldisiloxan (190)	314
6.4.1.12	Synthese von Bis-{[(1 <i>R,2R</i>)- <i>N,N,N'</i> -trimethyl- <i>N'</i> -(dimethylsilyl)ethyl]-cyclohexan-1,2-diamin} [(<i>R,R,R,R</i>)- 189].....	315
6.4.2	Synthese von Hydrolysestabilen, Zwitterionischen Metallasilanolaten	317
6.4.2.1	Reaktion von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (162) mit Zink(II)bromid.....	317
6.4.2.2	Reaktion von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)-disilan (28) mit Zink(II)bromid	318
6.4.2.3	Reaktion von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetraphenyldisiloxan (160) mit Zink(II)bromid.....	319
6.4.2.4	Reaktion von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (162) mit Zink(II)chlorid	320
6.4.2.5	Reaktion von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (162) mit Zink(II)acetatdihydrat	321
6.4.2.6	Reaktion von 1,3-Bis[(2 <i>R</i>)-methyl(pyrrolidinomethyl)]tetramethyldisiloxan [(<i>R,R</i>)- 176] mit Zink(II)bromid	322
6.4.2.7	Reaktion von 1,3-Bis[<i>cis</i> -2,6-dimethyl(piperidinomethyl)]tetramethyldisiloxan (177) mit Zink(II)bromid.....	323

6.4.2.8	Reaktion von 1,3-Bis(piperidinopropyl)tetramethyldisiloxan (188) mit Zink(II)bromid.....	324
6.4.3	Synthese von Hydrolysestabilen, TMEDA-basierten Metallasilanolen.....	325
6.4.3.1	Allgemeine Vorschrift zur Kristallisation von Bis- $\{[(1R,2R)\text{-}N,N,N\text{-trimethyl-}N'\text{-}(\text{dimethylsilyl})\text{methyl}]\text{cyclohexan-1,2-diamin}\} [(R,R,R,R)\text{-}\mathbf{180}]$ mit Metall(II)salzen.....	325
6.4.3.2	Kristallisation von Bis- $\{[(1R,2R)\text{-}N,N,N\text{-trimethyl-}N'\text{-}(\text{dimethylsilyl})\text{methyl}]\text{cyclohexan-1,2-diamin}\} [(R,R,R,R)\text{-}\mathbf{180}]$ mit HgCl_2	327
6.4.3.3	Kristallisation von Bis- $\{[(1R,2R)\text{-}N,N,N\text{-trimethyl-}N'\text{-}(\text{dimethylsilyl})\text{ethyl}]\text{cyclohexan-1,2-diamin}\} [(R,R,R,R)\text{-}\mathbf{189}]$ mit Zink(II)bromid.....	328
7	Literaturverzeichnis.....	329
8	Anhang	341
8.1	Übersicht zentraler Verbindungen.....	341
8.2	Daten der Einkristallröntgenstrukturanalysen (auf CD).....	346
8.3	Daten der quantenchemischen Berechnungen (auf CD).....	421

Der gesamte Anhang – mit Ausnahme der Übersicht zentraler Verbindungen – mit Daten zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen und Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen befindet sich auf einer **CD** im Rückumschlag dieser Arbeit. Diese enthält zusätzlich die Arbeit im „portable document format“.

1 Einleitung und Hinführung zum Thema

„Während der Kohlenstoff der Träger des organischen Lebens ist, kann das homologe Silicium als Träger des anorganischen Lebens bezeichnet werden.“^[1]

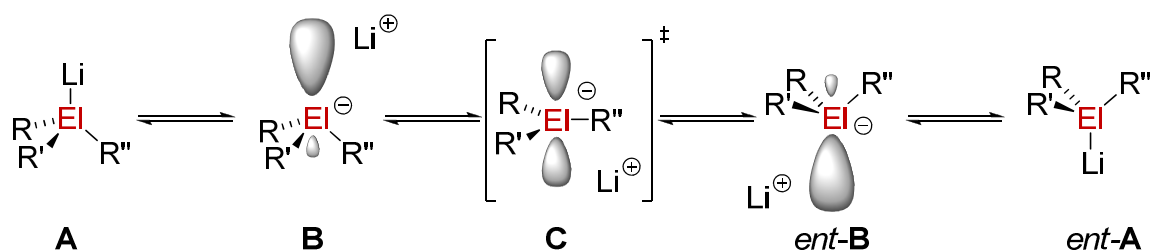
Siliciumorganische Verbindungen sind aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften aus dem modernen Lebensalltag nicht mehr wegzudenken. Den Grundstein hierfür legten *Richard Müller* und *Eugene G. Rochow* in den späten 30er und frühen 40er Jahren des 20. Jahrhunderts als es ihnen zeitgleich gelang, die ersten Silikone ausgehend von Chlorsilanen darzustellen.^[2] Ihre Studien ebneten den Weg für die heute existierende, global tätige Siliciumindustrie, zu deren wichtigsten Produkten Silikon-polymere mit verschiedenst variierbaren Eigenschaften zählen. Sie finden daher in zahlreichen Bereichen Anwendung, wie bspw. als Dicht- oder Isoliermaterialien, Kunststoffe oder auch Schmiermittel.^[1,3,4] Überdies finden Systeme mit Silicium-Sauerstoff-Bindung sowohl aufgrund ihrer großen Strukturvielfalt als auch aufgrund ihrer außergewöhnlichen chemischen und thermischen Stabilität zunehmend Verwendung bei der gezielten Synthese von Katalysatoren^[5] und in speziellen Keramiken wie Mangan-dotiertem Zinkorthosilikat. Letzteres ist aufgrund seiner phosphoreszierenden Eigenschaften in Displays und anderen elektrolumineszenten Bauteilen von großem aktuellem Interesse.^[6] Doch auch im Gesundheitswesen und medizinischen Bereich steigt in den letzten Jahren die Bedeutung siliciumorganischer Verbindungen drastisch aufgrund ihrer physiologischen Unbedenklichkeit und ihrer gezielt und sehr sensibel einstellbaren Eigenschaften (bspw. in Form von harten Elastomeren für stabile Schläuche oder weichen Kautschuken für Katheter).^[3,4a]



Abb. 1.1 Zentrale Produkte der siliciumorganischen Industrie: Silikonschläuche (links), Silikon-dichtmittel (Mitte) und Silikonkunststoffe (rechts: Silikonbackform).

Obgleich dieser mannigfaltigen und bedeutenden Einsatzgebiete sind dennoch viele Prozesse gerade auf molekularer Ebene zur Synthese von siliciumorganischen Verbindungen bislang nur wenig oder gar nicht verstanden. Ein fundiertes und detailliertes Wissen über die Reaktivität und Selektivität involvierter Spezies ist jedoch für den gezielten Aufbau neuer, funktionalisierter Silane unerlässlich. Die Aufklärung dieser molekularen Prozesse ist daher von größtem Interesse in der aktuellen Forschung, um Produktverteilungen zu beeinflussen und regio- sowie stereoselektive Reaktionsführungen zu ermöglichen. Gerade die gezielte Darstellung stereochemisch reiner Spezies nimmt dabei vermehrt eine tragende Rolle ein, da sowohl in der asymmetrischen Synthese als auch in der präparativen Materialchemie enantio- und diastereomerenreine, siliciumchirale Silane zunehmend Einsatz finden.

Lithiosilane,^[7] die höheren Homologen der Lithiumorganyle, stellen wirkungsvolle Bausteine zum Aufbau und zur Modifikation siliciumorganischer Verbindungen dar. Sie erwiesen sich zudem in den vergangenen Jahren als geeignete Spezies, die alle nötigen Anforderungen zur Aufklärung molekularer Prozesse erfüllt. Zwar sind ihre synthetischen Zugänge deutlich eingeschränkter als die für Organolithiumverbindungen,^[8] doch sind sie aufgrund signifikant höherer konfigurativer Stabilität – hervorgerufen durch die ab der dritten Periode auftretenden „Hybridisierungsdefekte“^[9] – in viel größerem Maße zur Synthese enantiomerenreiner Produkte geeignet (vgl. Schema 1.1). Dieser bedeutende Unterschied bietet eine Vielzahl weitreichender Möglichkeiten und macht gerade funktionalisierte Lithiosilane verglichen mit den bereits vielfach verwendeten Alkylolithiumverbindungen zu äußerst interessanten Bausteinen in der modernen Chemie mit großem Entwicklungspotential. Der stereochemische Verlauf dieser Verbindungen insbesondere als Zugang zu enantiomerenreinen Systemen^[10] steht daher auch im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit.



Schema 1.1 Isomerisierungsprozess von Lithiosilanen (EI = Si) und Lithiumorganylen (EI = C) auf Basis des einfachen Modells von „Carbanionen“ und „Silylanionen“; R, R', R'' = Organyl.

Neben der Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen selbst, wie bspw. Oligosilanen, die wegen ihrer interessanten elektronischen Eigenschaften (Delokalisierung der bindenden σ -Elektronen entlang des Siliciumgerüsts) aufgrund intensiver Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich Bedeutung besitzen,^[11] ermöglichen Lithio-

silane v.a. einen direkten Einblick in ablaufende Reaktionsmechanismen. Da bei genauer Kontrolle der Reaktionsbedingungen kein Verlust der Stereoinformation des lithiierten Siliciums in Lösung stattfinden kann, können beobachtete Änderungen der absoluten Konfiguration oder eventuelle Racemisierungsprozesse bei der Umsetzung mit Elektrophilen direkt auf die Reaktivität des Lithiosilans gegenüber dem jeweiligen Abfangreagenz zurückgeführt werden (vgl. Abb.

Stereochemischer Verlauf und Produktverteilung als Werkzeug zum Verständnis der Reaktivität

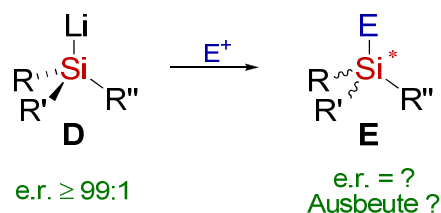


Abb. 1.2 Reaktion enantiomerenreiner Lithiosilane mit Elektrophilen.

1.2). Die so erhaltenen Informationen zur Reaktivität sind von essentieller Bedeutung, um in der präparativen Chemie gezielt Produkte mit der gewünschten Stereoinformation darzustellen. Bis zum heutigen Tage sind jedoch die Erkenntnisse zur Reaktivität von Lithiosilanen gegenüber Elektrophilen äußerst gering, nicht nur in Hinblick auf ihre Stereochemie, sondern auch hinsichtlich der erhaltenen Produkte und ihrer Ausbeuten. Dies ist v.a. auf die im Allgemeinen limitierten synthetischen Zugänge zu Lithiosilanen sowie der mangelnden Zahl enantiomerenreiner Systeme im Speziellen zurückzuführen (bis 2009 existierten nur 6 enantiomerenangereicherte bzw. -reine Lithiosilane),^[8] was nur wenigen Forschungsgruppen detaillierte Studien ermöglicht. Ein Teil der vorliegenden Dissertation beschäftigt sich daher mit der grundlegenden Frage der Reaktivität und Stereochemie von enantiomerenreinen Lithiosilanen gegenüber Elektrophilen als Schlüssel zum generellen Verständnis dieser wichtigen Verbindungsklasse.

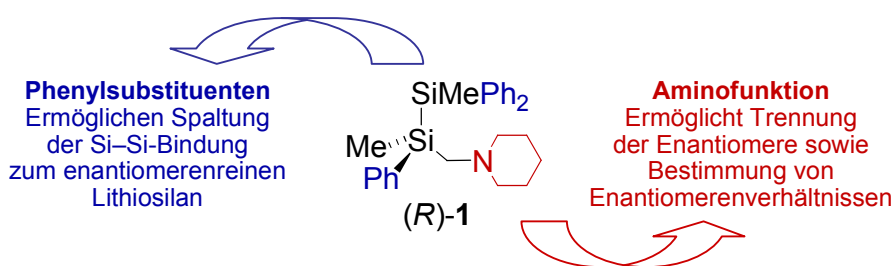


Abb. 1.3 Zentrales Eduktdisilan sowie seine wichtigsten Eigenschaften.

Das in der eigenen Diplomarbeit^[8] verwendete Disilan **1** (vgl. Abb. 1.3) stellt hierbei die zentrale Ausgangsverbindung dar, da es sich einerseits aufgrund des (Piperidino-methyl)henkels nach Racematspaltung mit Mandelsäure in enantiomerenreiner Form synthetisieren und sich andererseits durch die aromatischen Substituenten leicht und stereoselektiv mittels Spaltung der zentralen Silicium-Silicium-Bindung in ein enantiomerenreines Lithiosilan transformieren lässt. Der Aminohenkel ermöglicht darüber hinaus durch Quarternisierung die Bestimmung der absoluten Konfiguration der resultierenden Salze und bietet somit eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Bestimmung des stereochemischen Verlaufes der jeweiligen Reaktionssequenz.

Obgleich der möglichen Darstellung enantiomerenreiner Silane über Lithiosilane werden aus verschiedenen Gründen (Zugänglichkeit der Edukte, Reaktivität, Produktdesign usw.) alternative Methoden zu ihrer gezielten Darstellung gesucht. Hierzu zählt auch, dass – trotz ihrer deutlich höheren konfigurativen Stabilität im Vergleich zu den Lithiumorganylanen – bei ungeeigneten Reaktionsbedingungen ein Verlust der Stereoinformation nicht ausgeschlossen werden kann. In verschiedensten Bereichen der modernen präparativen Chemie ist seit vielen Jahren die direkte Lithiierung CH-acider Gruppen das wichtigste Werkzeug zu weiteren Funktionalisierungen. Geeignete Reaktionsbedingungen (v.a. Temperatur und Lösungsmittel) als auch die Zugabe von Hilfsadditiven ermöglichen hierbei regio- und stereoselektive Varianten, wie bspw. die dirigierte *ortho*-Lithiierung von Aromaten nach *G. Wittig* und *H. Gilman*^[12] oder die asymmetrische Deprotonierung nach *D. Hoppe* und *P. Beak*.^[13] Jedoch lässt sich i.A. diese direkte Deprotonierung von Alkylgruppen an Organosilanen nicht verwirklichen. Einen Ausweg schaffte Klumpp's Idee der Einführung weiterer benachbarter Donoratome:^[14] eine Vorkoordination des Lithiumorganyls durch Sauerstoff- bzw. Stickstoffhenkel bringt die für die Reaktion relevanten, reaktiven Gruppen in räumliche Nähe und erniedrigt dadurch signifikant die Reaktionsbarriere. Zugleich bewirkt die Fixierung des Lithiumatoms am metallierten Kohlenstoff durch den Henkel einen merklichen Anstieg der konfigurativen Stabilität, was bei tiefen Temperaturen ansonsten nicht mögliche, stereoselektive Transformationen des gebildeten

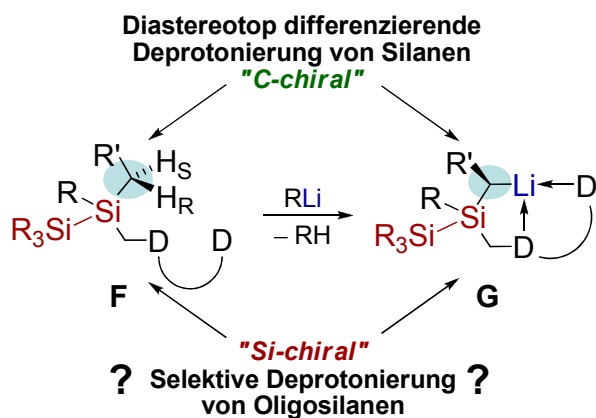


Abb. 1.4 Selektive α -Lithiierung von Silanen als potentes Werkzeug zur gezielten Funktionalisierung.

Lithiumorganyls ermöglicht. Die Koordination erlaubt so zahlreiche Modifikationen auch unter Erhalt der Stereoinformation. Neben der selektiven Funktionalisierung siliciumorganischer Verbindungen mit achiralem Silicium steht im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch erstmals die Anwendung dieser Methode zur Synthese enantiomerenreiner, siliciumchiraler Oligosilane als Alternativvariante zur Darstellung über enantiomerenreine Lithiosilane im Mittelpunkt des Interesses (vgl. Abb. 1.4).

Wie Eingangs beschrieben stellen v.a. Verbindungen mit Si–O–Si-Gerüst die zentralen Produkte der siliciumorganischen Chemie dar. Diese fundamentale Bedeutung ist jedoch nicht nur auf industrielle Erzeugnisse beschränkt, sondern bestimmt vielmehr den geochemischen Siliciumkreislauf der Erde. Durch ihre außerordentliche Vielfalt geprägt sind hierbei die nahezu unzähligen Silikatstrukturen und -modifikationen, wie bspw. in Alumosilikaten wie Glimmer oder auch Zinksilikaten wie Willemit.^[1] Aus

biochemischer Sicht ist v.a. Kieselsäure der zentrale Baustein belebter, siliciumhaltiger Organismen und stellt mit einer geschätzten Gesamtmenge von $9.6 \cdot 10^{12}$ Tonnen den Hauptanteil an gelöstem Silicium in marinen- und Frischwasser-Umgebungen dar.^[15] Für eine Vielzahl von Pflanzen ist sie bspw. zum Gewebeaufbau oder zur systematischen Verteidigung gegenüber pathogenem Angriff von essentieller Bedeutung.^[16] In engem Zusammenhang mit der aktuellen Forschung steht auch die Biomineralisation von Kieselsäure: spezielle Organismen wie Kieselalgen (Diatomeen, Klasse der *Bacillariophyceae*), Schwämme und Mikroalgen (goldbraune Algen, Klasse der *Chrysophyceae*) sind unter physiologischen Bedingungen zum Aufbau definierter nanostrukturierter Silikatstrukturen ausgehend von Kieselsäure (-derivaten) befähigt. Besonders beeindruckend ist hierbei die Tatsache, dass jede Zellwandstruktur der ungefähr 200000 existierenden Arten von Diatomeen in sehr schnellen Prozessen spezies-spezifisch gebildet wird.^[17] Dies erklärt auch den Ansporn vieler Materialwissenschaftler, diesen Prozess als Archetyp zum Aufbau neuer, nanostrukturierter Materialien zu imitieren. Den Grundbaustein der Biomineralisation stellen wenig kondensierte Formen der Kieselsäure dar, welche jedoch aufgrund der in biologischen Prozessen benötigten großen Mengen unter spontaner Kondensation und Ausbildung polymerer Spezies vorliegen und somit den kontrollierten Biomineralisationsprozess unterbinden sollten. Mechanismus und beeinflussende Faktoren sind bislang weitestgehend nicht verstanden. Der letzte zentrale Bereich der vorliegenden Dissertation beschäftigt sich daher mit einer Möglichkeit zur Spaltung der stabilen und unreaktiven Si–O–Si-Einheit in Siloxanen unter milden Bedingungen. Induziert durch einfache Metallsalze werden so die ersten bekannten, hydrolysestabilen, molekularen Metallasilanolate aufgezeigt.

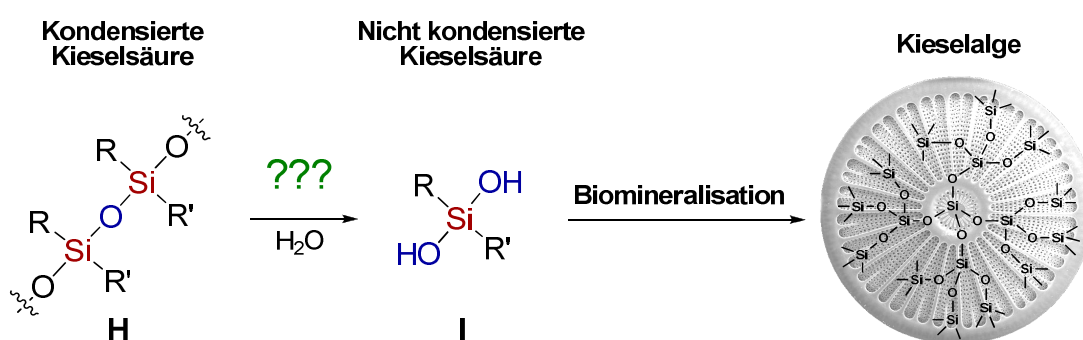


Abb. 1.5 Biomineralisation von Kieselsäure: fundamentaler Prozess zum Aufbau nanostrukturierter Silikatstrukturen.

Im Folgenden wird nun genauer auf die zugrunde liegenden theoretischen Hintergründe der zentralen Teilbereiche der vorliegenden Dissertation eingegangen und die wichtigsten, bekannten Reaktivitäten vorgestellt, bevor die ausführliche Diskussion der eigenen erzielten Ergebnisse auf diesen Gebieten dargelegt werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Syntheseverfahren für Lithiosilane

Funktionalisierte Lithiosilane – die höheren homologen der Alkyllithiumreagenzien – finden vielfach Verwendung sowohl in der organischen als auch in der anorganischen Chemie. Zu ihren wichtigsten Anwendungsgebieten zählen v.a. der nukleophile Übertrag der Silyleinheit auf verschiedenste Elektrophile, als auch die Synthese von silylsubstituierten Übergangsmetallkomplexen und Silicium-basierten Polymeren. Da diese Verbindungsklasse sowie deren Folgeprodukte einen beachtlichen Anteil der vorliegenden Dissertation ausmachen, soll hier zuerst auf ihre Darstellung und anschließend auf wichtige Details zu deren Stereochemie in Reaktionen eingegangen werden. Zur Synthese von Lithiosilanen gibt es fünf grundlegende Methoden:

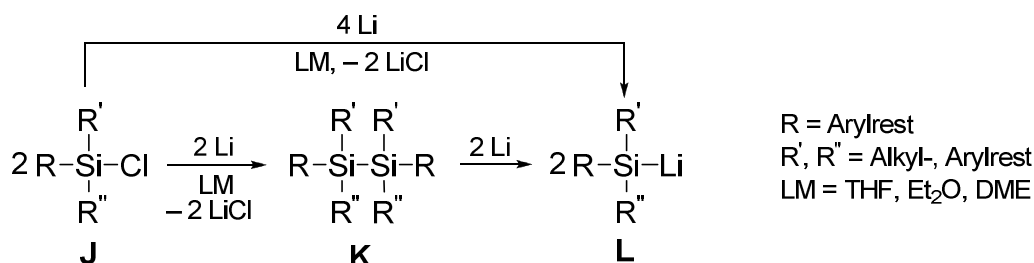
1. Umsetzung von Chlorsilanen mit elementarem Lithium
2. Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit elementarem Lithium oder Organolithiumreagenzien
3. Transmetallierung und Metall-Metall-Austausch an Metallasilanen
4. Si–C-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium
5. Deprotonierung von Silanen mit lithiumorganischen Verbindungen

Jede der vorgestellten Synthesemethoden eignet sich bei richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen zur allgemeinen Darstellung metallierter Silane, v.a. denen der Alkalimetalle. Die im Folgenden kurz beschriebenen Methoden beziehen sich aber jeweils nur auf die Synthese der entsprechenden Lithiosilane.

2.1.1 Umsetzung von Chlorsilanen mit elementarem Lithium

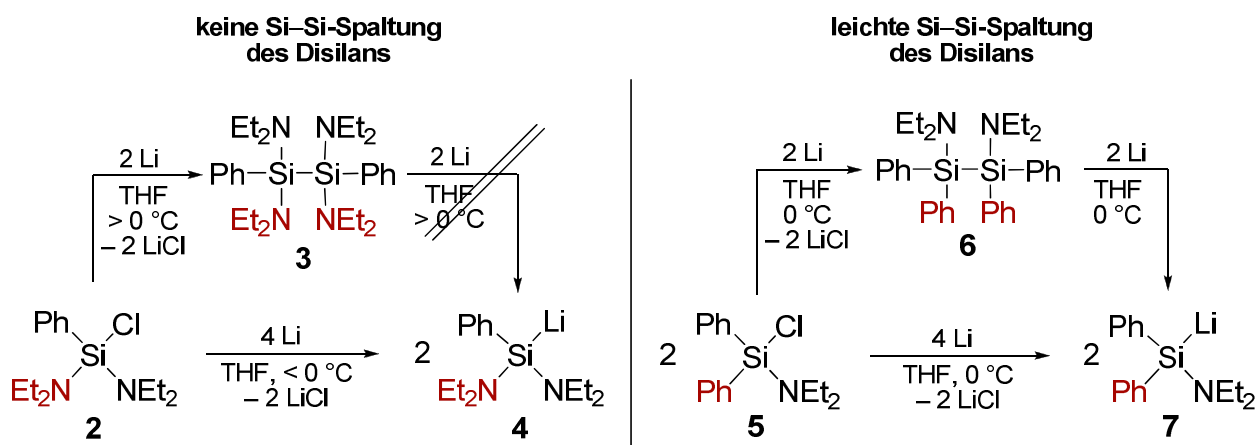
Eine einfache und zugleich gängige Methode zur Synthese von Lithiosilanen ist die Umsetzung von Chlorsilanen mit elementarem Lithium in koordinierenden Solventien (sog. Direktsynthese). Hierbei wird durch die Reaktion von Chlorsilanen des Typs **J** mit Lithium zunächst intermediär das entsprechende Lithiosilan gebildet (vgl. Schema 2.1), welches allerdings i.d.R. mit noch nicht umgesetztem Chlorsilan unter Bildung des Disilans **K** direkt weiter reagiert. Trägt dabei jedes Siliciumatom des gebildeten Disilans mindestens einen Arylsubstituenten, kommt es meist unter Si–Si-Bindungsspaltung zur erneuten Bildung des gewünschten Lithiosilans **L** (vgl. auch Kap. 2.1.2), während rein alkylsubstituierte Systeme auf der Stufe des Disilans verbleiben.^[18,19,20] *Tamao et al.* führten dies darauf zurück, dass das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital (LUMO)

ausschließlich alkylsubstituierter Disilane energetisch zu hoch liegt, um ein Elektron des Lithiums aufzunehmen. Durch Vorhandensein des aromatischen Substituenten wird dieses erniedrigt, der Elektronentransfer erleichtert und die Spaltung somit ermöglicht.^[18] Es sei jedoch erwähnt, dass genaue Studien hierzu fehlen und diese allgemeine „Reaktivitätsregel“ nur aufgrund von Annahmen aufgestellt wurde.



Schema 2.1 Umsetzung von Chlorsilanen mit elementarem Lithium zur Synthese von Lithiosilanen.

Das Vorhandensein eines Arylrestes ist jedoch nicht immer Garant für eine erfolgreiche Si–Si-Spaltungsreaktion.^[21] Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis zeigten, dass sich das bis(diethylamino)substituierte Chlorsilan **2** nur bei Temperaturen deutlich unterhalb von 0 °C (mindestens –20 °C) in THF erfolgreich zum Lithiosilan umsetzen lässt. Bei Reaktionsführung um 0 °C oder darüber bildet sich ausschließlich das Disilan **3**, welches unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht mehr zum gewünschten Lithiosilan **4** gespalten werden kann (vgl. Schema 2.2, links).^[22]



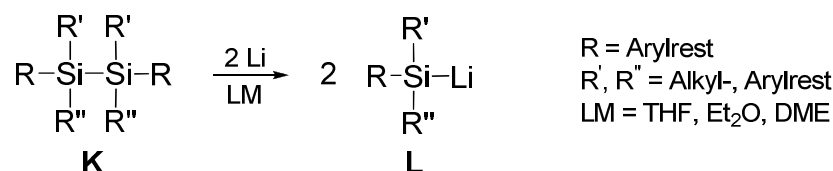
Schema 2.2 (links) Synthese des bis(diethylamino)phenylsubstituierten Lithiosilans **4**: keine Spaltung der Si–Si-Bindung mit elementarem Lithium; (rechts) Synthese des (diethylamino)-diphenylsubstituierten Lithiosilanes **7** durch die nun mögliche Spaltung im Disilan **6**.

Ersetzt man hingegen eine der beiden Diethylaminofunktionen des Eduktes durch eine weitere Phenylgruppe, so wird bei der Umsetzung mit elementarem Lithium zunächst erneut das entsprechende Disilan **6** gebildet, welches dann jedoch aufgrund des

zusätzlichen Aromaten leicht wieder gespalten werden kann (vgl. Schema 2.2, rechts).^[22] Es sei darauf hingewiesen, dass die angegebene Temperatur bei letzterer Reaktion (0 °C) gewählt wird, um die bei höheren Temperaturen vermehrt auftretende Etherspaltung des Solvens mit Lithium zu vermeiden.

2.1.2 Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit elementarem Lithium oder Organolithiumreagenzien

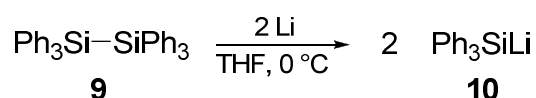
Wie unter Kap. 2.1.1 bereits beschrieben, lassen sich Lithiosilane ausgehend von Disilanen unter Verwendung von elementarem Lithium durch die selektive Spaltung der Silicium-Silicium-Bindung darstellen (vgl. Schema 2.3).



Schema 2.3 Umsetzung von Disilanen mit elementarem Lithium als einfacher Zugang zu Lithiosilanen.

Diese gängige Methode hat zudem zwei entscheidende Vorteile: einerseits sind die erhaltenen Lösungen frei von Lithiumchlorid (entgegen der eben gezeigten Direkt-synthese) und andererseits wird – sofern ein symmetrisches Disilan als Eduktsystem verwendet wird – ausschließlich ein Produkt gebildet. Nach *H. Gilman* benötigt diese Darstellung der Lithiosilane allerdings überraschenderweise eine deutlich höhere Reaktionszeit, als die Syntheseroute ausgehend von Chlorsilanen.^[23]

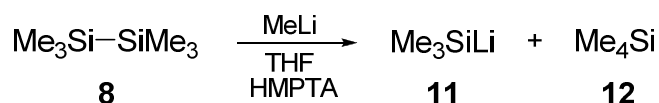
Limitiert wird diese Methode jedoch durch die Notwendigkeit von mindestens einem aromatischen Substituenten an jedem Silicium.^[18] Demnach ist die Spaltung von Hexamethyldisilan (**8**) in THF mit Lithium nicht zu verwirklichen, wohingegen sich Hexaphenyldisilan (**9**) – nur eingeschränkt durch seine geringe Löslichkeit in THF – gut unter Bildung von zwei Äquivalenten Triphenylsilyllithium (**10**) spalten lässt (vgl. Schema 2.4).^[24,25]



Schema 2.4 Spaltung der Si–Si-Bindung in Hexaphenyldisilan (**9**) mit elementarem Lithium.

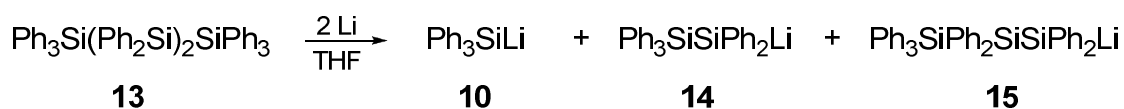
Die Gruppe um *W. C. Still* berichtete jedoch auch von der Darstellung von Trimethylsilyllithium (**11**) durch Si–Si-Bindungsspaltung ausgehend von Hexamethyldisilan (**8**)

unter Verwendung von Methyllithium und dem Zusatz der stark koordinierenden und sehr giftigen Base HMPTA. Als Nebenprodukt der Reaktion bildet sich Tetramethylsilan (**12**) (vgl. Schema 2.5).^[26,27]



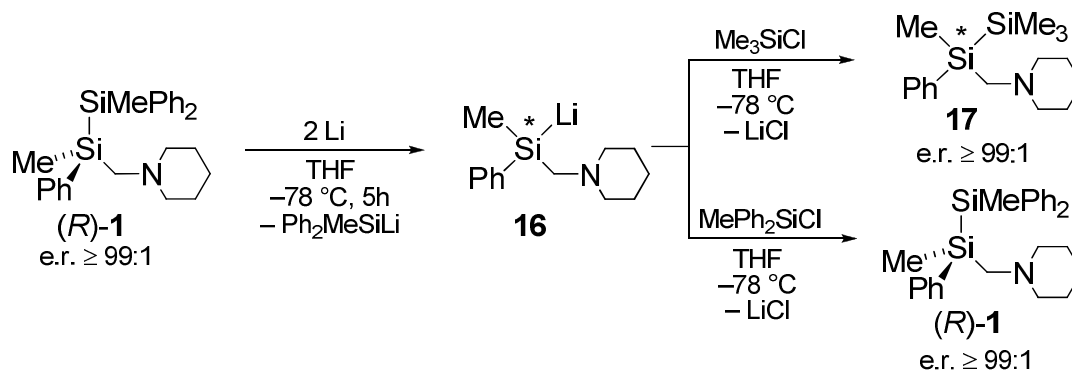
Schema 2.5 Spaltung der Si–Si-Bindung in Hexamethyldisilan (**8**) unter Einsatz von MeLi und HMPTA.

Die Silicium-Silicium-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium lässt sich auch zur Synthese von Lithiosilanen ausgehend von Oligosilanen, (d.h. Verbindungen mit mehr als einer Si–Si-Bindung) verwenden. Bisherige Ergebnisse zeigten allerdings, dass es hierbei nicht zur bevorzugten Spaltung von einer bestimmten Si–Si-Bindung kommt, sondern hingegen Produktgemische gebildet werden. Das folgende Schema 2.6 zeigt eine von *Gilman et al.* publizierte Synthese.^[28]



Schema 2.6 Umsetzung eines Oligosilans mit elementarem Lithium.

Großes aktuelles, synthetisches Interesse richtet sich auf die Verwendung der Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen zur Synthese von enantiomerenangereicherten Lithiosilanen, wie von *Sommer et al.* 1965 erstmals berichtet (genaue Erläuterungen zur von *Sommer et al.* durchgeführten Reaktion folgen in Kap. 2.2).^[29] Aufbauend auf diesen Ergebnissen gelang im Jahr 2002 im eigenen Arbeitskreis erstmals die Synthese des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** (vgl. Schema 2.7).^[30] Dieses konnte, ausgehend von (*R*)-**1**, durch selektive Si–Si-Bindungsspaltung mit Lithium in THF dargestellt werden, wobei die Reaktionsführung bei einer Temperatur von -78 °C sich zum Erhalt der Stereoinformation des Siliciums bei zeitgleich hoher Reaktivität als geeignet herausstellte. Eine Abfangreaktion von **16** mit Chlorsilanen führte zu den -enantiomerenreinen Disilanen (*R*)-**1** und **17**. Dabei verläuft der Gesamtprozess von Si–Si-Bindungsspaltung und anschließender Umsetzung mit Chlorsilanen unter Retention der absoluten Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum. NMR-Studien belegten, dass die Abfangprodukte (*R*)-**1** und **17** mit einem Enantiomerenverhältnis von größer 99:1 und somit unter vollem Erhalt der Stereoinformation isoliert werden konnten. Hierzu sei abschließend erwähnt, dass die Ergebnisse der eigenen Diplomarbeit schließlich zeigen konnten, dass auch das trimethylsilylsubstituierte Disilan **17** über den gezeigten Syntheseweg mit (*R*)-Konfiguration erhalten wird.^[8]

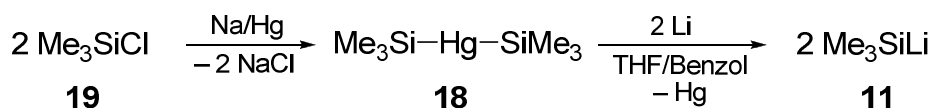


Schema 2.7 Synthese des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** und anschließende Abfangreaktion mit Chlorsilanen.

2.1.3 Transmetallierung und Metall-Metall-Austausch an Metallsilanen

Eine alternative Methode zur Synthese von Lithiosilanen sind Metall-Lithium-Austauschreaktionen. Dabei wird die gewünschte Verbindung durch die Umsetzung einer anderen Silylmetallverbindung mit metallischem Lithium (Transmetallierung) oder durch Umsetzung mit einer Organolithiumverbindung (Metall-Metall-Austausch) dargestellt.

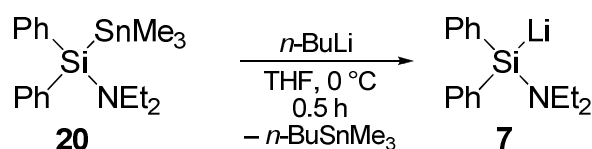
Geläufig ist die Methode der Transmetallierung v.a. ausgehend von Silylquecksilberverbindungen wie **18** [dargestellt aus Trimethylchlorsilan (**19**)], welche mit Lithium selektiv zum entsprechenden Lithiosilan (hier **11**) umgesetzt werden können (vgl. Schema 2.8).^[31,32,33]



Schema 2.8 Synthese von Lithiotrimethylsilan (**11**) durch Umsetzung der Silylquecksilberverbindung **18** mit elementarem Lithium.

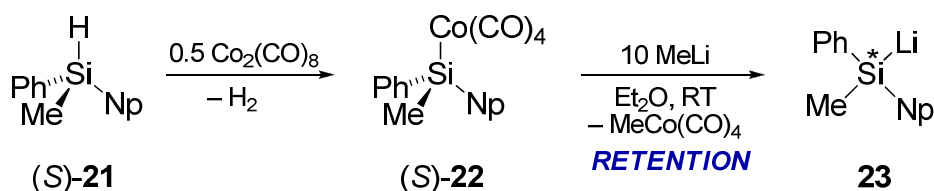
Neben Me₃SiLi (**11**) konnten durch die gezeigte Transmetallierung von Silylquecksilberverbindungen auch eine Vielzahl anderer, lithierter Oligosilane mit bis zu fünf Siliciumzentren dargestellt werden.^[34,32,35,36,37] Gegen die Verwendung der Silylquecksilberverbindungen spricht jedoch neben ihrer hohen Toxizität vor allem ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Licht und Sauerstoff.^[31]

Weiterhin stellen auch Stannosilane praktikable Edukte für die Synthese von Lithiosilanen durch einen Metall-Metall-Austausch dar.^[38] Ausgehend vom Stannosilan **20** gelang es *Tamao et al.* unter Verwendung von *n*-Butyllithium das Lithiosilan **7** zu synthetisieren (vgl. Schema 2.9), das auch durch die in Schema 2.2 vorgestellte Si-Si-Bindungsspaltung zugänglich war.^[39]



Schema 2.9 Synthese des Lithosilans **7** durch Reaktion eines Stannosilans mit *n*-BuLi.

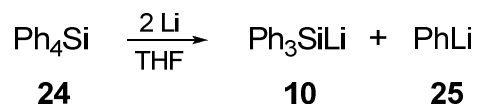
Die Arbeitsgruppe um *R. J. P. Corriu* konnte schließlich zeigen, dass sich der Metall-Metall-Austausch mit Cobaltverbindungen auch für die Synthese enantiomerenangereicherter Lithiosilane eignet. Ausgehend vom Silan (*S*)-**21** wurde unter Verwendung von Dicobaltoctacarbonyl der Silylcobaltkomplex (*S*)-**22** dargestellt. Nach anschließendem Metall-Metall-Austausch mit einem zehnfachen Überschuss an Methyllithium konnte das entsprechende Lithiosilan **23** erfolgreich dargestellt werden (vgl. Schema 2.10).^[40,41]



Schema 2.10 Synthese eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans durch Umsetzung eines Silylcobaltkomplexes mit Methyllithium.

2.1.4 Si–C-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium

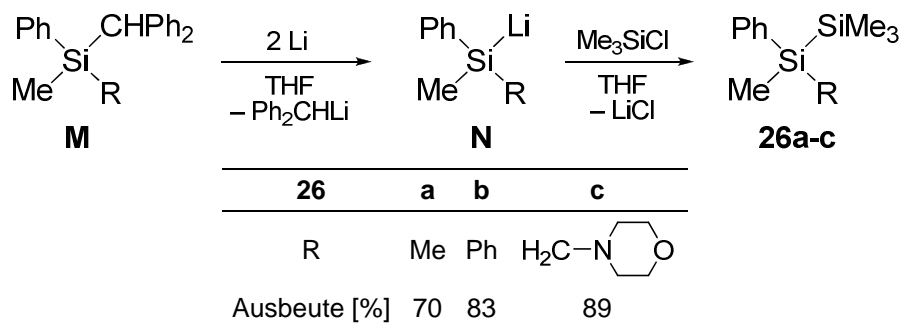
Deutlich weniger Beachtung findet in der Literatur bislang die Darstellung von Lithiosilanen durch Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung. Dies ist verständlich, gilt doch die Si–C-Bindung im Allgemeinen als zu stark, um durch Reduktionsmittel gespalten zu werden. Gelingt diese Reaktion trotzdem, treten oft große Probleme hinsichtlich der Selektivität der Produktbildung auf, da Konkurrenzreaktionen zu Produktgemischen führen. Eine der wenigen selektiven Si–C-Spaltungen wird in Schema 2.11 gezeigt (hier sind keine weiteren Konkurrenzreaktionen möglich).^[42]



Schema 2.11 Spaltung der Si–C-Bindung in Tetraphenylsilan (**24**) mit elementarem Lithium.

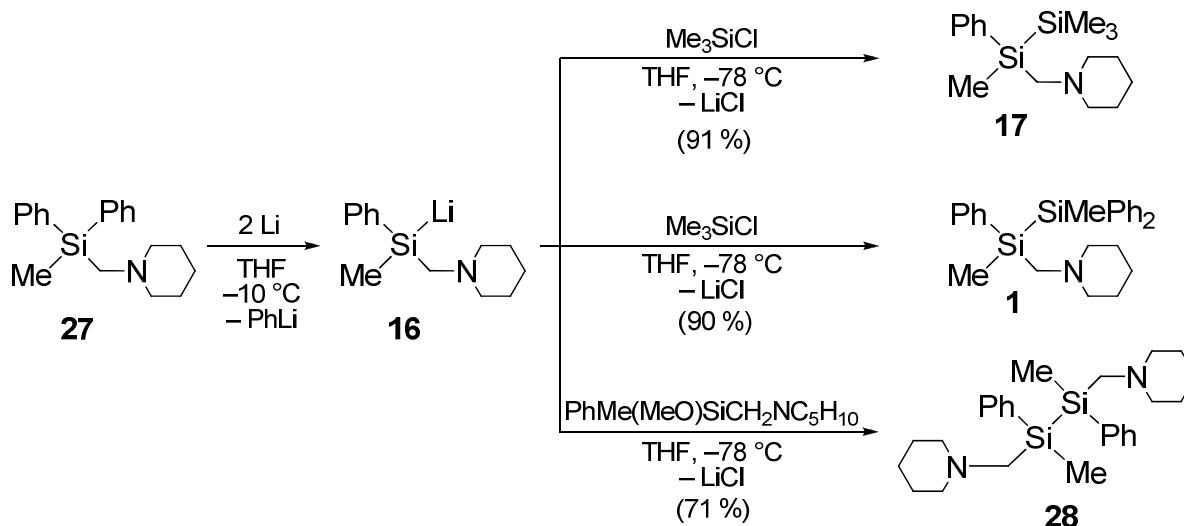
Den wenigen literaturbekannten Beispielen ist jedoch gleich, dass sie sehr spezielle und meist sterisch anspruchsvolle Ausgangsverbindungen benötigen, um eine hinreichend hohe Selektivität bei der Spaltung zu erreichen.^[43] Variation der einzelnen

Substituenten unter Erhalt des vorherrschenden Reaktionspfades ist daher im allgemeinen nicht möglich. Dennoch gelangen *J. Hörnig* erste Ergebnisse zur selektiven Si–C-Bindungsspaltung mit variablen Substituenten an einem phenylmethylsubstituierten Benzylsilan (vgl. Schema 2.12). Hierbei konnten die Abfangprodukte in guten Ausbeuten erhalten werden (**26a**: 70 %; **26b**: 83 %; **26c**: 89 %).^[44,45]



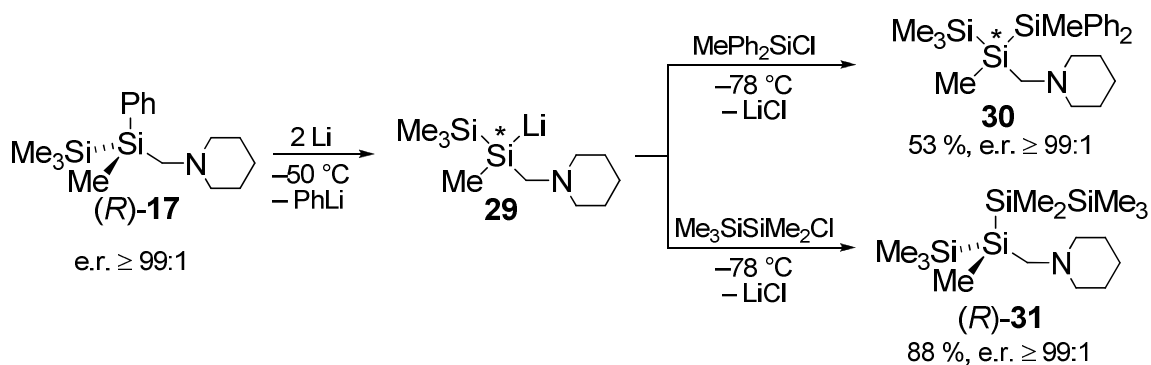
Schema 2.12 Selektive Si–C-Bindungsspaltung in Benzylsilanen mit elementarem Lithium.

2005 gelang im eigenem Arbeitskreis die erste selektive Si–C-Bindungsspaltung am (piperidinomethyl)substituierten Silan **27** (vgl. Schema 2.13).^[46] Die Abfangreaktionen des gebildeten Lithiosilans mit verschiedenen Chlor- und Methoxysilanen lieferten die gewünschten Produkte in hohen Ausbeuten. Bedingt durch die Synthesemethode wurde hierbei primär das Lithiosilan **16** und nach Abfangreaktion auch die entsprechenden Disilane in racemischer Form erhalten.



Schema 2.13 Selektive Si–C-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium als Zugang zum racemischen Lithiosilan **16** sowie dessen Abfangreaktionen mit Elektrophilen zu Disilanen.

Basierend auf diesen Ergebnissen konnte die Methode der selektiven Si–C-Bindungsspaltung zur Synthese von Lithiosilanen im Rahmen der eigenen Diplomarbeit erstmals auch auf enantiomerenreine Verbindungen übertragen werden (Schema 2.14).^[8,47]

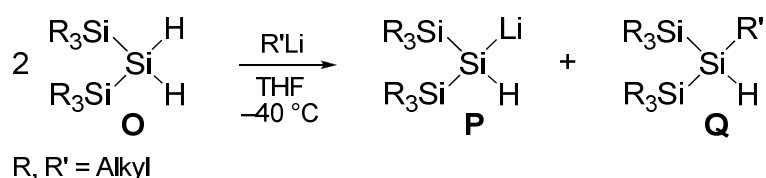


Schema 2.14 Selektive Si–C-Bindungsspaltung im enantiomerenreinen Disilan (*R*)-**17** als synthetischer Zugang zum enantiomerenreinen Lithiosilan **29**.

Entgegen der selektiven Si–Si-Bindungsspaltung im diphenylmethylsubstituierten Disilan (*R*)-**1** (vgl. Schema 2.7) erforderte die Si–C-Spaltung in (*R*)-**17** jedoch eine „erhöhte“ Reaktionstemperatur. Der Verlust der Stereoinformation des stereogenen Siliciumzentrums konnte bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ vermieden und so die Produkte unter vollständigem Erhalt der absoluten Konfiguration mit Enantiomerenreinheiten von $\geq 99:1$ dargestellt werden. Das Lithiosilan **29** stellte des weiteren auch das erste literaturbekannte, nicht arylsubstituierte enantiomerenreine Lithiosilan dar und konnte durch Abfangreaktion mit Pentamethylchlordisilan zur Synthese des ersten enantiomerenreinen Tetrasilans [(*R*)-**31**] erfolgreich verwendet werden. Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Hydrogensulfats konnte anschließend gezeigt werden, dass auch hier die Gesamtreaktionssequenz unter Retention der absoluten Konfiguration verläuft.

2.1.5 Deprotonierung von Silanen mit lithiumorganischen Verbindungen

Die bislang geringste Bedeutung zur Synthese von Lithiosilanen findet die direkte Deprotonierung von Silanen. *M. Kira et al.* berichteten 2002 von der ersten Darstellung von Lithiosilanen durch Wasserstoffabstraktion einiger trialkylsilylsubstituierter Silane durch stark basische Lithiumorganyle wie *t*-BuLi oder LDA (vgl. Schema 2.15).^[48] Voraussetzung dieser Sila-Metallierung ist das Vorhandensein von sterisch anspruchsvollen, elektropositiven Trialkylsilylsubstituenten, die den nucleophilen Charakter des zentralen Siliciumatoms erniedrigen und somit eine Substitution unter Bildung von Hydrid unterbinden. Aufgrund des hydridischen Charakters des Wasserstoffs ist diese Reaktion jedoch nur an speziellen Einzelfällen möglich und weit weniger geläufig wie für die höheren Homologen von Silicium.



Schema 2.15 Deprotonierung von Silanen mit stark basischen Alkylolithiumverbindungen als synthetischer Zugang zu Lithiosilanen.

2.2 Literaturbekannte enantiomerenangereicherte und -reine Lithiosilane

Aufgrund der limitierten und oftmals nur für bestimmte Edukte anwendbaren Synthesemethoden für Lithiosilane im Allgemeinen ist es leicht zu verstehen, dass auch die Zahl der in der Literatur beschriebenen enantiomerenangereicherten und -reinen Systeme bis heute sehr gering ist. Abb. 2.1 zeigt zusammenfassend die bis zum Jahr 2009 veröffentlichten, enantiomerenangereicherten und -reinen Lithiosilane:

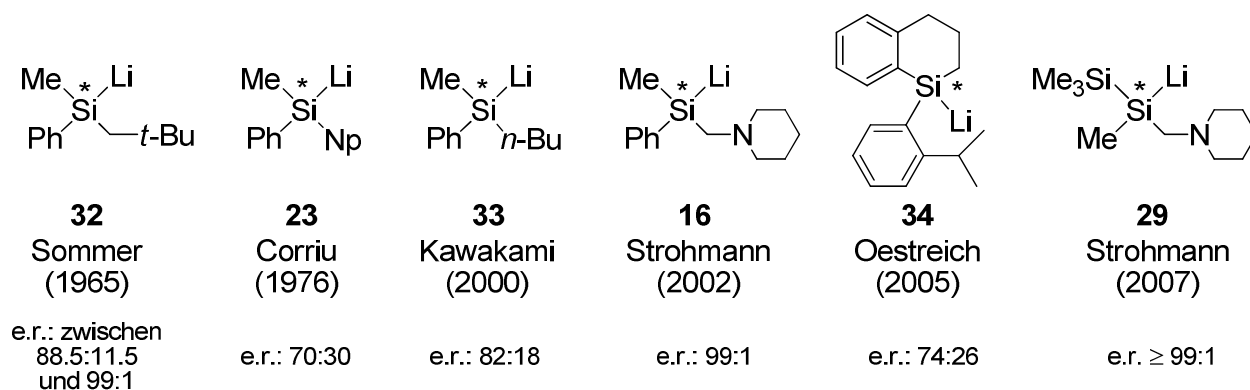


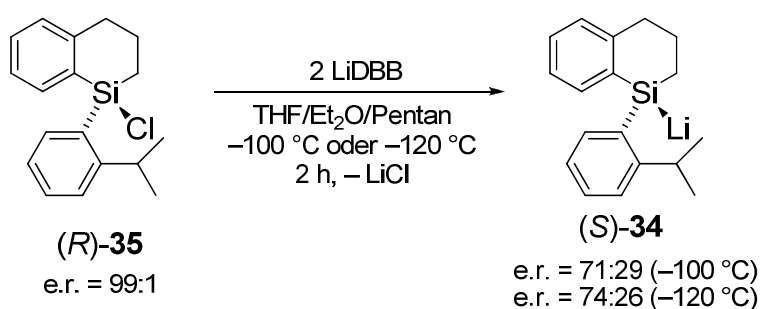
Abb. 2.1 Literaturbekannte enantiomerenangereicherte und -reine Lithiosilane sowie die dazugehörigen Enantiomerenverhältnisse. ^[29,30,47,49,50,51,52]

Neben dem entscheidenden Syntheseschritt sind zwei weitere Faktoren beim Einsatz von enantiomerenangereicherten Lithiosilanen von grundlegender Bedeutung:

1. Die enantiomerenangereicherte Vorstufe muss für Folgereaktionen präparativ einfach zugänglich sein.
2. Alle stereochemischen Transformationen während der Synthese müssen eindeutig zu verfolgen und analytisch zu belegen sein.

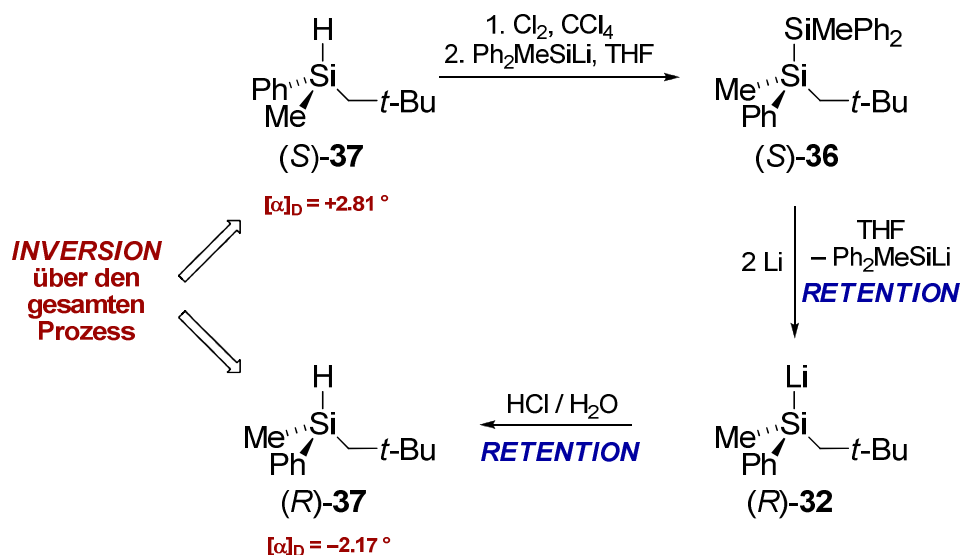
Der denkbar einfachste synthetische Zugang ausgehend von hoch enantiomerenangereicherten Chlorsilanen ist in der Regel nicht zu verwirklichen, da entweder die Bildung der jeweiligen Disilanzwischenstufe oder die Anwesenheit des bei der Reaktion gebildeten Lithiumchlorids zur Racemisierung und somit zum Verlust der Stereoinformation

führt.^[51,52] Erst 2005 gelang es der Gruppe von *M. Oestreich* das enantiomerenangereicherte Lithiosilan **34** ausgehend vom sterisch sehr anspruchsvollen Chlorsilan **35** erfolgreich zu synthetisieren (vgl. Schema 2.16).^[50] Jedoch konnte auch hier eine teilweise Racemisierung des Zielmoleküls nicht vollständig vermieden werden, wodurch im besten Fall nur ein Enantiomerenverhältnis von 74:26 erreicht wurde. Überdies erfolgte die Bestimmung der absoluten Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum über die Molekülstruktur des aus dem Lithiosilan nachträglich gebildeten Hydrids. Hierzu wurde die Annahme gemacht, dass alle Transformationen – speziell auch Si–Li zu Si–H – unter Retention der Konfiguration ablaufen, obgleich dies nicht eindeutig belegt ist.



Schema 2.16 Synthese eines enantiomerenangereicherten Lithiosilanes aus einem Chlorsilan.

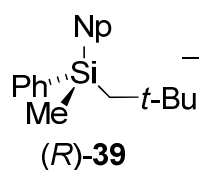
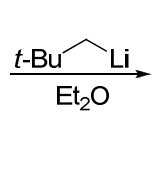
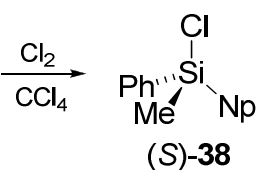
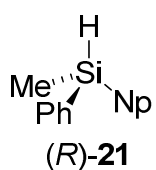
Der Bestimmung der absoluten Konfiguration bzw. der Enantiomerenreinheiten der von *Sommer et al.*, *Corriu et al.* und *Kawakami et al.* dargestellten Lithiosilane liegen ebenfalls einige Schwächen zugrunde. Dies soll exemplarisch an einem Beispiel kurz erläutert werden: *Sommer et al.* berichteten 1965 erstmals von der Synthese eines enantiomerenangereicherten Lithiosilan (**32**) durch Spaltung eines enantiomerenangereicherten Disilans [(*S*)-**36**] mit elementarem Lithium in THF (vgl. Schema 2.17).^[29] Die Bestimmung der absoluten Konfigurationen von beiden erfolgte indirekt über die Drehwerte der Eduktvorstufe bzw. dem Folgeprodukt (**37**) sowie der bekannten Konfiguration eines naphthylsubstituierten Ausgangssystems (vgl. Schema 2.18). Vom Silan **37** mit (*S*)-Konfiguration (Eduktvorstufe) zu seinem (*R*)-Enantiomer (Folgeprodukt) wurde eine Gesamtreaktionssequenz unter Inversion der absoluten Konfiguration beschrieben, wobei im Rückschluss dem enantiomerenangereicherten Lithiosilan (*R*)-Konfiguration zugewiesen wurde.



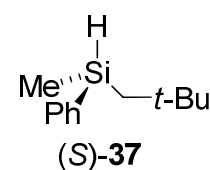
Schema 2.17 Reaktionssequenz zur ersten Synthese eines enantiomerenreinen Lithiosilans über selektive Si–Si Bindungsspaltung in einem Disilan.

Um zum Disilan (S)-36 zu gelangen, mussten – ausgehend vom naphthylsubstituierten Silan (R)-21 bekannter Konfiguration – sechs Syntheseschritte erfolgreich durchlaufen werden.^[53,54,55,56] Zur Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der einzelnen Syntheseschritte wurden Erkenntnisse von Reaktionen ähnlicher Verbindungen (wie Germanen) herangezogen, um dadurch die absolute Konfiguration der jeweiligen Zwischenstufen zuzuordnen. Als Vorstufe trat dabei auch das Chlorsilan (S)-38 auf, das im Anschluss mit Neopentyllithium umgesetzt wurde (vgl. Schema 2.18). Speziell an dieser Stelle kann ein signifikanter Verlust der Enantiomerenreinheit – verursacht von bei der Umsetzung gebildetem Lithiumchlorid – nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

bestimmte absolute Konfiguration



angenommene absolute Konfiguration

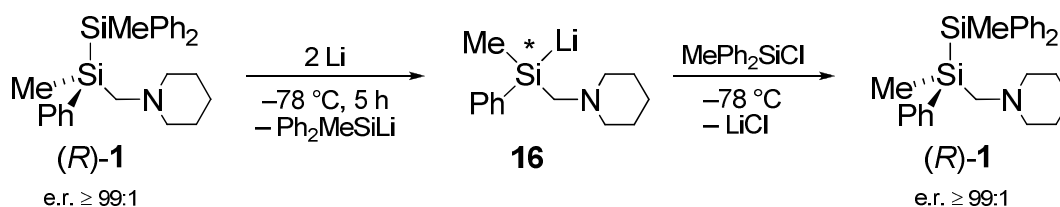


Schema 2.18 Synthese des in Schema 2.17 beschriebenen Eduktsilans (S)-37 über ein Chlorsilan.

Bei der abschließenden Abfangreaktion des Lithiosilans (R)-32 handelte es sich weiterhin laut *L. H. Sommer* um einen „elektrophilen Austausch ohne spezielle Merkmale“, weshalb dieser unter Erhalt der Konfiguration am Silicium verlaufen müsse. Obgleich die letzte Annahme zur Stereochemie bei Umsetzung von Lithiosilanen mit Chlorsilanen allgemein angenommen wird,^[18] so ist doch die Zuordnung der absoluten Konfigurationen über Vergleichsreaktionen äußerst kritisch zu bewerten, da nicht ohne weiteres die Eigenschaften und Reaktivitäten einer Verbindungsklasse auf eine andere

übertragen werden können. Schließlich dürften sich bei dem angenommenen Gesamtprozess von (*S*)-**37** nach (*R*)-**37** unter Inversion der Konfiguration die Drehwerte nicht im Betrag, sondern nur im Vorzeichen unterscheiden. Allerdings zeigt ein Vergleich der $[\alpha]_D$ -Werte einen Verlust der optischen Aktivität um 23 % und damit eine Verringerung der Enantiomerenreinheit (e.r. = 88.5 : 11.5 bezogen auf 100 % des Eduktes).

Auch die Arbeiten von *R. J. P. Corriu* und *Y. Kawakami* weisen einige Mängel hinsichtlich der absoluten Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum auf, doch zeigten sie zusammen mit denen von *L. H. Sommer*, dass es prinzipiell möglich sein sollte, enantiomerenreine Lithiosilane synthetisch zu erschließen. Der endgültige Beweis für die Existenz eines enantiomerenreinen Lithiosilans konnte 2002 im eigenen Arbeitskreis erbracht werden (vgl. Schema 2.19).^[30]



Schema 2.19 Synthese des ersten literaturbekannten, enantiomerenreinen Lithiosilans **16**.

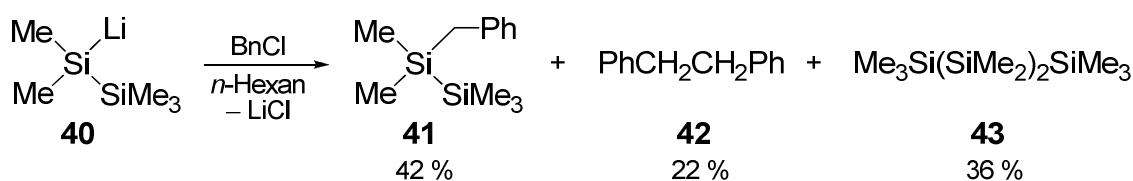
Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von $\geq 99:1$ des Lithiosilans **16** erfolgte hierbei durch die Integration der Resonanzsignale der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum des Eduktes und des Produktes im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure. Auf analoge Weise gelang es fünf Jahre später auch in der eigenen Diplomarbeit das enantiomerenreine, trimethylsilylsubstituierte Lithiosilan **29** für synthetische Anwendungen zu erschließen (vgl. Schema 2.14).^[8] Offen blieb jedoch in beiden Fällen die Antwort auf die Frage nach der absoluten Konfiguration der intermediär auftretenden Lithiosilane **16** und **29**, da die Gesamtreaktionssequenzen sowohl über doppelte Inversion als auch doppelte Retention verlaufen sein könnten. Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen können weiterhin nicht zu Rate gezogen werden, da es bislang nicht gelang ein enantiomerenreines, siliciumchirales Lithiosilan in kristalliner Form zu isolieren und mittels Röntgenstrukturanalyse hinsichtlich seiner absoluten Konfiguration zu untersuchen. Es sei jedoch auf die eigenen Arbeiten zu stereochemisch reinen Lithiosilanen mit chiralen, das Lithium koordinierenden Additiven hingewiesen.^[57]

2005 berichteten *Nanjo et al.* von der erfolgreichen Synthese und anschließender Kristallisation des ersten diastereomerenreinen Lithiosilans.^[58] Hierbei wurde (*t*-BuMePhSi)₂ mit elementarem Lithium in THF bei Raumtemperatur in Anwesenheit des chiralen Liganden (–)-Sparteine umgesetzt und das diastereomerenreine Lithiosilan *t*-

BuMePhSiLi(-)-Sparte in einer für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Form erhalten. Allerdings ist diese Arbeit sehr kritisch zu bewerten, da bspw. völlig auf Informationen bezüglich der relativen Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum des Eduktdisilans verzichtet wird. Auch erfolgte von den Autoren keine Angabe genauerer Ergebnisse oder Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristallröntgenstrukturanalyse. Sie berichteten lediglich, dass die erhaltenen Kristalle *R*-Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum besitzen. Dabei stellt sich gerade an dieser Stelle die zentrale Frage, ob nicht beide denkbaren Diastereomere im Rohprodukt vorhanden sind und nur ein diastereomerenreiner Kristall herausgesucht wurde. Entsprechende, notwendige Tieftemperatur-NMR Studien zur genaueren Bestimmung der Existenz von nur einem Diastereomer oder Pulveraufnahmen zur Bestimmung der Homogenität des kristallinen Materials existieren nicht.

2.3 Reaktivität und stereochemischer Verlauf von Abfangreaktionen hoch enantiomerenangereicherter Lithiosilane mit organischen Elektrophilen

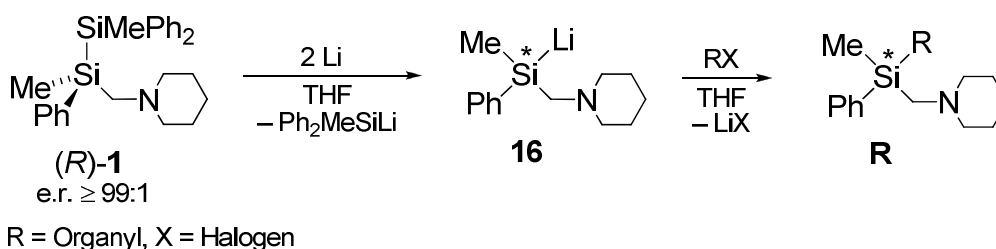
Obgleich ein detailliertes Wissen der Reaktivität von Lithiosilanen gegenüber Elektrophilen von entscheidender Bedeutung hinsichtlich ihres Einsatzes in der präparativen Chemie ist, ist auf diesem Gebiet bislang nur wenig erforscht. Vielfach hielten schlechte Ausbeuten bei Umsetzungen von Silyllithiumverbindungen, wie z.B. bei der Reaktion von PhMe₂SiLi oder Me₃SiSiMe₂Li mit Alkylhalogeniden, Arbeitsgruppen davon ab, die vorherrschenden Verhältnisse weiter zu untersuchen.^[34,59] Eine Umsetzung von Lithiopentamethyldisilan (**40**) mit Benzylchlorid lieferte so zwar bspw. das erwartete Produkt **41**, doch konnte dieses nur in einer sehr schlechten Ausbeute von 42 % erfolgreich isoliert werden. Zusätzlich wurden in großen Mengen Kopplungsprodukte durch C–C- (im Falle der Verbindung **42**) bzw. Si–Si-Bindungsknüpfungen (im Falle der Verbindung **43**) im Reaktionsgemisch identifiziert. Nähere experimentelle Details z.B. bezüglich Reaktionstemperatur oder der Reihenfolge der Zugabe der Edukte sind dabei nicht vorhanden (vgl. Schema 2.20).^[59]



Schema 2.20 Umsetzung von Lithiopentamethyldisilan (**40**) mit Benzylchlorid – Beispiel für die unselektive Reaktion zwischen Silyllithiumverbindungen und Halogenorganen.

Vor allem für das Verständnis des stereochemischen Verlaufs bei der Umsetzung enantiomerenreiner Lithiosilane mit Elektrophilen ist eine genaue Studie der gebildeten Produkte sowie deren Stereoinformation jedoch unabdingbar. Lange Zeit waren nur die Reaktionen der enantiomerenangereicherten Lithiosilane von *L. H. Sommer*, *R. J. P. Corriu* und *Y. Kawakami* mit H_2O bzw. $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ zu den entsprechenden Silanen (vgl. z.B. Schema 2.17) bzw. mit Chlorsilanen zu den entsprechenden Disilanen bekannt.^[29,40,51,52,60]

Erst vor einigen Jahren leistete *J. Hörnig* im eigenen Arbeitskreis einen entscheidenden Fortschritt zur Aufklärung der Reaktivität und des stereochemischen Verlaufs von Umsetzungen hoch enantiomerenangereicherter Lithiosilane mit Elektrophilen.^[61,62] Als zentrales Eduktsystem seiner Studien diente hierbei das diphenylmethylsilylsubstituierte Disilan (*R*)-**1**, welches in der bereits beschriebenen Art mit elementarem Lithium an der Si–Si-Bindung gespalten wurde um anschließend das entstandene, enantiomerenreine Lithiosilan **16** mit organischen Elektrophilen abzufangen (vgl. Schema 2.21).



Schema 2.21 Umsetzung des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit organischen Elektrophilen.

Tab. 2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Abfangreaktionen der enantiomerenreinen Silyllithiumverbindung **16** mit ausgewählten Elektrophilen nach *J. Hörnig*, 2004.^[61]

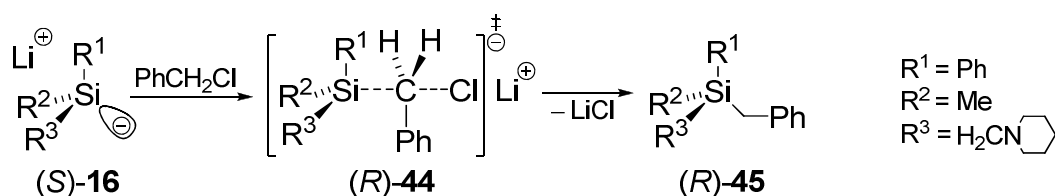
Abfangreagenz	Ausbeute	e.r.-Wert	Einteilung der Produkte
Benzylchlorid	94 %	94:6	hohe Ausbeuten und hohe Enantiomerenverhältnisse
Benzylbromid	92 %	5:95	
<i>n</i> -Butylchlorid	98 %	97:3	
Ethylbromid	56 %	44:56	niedrige Ausbeuten und niedrige Enantiomerenverhältnisse
Ethyljodid	30 %	35:65	
<i>n</i> -Butyljodid	69 %	46:54	
Cyclopentylbromid	40 %	34:66	
Cyclohexylchlorid	37 %	75:25	
Cyclohexylbromid	41 %	37:63	hohe Ausbeuten und niedrige Enantiomerenverhältnisse
<i>n</i> -Butylbromid	84 %	34:66	
Cyclopentylchlorid	85 %	75:25	
Allylchlorid	94 %	74:26	
Allylbromid	92 %	28:72	
Allyljodid	82 %	31:69	

Durch Variation des verwendeten Organyls sowie der Halogenide konnten so für die Umsetzung von enantiomerenreinen Lithiosilanen mit Elektrophilen erste Aussagen

über Reaktivität, Produktverteilung und Stereoselektivität getroffen und Trends festgehalten werden (vgl. Tab. 2.1). Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse dieser Umsetzungen wurden in Worten wie folgt zusammengefasst:

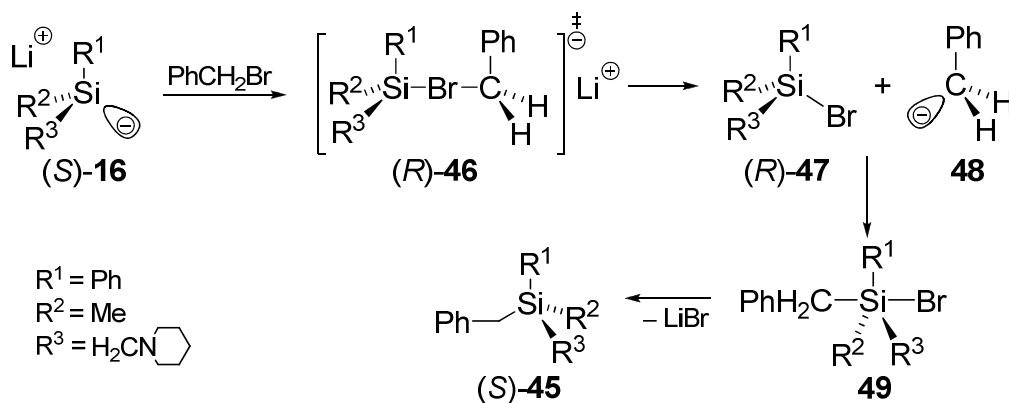
- Die Umsetzungen der Chloralkane ergaben im Vergleich zu den Brom- und Iodalkanen stets die entgegengesetzte Konfiguration am stereogenen Silicium was auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zurückgeführt werden kann.
- Die guten Ausbeuten sowie hohen Enantiomerenverhältnisse im Fall von Benzylchlorid, Benzylbromid und *n*-Butylchlorid können aufgrund sehr selektiv ablaufender Reaktionen mit einem **S_N2-Mechanismus (Chloride)** bzw. schnellem **Halogen-Lithium-Austausch (Bromid)** verstanden werden.
- Die schlechteren Enantiomerenverhältnisse bei den übrigen Alkylchloriden sind ein Ergebnis von zur S_N2-Reaktion konkurrierenden Radikalreaktionen.
- Bei den Alkyl**bromiden** und **-iodiden** wurde eine Konkurrenz zwischen radikalischen Mechanismen, einem Lithium-Halogen-Austausch sowie einem S_N2-Mechanismus als Ursache der insgesamt schlechten Ergebnisse angenommen, doch nicht vollständig aufgeklärt; die schlechten Ausbeuten dürften dabei zumeist auf weitere Kopplungsprodukte zurückzuführen sein.

Unterstützende quantenchemische Berechnungen an Modellsystemen untermauerten schließlich die vorgeschlagenen, unterschiedlichen Mechanismen im Falle der Umsetzung des Lithiosilans mit Benzylchlorid und Benzylbromid als maßgebliche Ursache der hohen Enantiodivergenz der beiden Reaktionen. Dabei wurden jeweils die stationären Punkte eines S_N2-Mechanismus (= direkte Substitution) sowie einer Substitution über einen in einem Halogen-Lithium-Austausch resultierenden at-Komplex mit THF als Solvens energieoptimiert. Im Falle von Benzylchlorid lag der Übergangszustand für einen Chlor-Lithium-Austausch um 13 kJ·mol⁻¹ höher als der alternative Reaktionsweg über eine direkte Substitution des Halogenids, so dass die Abfangreaktion mit der Chlorverbindung entsprechend Schema 2.22 verlaufen sollte.



Schema 2.22 Dominierender S_N2-Mechanismus bei der Umsetzung des Lithiosilans **16** mit Benzylchlorid als Ursache für die hohe Stereoselektivität (Retention) bei der Reaktion.

Für Benzylbromid hingegen kehren sich die energetischen Verhältnisse um. Der Brom-Lithium-Austausch ist hier um 10 kJ·mol⁻¹ energetisch gegenüber der direkten Substitution begünstigt, was einen Mechanismus entsprechend Schema 2.23 nahe legt.



Schema 2.23 Dominierender Mechanismus über einen *at-Komplex* bei der Umsetzung des Lithiosilans **16** mit Benzylbromid als Ursache für die hohe Stereoselektivität (Inversion) bei der Reaktion.

Dennoch sind dies bislang die einzigen genaueren Studien zur Reaktivität und Stereoselektivität bei der Reaktion von enantiomerenreinen Lithiosilanen mit Halogenorganen und geben nur einen kleinen Einblick in die ablaufenden Prozesse. Aufgrund der angesprochenen hohen Relevanz zum Verständnis des Einsatzes von Lithiosilanen in der präparativen Chemie sind in der Zukunft somit weitere, detaillierte Untersuchungen dringend erforderlich.

2.4 Siliciumchirale Silane in der aktuellen Forschung

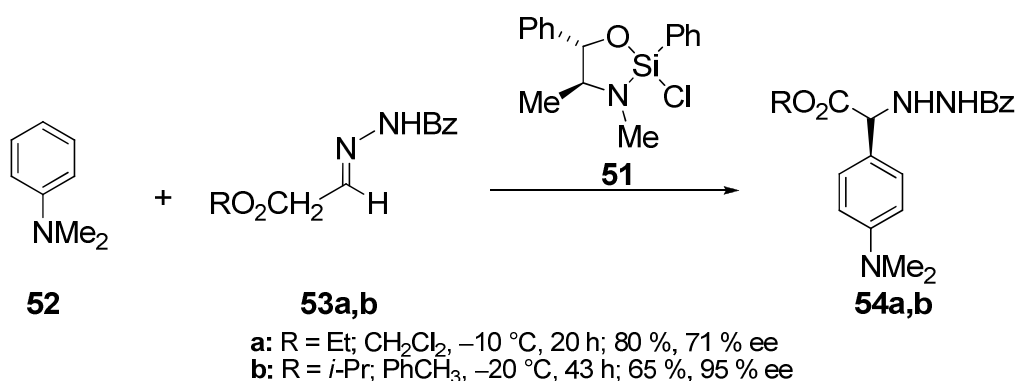
Enantiomerenangereicherte und -reine Lithiosilane bieten zahlreiche Variationen zu siliciumchiralen Verbindungen, welche v.a. in den letzten Jahren zunehmend Verwendung in der präparativen Chemie finden. In den folgenden Kapiteln wird daher genauer auf ihr Anwendungspotential sowie weiteren Darstellungsmethoden eingegangen.

2.4.1 Moderne Anwendungsbereiche siliciumchiraler Silane

Seit einigen Jahren besteht vermehrtes Interesse an der Synthese chiraler, siliciumhaltiger Systeme vor allem auch aufgrund ihres gesteigerten Einsatzes als Hilfsreagenzien in der stereoselektiven Synthese.^[63] Besonders siliciumchirale Verbindungen stehen hierbei im Zentrum der Forschung, da sie sehr große Selektivitäten in einer Vielzahl von verschiedensten Reaktionen aufzeigen. Zu den wichtigsten Anwendungsbereichen zählen hierbei der „Silicium-auf-Element“ (meist Silicium oder Kohlenstoff) Chiralitätstransfer,^[47,64,65] Mannich Reaktionen,^[66] Cycloadditionen,^[67] Friedel-Crafts-Alkylierungen,^[68] Aldolreaktionen^[69] oder auch die kinetischen Racematspaltung chiraler, sekundärer Alkohole.^[70] Allein durch diese kurze Aufzählung wird schnell die Bedeu-

tung und der vielseitige Einsatz chiraler Silane in der präparativen Chemie deutlich. So soll im Folgenden aufgrund der großen Zahl unterschiedlicher Reaktionen exemplarisch kurz auf einige aktuelle Beispiele eingegangen werden. Dabei ist es aufgrund der einfachen Darstellung in Einstufenreaktionen durch Umsetzung entsprechender Trichlorsilane mit Elektrophilen [wie z.B. (*S,S* oder *R,R*) Pseudoephedrin (**50**)] leicht verständlich, warum sich die bisherige Forschung überwiegend mit cyclischen, chiralen Silanen beschäftigt.

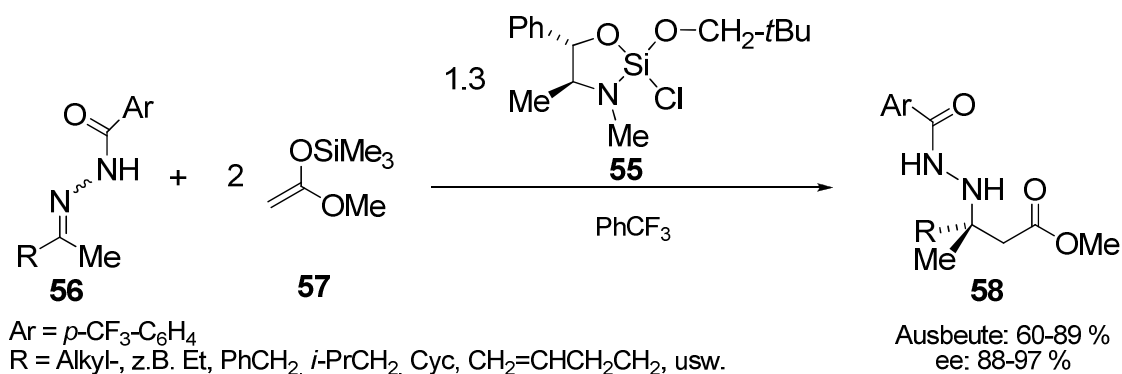
Shirakawa et al. gelang es 2005 unter Verwendung des phenylsubstituierten, cyclischen Chlorsilans **51** Friedel-Crafts-Alkylierungen mit Benzoylhydrazonen durchzuführen.^[68] Bei dieser Reaktion konnten in recht guten Ausbeuten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 95 % erreicht werden. Der Grundgedanke ist das gezeigte Silan als Lewis-Säure in der Reaktion einzusetzen und über die vorhandene, geringe Ringspannung die Acidität zu verstärken. Dabei ist die Reaktion nicht nur auf die in Schema 2.24 gezeigte Reaktion mit *N,N*-Dimethylanilin (**52**) beschränkt, sondern konnte von den Autoren unter Verwendung des gezeigten Chlorsilans auch auf eine Vielzahl anderer aktivierter, aminosubstituierter Aromaten mit ee-Werten zwischen 88 und 96 % ausgeweitet werden.^[68] Als zentralen Zwischenstufe beschrieben die Autoren einen aus den Reaktanden gebildeten Komplex mit penta-kordiniertem Siliciumatom. In diesem Intermediat ermöglicht der sterisch anspruchsvolle Phenylring den Angriff des Benzoylhydrazons bevorzugt nur von einer der beiden Seiten und führt so zu den genannten Enantiomerenüberschüssen.



Schema 2.24 Enantioselective Friedel-Crafts-Alkylierung mit Benzoylhydrazonen unter Verwendung cyclischer Chlorsilane.

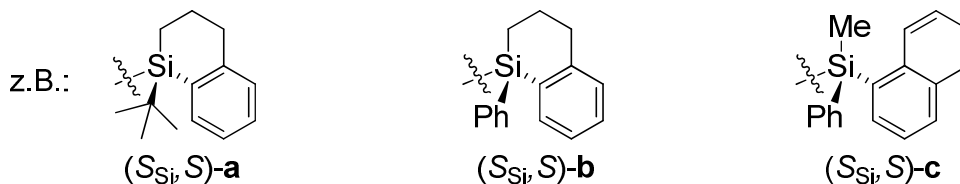
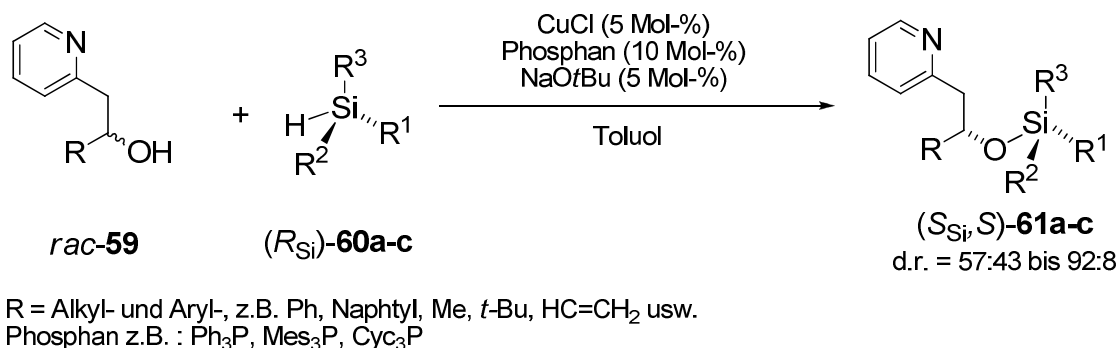
Erst kürzlich berichteten *Notte et al.* von der Verwendung des selben cyclischen Silans in enantioselectiven Mannich Reaktionen von aliphatischen, Keton-abgeleiteten Hydrazonen.^[66] Dabei stellte sich heraus, dass die Addition von Silyl-Keten-Acetalen (SKA) an die Hydrazone zwar in guten Ausbeuten möglich ist, doch nur geringe Enantioselectivitäten liefert (im Bereich um 38 % ee). Durch eine Modifikation des eingesetzten Chlorsilans gelang es in jedoch, den Enantiomerenüberschuss auf Werte zwischen 88

und 97 % zu verbessern (vgl. Schema 2.25). Ihre Idee bestand darin, durch Ersetzen des Phenylsubstituenten durch sterisch flexiblere und zugleich deutlich elektroneγαtere Alkoxygruppen die Lewis-Acidität des verwendeten Silans (**55**) zu erhöhen.



Schema 2.25 Enantioselektive Mannich Reaktion: Addition von Silyl-Keten-Acetalen an aliphatische, Keton-abgeleitete Hydrazone.

Wie schon bei der zuvor gezeigten Friedel-Crafts-Alkylierung wird auch hier im entscheidenden Reaktionsschritt von einem aus den Reaktanden gebildeten Komplex mit penta-koordiniertem Siliciumatom ausgegangen. Die sterischen Verhältnisse dirigieren wieder die Stereochemie der Reaktion.



Schema 2.26 Kinetische Racematspaltung chiraler, sekundärer Alkohole mit siliciumchiralen, cyclischen Silanen.

Als letztes aktuelles Anwendungsbeispiel siliciumchiraler Silane in der präparativen Chemie sei ihr Einsatz als chirales Hilfsreagenz für Kupfer-katalysierte, kinetische Racematspaltungen genannt.^[70] Der Arbeitsgruppe um Oestreich gelang es durch die Reaktion chiraler, cyclischer Silane mit funktionalisierten, sekundären Alkoholen unter Verwendung katalytischer Mengen Kupfer(I)chlorid ein Diastereomerenverhältnis im

primären Produkt von bis zu 92:8 zu erreichen (vgl. Schema 2.26). Die besten d.r.-Werte wurden mit dem sterisch anspruchvollsten System [(S_{Si},S)-60a] erreicht.

Durch die anschließende Reaktion der primär gebildeten diastereomeren Verbindungen mit Dibutylaluminiumhydrid gelang es der Arbeitsgruppe schließlich, die gewünschten sekundären Alkohole in den jeweiligen – den Diastereomerenverhältnissen entsprechenden – Enantiomerenverhältnissen wieder freizusetzen. Hervorzuheben ist dabei auch die Tatsache, dass die eingesetzten, chiralen Silane unter vollem Erhalt der Stereoinformation wieder zurück gewonnen werden konnten.

2.4.2 Synthetische Zugänge zu siliciumchiralen Silanen

Obgleich der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von siliciumchiralen Silanen wird dieses Forschungsgebiet erst seit kurzem intensiver untersucht. Dies lässt sich sehr leicht verstehen, sind doch die Methoden zur Darstellung chiraler Silane extrem limitiert. Grundsätzlich gibt es zur Synthese dieser Verbindungsklasse drei Möglichkeiten (vgl. Abb. 2.2):

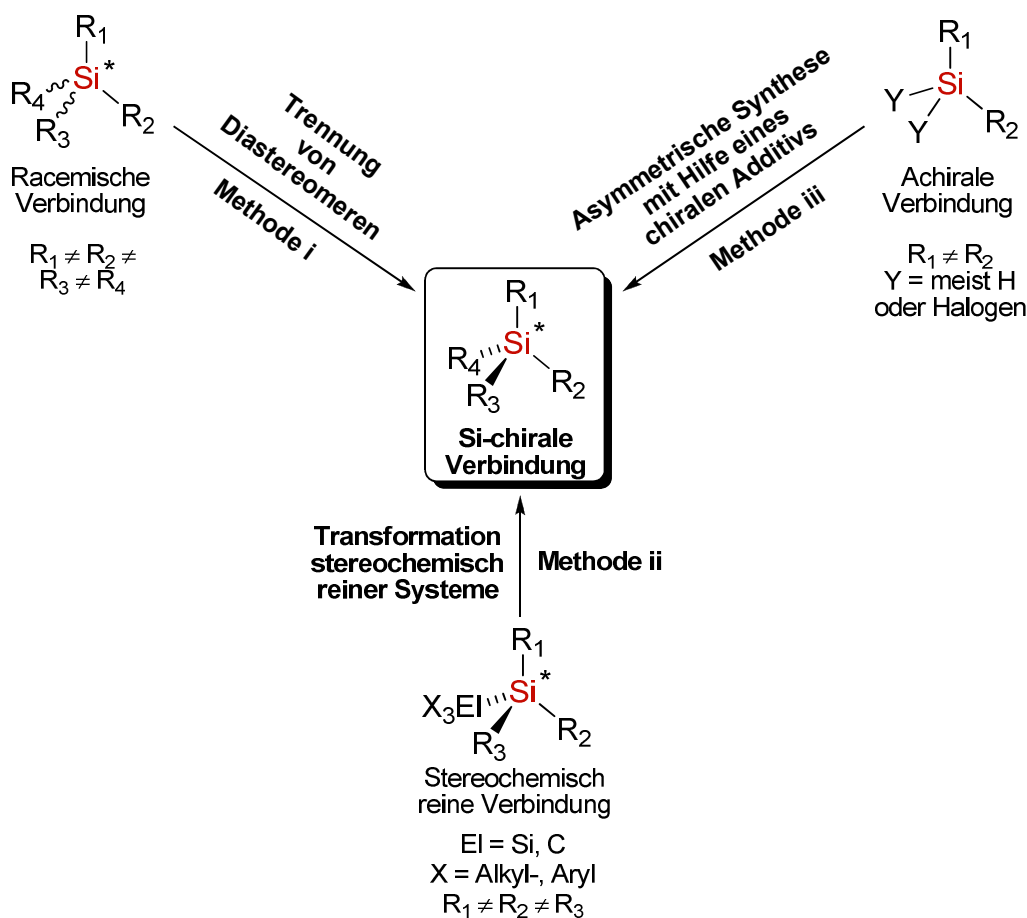
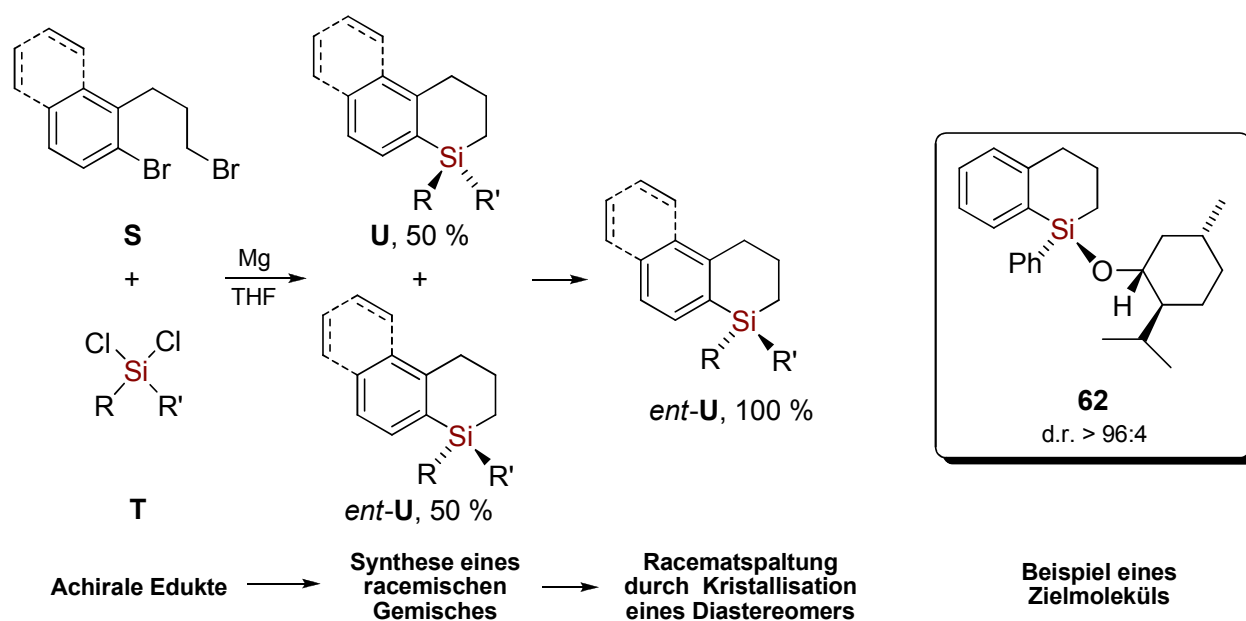


Abb. 2.2 Prinzipielle Methoden zur Synthese stereochemisch reiner, siliciumchiraler Silane.

i) Trennung von Diastereomeren

Die erste und bislang wichtigste Methode ist die Trennung verschiedener Stereoisomere über Diastereomere^[71] mit Hilfe der allgemein bekannten Methoden, v.a. Chromatographie und Kristallisation. Hierbei kennt man einerseits Verbindungen die bereits zwei oder mehr Stereozentren (Diastereomere) besitzen und somit keinen zusätzlichen Reaktionsschritt zur Trennung mehr benötigen. Andererseits kann man Verbindungen mit nur einem Stereozentrum (Enantiomere) durch gezielte Funktionalisierung in Diastereomere überführen und dadurch schließlich aufgrund unterschiedlicher Eigenschaften wieder trennen. Als Beispiel hierfür sei die in Kap. 2.1 und Kap. 2.2 beschriebene und während der eigenen Diplomarbeit verwendete Racematspaltung des (Piperidinomethyl)substituierten Disilans **1** mit Mandelsäure genannt. Dennoch sind nur sehr wenige Systeme mit solch ausreichend gutem Kristallisationsverhalten bis heute bekannt, was diese im Prinzip sehr gute Methode in ihrer Anwendbarkeit stark einschränkt. Zum besseren Verständnis der geschilderten Vorgänge soll an dieser Stelle kurz ein im Jahr 2003 vorgestellter Syntheseweg von achiralen Eduktverbindungen bis hin zum hoch stereochemisch angereicherten Silan allgemein vorgestellt werden (vgl. Schema 2.27).^[72]



Schema 2.27 Beispiel für Synthese und Racematspaltung als Weg zu hoch stereochemisch angereicherten Silanen; bspw: R = Me, Ph, α -Naphthyl, R' = H, Ph, Bn, (-)-Menthyl-oxo usw.

Ein Vorteil der gezeigten Reaktion ist, dass sich Reste des Silans vielfach variieren lassen und so die Möglichkeit zur Synthese verschiedenst funktionalisierter Moleküle bieten. Aufgrund der Methode erfolgte die Bildung des Silans in racemischer Form. Anschließend gelang es durch Kristallisation mit Menthol eines der beiden Diastereomere in hoch angereicherter Form zu isolieren.

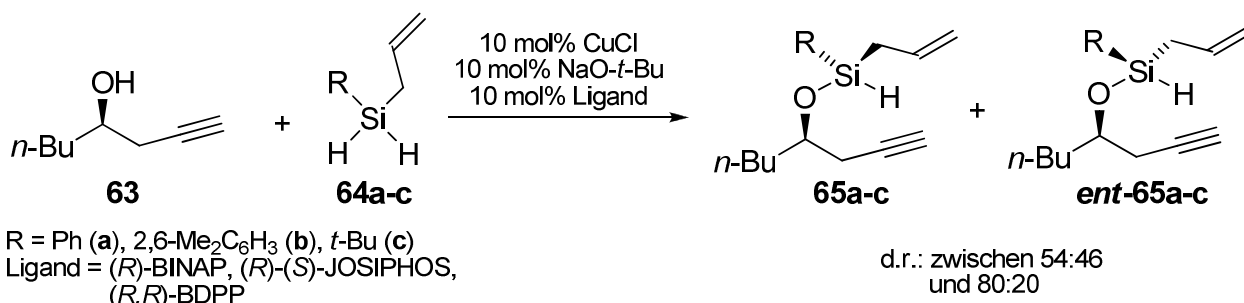
ii) Transformation stereochemisch reiner Silane

Die zweite Möglichkeit zur Synthese siliciumchiraler Silane ist die Transformation stereochemisch reiner Verbindungen zu neuen Systemen mit Stereoinformation. Vor allem die selbst angewendete, selektive Spaltung von Si–Si- und Si–C-Bindungen mit elementarem Lithium unter Ausbildung enantiomerenreiner Lithiosilane erwies sich als geeignet. Durch anschließende Abfangreaktion der lithiierten Spezies mit entsprechenden Elektrophilen wie Chlorsilanen (vgl. Kap. 2.1 und Kap. 2.2) können hoch enantiomerenangereicherte und enantiomerenreine Folgeprodukte synthetisch erschlossen werden. Dabei sei allerdings angemerkt, dass die beteiligten Lithiosilane trotz ihrer deutlich erhöhten konfigurativen Stabilität im Vergleich zu den homologen Lithiumorganen nur bei Temperaturen von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und niedriger für stereoselektive Transformationen geeignet sind, da es bei höheren Temperaturen zur Racemisierung kommt.

Als biologische Variante dieser Methode soll die Biotransformation von Silanen mit Hilfe von Mikroorganismen genannt sein, welche selektive Umsetzungen von Substraten oder auch nur eines Isomeres in einem racemischen Gemisch ermöglichen.^[73] Die hierzu bislang untersuchten Reaktionen umfassen v.a. Reduktions- oder Hydrolysereaktionen, die jedoch meist nur die Variation einer bereits Si-chiralen Verbindung herbeiführen.

iii) Asymmetrische Synthese mit Hilfe eines chiralen Additivs

Als dritter synthetischer Zugang zu stereochemisch angereicherten Silanen ist die Verwendung von chiralen Hilfsreagenzien wie (*R*)-BINAP oder (*R*)-(*S*)-JOSIPHOS in der asymmetrischen Synthese zu nennen. 2003 wurde bspw. von der katalytischen, asymmetrischen Silan-Alkoholyse berichtet, in welcher die Reaktion des chiralen Alkohols **63** mit einem (achiralen) Silan (**64a-c**) unter Einwirkung von Kupfer(I)chlorid und der Anwesenheit eines chiralen Hilfsreagenzes (z.B. BINAP) zu Diastereomerenwerten im erhaltenen Produkt zwischen 54:46 und 80:20 führte (vgl. Schema 2.28).^[74]



Schema 2.28 Katalytische, asymmetrische Silan-Alkoholyse als Zugang zu chiralen Silanen.

Erst vor wenigen Monaten berichteten *Igawa et al.* von der enantioselektiven Synthese von stereochemisch angereicherten Silanolen durch die Reaktion von Dialkoxysilanen mit Lithiumorganen (z.B. *n*-BuLi oder *t*-BuLi) in Gegenwart eines diastereomeren-

reinen Bisoxazolins. In Abhängigkeit der Substituenten im Eduktdialkoxysilan können die Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten und z.T. akzeptablen ee-Werten zwischen 21 und 84 % erhalten werden.

Jedoch ist die Methode der asymmetrischen Synthese bislang am wenigsten erforscht: in beiden genannten Beispielen gelingt die Darstellung der Produkte nur in angereicherter Form (Bsp. 1: d.r. bis zu 80:20; Bsp. 2: ee bis zu 84 %) und benötigt somit noch detaillierte Studien um die in der präparativen Chemie vielfach geforderten, deutlich höheren Stereoreinheiten zu erreichen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass siliciumchirale Silane zwar in der präparativen Chemie zunehmend gefordert sind, bis heute aber nur eine kleine Zahl geeigneter synthetischer Zugänge existiert. Im direkten Zusammenhang damit steht auch, dass ihr Potential bislang nur sehr wenig und oftmals nur an einigen Modellreaktionen erforscht ist. Die Entwicklung neuer, sowie die Optimierungen der bereits bestehenden Methoden zur Synthese enantiomerenangereicherter und -reiner Silane stellt somit eine der größten Herausforderungen an die zukünftige Forschung dar.

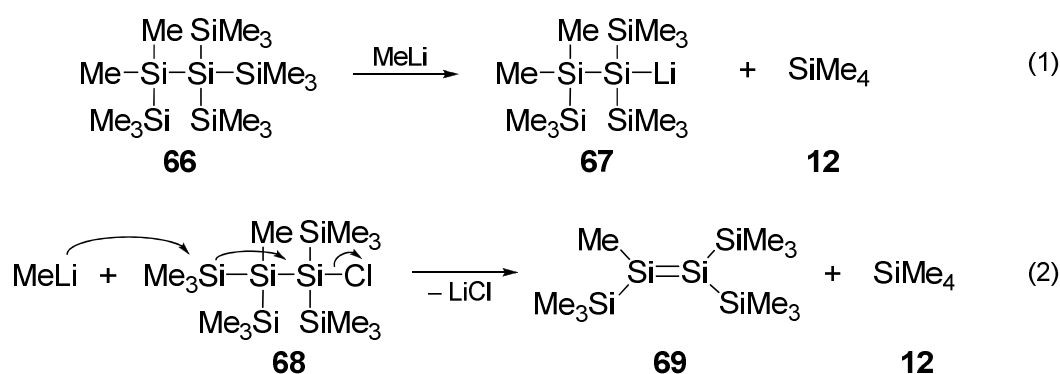
2.5 Selektive α -Lithiierung von Silanen

2.5.1 Allgemeine Grundlagen zur α -Deprotonierung

In vielen Bereichen der modernen präparativen Chemie zählt die direkte Lithiierung CH-acider Gruppen mit Lithiumorganyle zu den wichtigsten Methoden der gezielten Funktionalisierung der Eduktsysteme. Ihre Anwendungen reichen hierbei von einfachen Deprotonierungen und direkten *ortho*-Lithierungen bis hin zu hoch selektiven asymmetrischen Deprotonierungsreaktionen. Zu den bekanntesten Beispielen zählt zweifelsohne die in allen gängigen Lehrbüchern zu findende Deprotonierung von Benzol durch *n*-BuLi und TMEDA, bzw. mit gesteigerter Reaktivität durch eine Mischung aus *n*-BuLi und KO*t*-Bu. Daneben haben v.a. auch *ortho*-Lithierungen aufgrund ihrer hohen Regio-selektivitäten eine zentrale Rolle in der organischen Chemie erlangt.

Das entscheidende Kriterium zur Verwirklichung dieser Deprotonierungsreaktionen ist das Ausmaß der CH-Acidität der zu deprotonierenden Verbindungen. Aufgrund dessen, ist es i.d.R. auch nicht möglich, direkte Deprotonierungen von Methylgruppen an Heteroelementen durchzuführen. Bekanntes Beispiel für diese Einschränkung sind die in vielen Bereichen der Chemie verwendeten Amine, welche sich – mit wenigen aktuellen Ausnahmen^[75] – meist nur über Umwege, wie bspw. durch die Erzeugung von deprotonierbaren Aminoboranen (Lewis-Säure Aktivierung), an ihren Methylgruppen funktionalisieren lassen.^[76] Dieselbe Problematik der zu geringen Reaktivität trifft auch

auf die für diese Arbeit wichtigen alkylsubstituierten Silane zu: generell lassen sich Methylgruppen an rein alkyl- und arylsubstituierten Silanen mit lithiumorganischen Verbindungen nicht deprotonieren. Ein Beispiel für diese nicht zu verwirklichenden Deprotonierungen der Methylgruppen an Oligosilanen wurde bereits weiter oben in Schema 2.5 gezeigt. Im folgenden Schema 2.29 sind zwei weitere Beispiele aus der Arbeitsgruppe um *Apeloig* zu diesem Sachverhalt aufgeführt.^[27b]



Schema 2.29 Reaktion zweier Oligosilane mit Methyllithium: Undeprotonierbarkeit der Methylgruppen.

Eine Möglichkeit die direkte Deprotonierung dennoch zu realisieren basiert auf Klumpp's Idee der Sauerstoff und Stickstoff unterstützten Lithierung.^[14] Der Grundgedanke ist hierbei, dass eine Vorkoordination des Lithiumorganyls durch Sauerstoff- bzw. Stickstoffhenkel die für die Reaktion relevanten, reaktiven Gruppen (Lithiumorganyl und zu deprotonierende Alkylgruppe) in räumliche Nähe bringt (sog. „*Complex-Induced Proximity Effect*“, *CIPE*).^[77] Dies führt zu einer deutlich erniedrigten Reaktionsbarriere und ermöglicht dadurch die ansonsten nicht zu verwirklichende Deprotonierung. Diese Methode der sog. „*side-arm complexation*“ wurde im Vorfeld neben der Arbeitsgruppe um *Chan*^[78] auch im eigenen Arbeitskreis^[79] zur selektiven Lithierung (aminomethyl)-substituierter Silane verwendet. Ein einfaches Beispiel zur selektiven Synthese solcher α -lithierten Systeme ist in Abb. 2.3 gezeigt.^[79c] Hierbei kristallisierte das durch die Reaktion von Diphenylmethyl(piperidinomethyl)silan (**27**) mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium gebildete Lithiumorganyl **70** in Form einer dimeren Verbindung mit dem für diese Klasse bekannten, zentralen Li–C–Li–C-Ring. Auffällig ist in dieser Struktur die Koordination des (Piperidinomethyl)henkels an die Lithiumatome, was zur Stabilisierung der gesamten Struktur führt und im Einklang mit dem gerade angesprochenen *CIPE* steht.

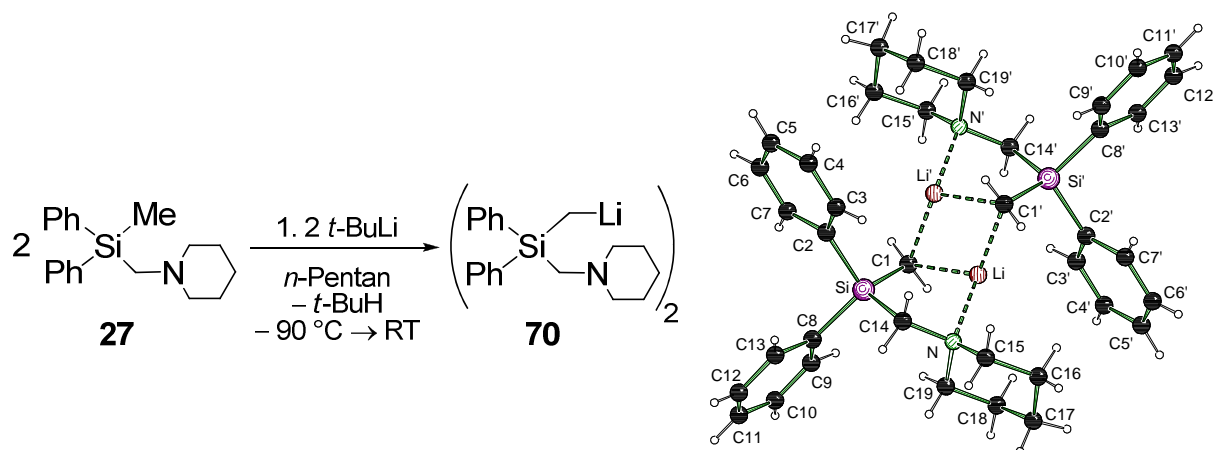
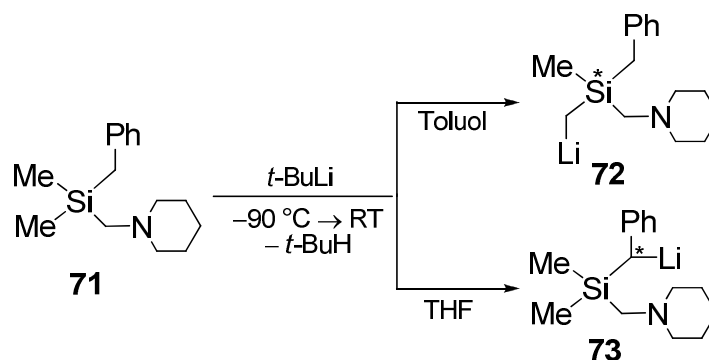


Abb. 2.3 Synthese eines α -lithiierten Silans durch Reaktion mit *t*-BuLi (links), sowie dessen Molekülstruktur im Kristall (rechts).

Wie aus Abb. 2.3 leicht zu erkennen ist, steht im gezeigten System nur eine CH-acide Methylgruppe für die Reaktion mit *t*-BuLi zur Verfügung. Sind hingegen mehrere, nicht äquivalente CH-acide Stellen im Molekül vorhanden, so kommt es zur Bildung von Produktgemischen. Arbeiten im eigenen Arbeitskreis haben gezeigt, dass auch die Wahl des für die Reaktion verwendeten Lösungsmittels entscheidenden Einfluss auf die erhaltenen Produkte hat. So gelang es im benzylsubstituierten Silan **71** nur durch den Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu THF anstatt der Methylgruppe selektiv die benachbarte benzylische Einheit in α -Stellung zu Deprotonieren (vgl. Schema 2.30).



Schema 2.30 α -Lithiierung von Benzyl dimethyl(piperidinomethyl)silan (**71**) mit *t*-BuLi.

Obgleich beide Beispiele – neben anderen – das Potential dieser Reaktion eindrucksvoll aufzeigen, wurde sie bislang nur auf einfache Silane angewendet. So liegen noch keine Ergebnisse hinsichtlich der Reaktivität von (aminomethyl)-substituierten Oligosilanen gegenüber lithiumorganischen Reagenzien vor.

2.5.2 Synthese stereochemisch reiner, α -lithierter Silane und deren Folgereaktionen

Eines der Hauptprobleme bei der Synthese stereogener, lithierter Kohlenstoffzentren ist deren – im Vergleich zu Lithiosilanen – geringere konfigurative Stabilität. So verliert das metallierte Zentrum bereits bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) durch Enantiomerisierungsprozesse i.d.R. seine Stereoinformation. Dennoch gibt es synthetische Möglichkeiten zur Erhöhung der Inversionsbarriere von lithiierten Kohlenstoffzentren. Im Folgenden soll zuerst kurz auf diese eingegangen werden, bevor das synthetische Potential einer dieser Methoden zur Synthese stereochemisch reiner, lithierter Kohlenstoffsysteme [die Einführung von (Aminomethyl)henkeln] genauer beschrieben wird.

a) Methoden zur Stabilisierung der konfigurativen Stabilität lithierter Kohlenstoffzentren

Im Allgemeinen sind aufgrund der geringen konfigurativen Stabilität eines lithiierten Kohlenstoffzentrums keine stereoselektiven Synthesen mit hohen Enantiomeren- bzw. Diastereomerenverhältnissen möglich, da es über ein sp^2 -hybridisiertes Intermediat (**X**) selbst bei tiefen Temperaturen leicht zur Racemisierung kommt (Abb. 2.4).

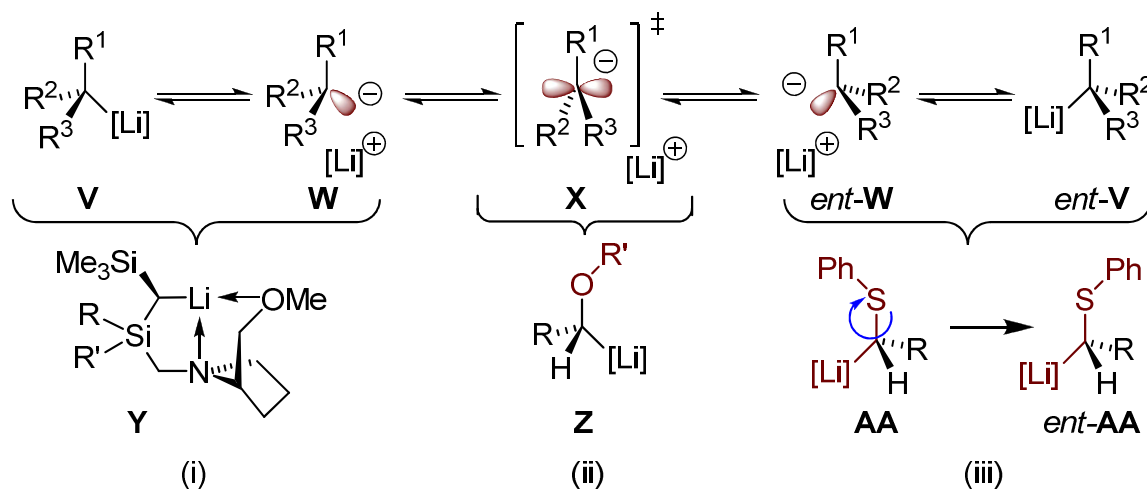


Abb. 2.4 Racemierungsprozess von Alkylolithiumverbindungen über ein planares, sp^2 -hybridisiertes Intermediat (obere Reihe) und Möglichkeiten zur Erhöhung der konfigurativen Stabilität (untere Reihe).

Die erste Methode zur Erhöhung der konfigurativen Stabilität lithierter Kohlenstoffzentren besteht in der Einführung eines koordinierenden Substituenten wie bspw. einer (Aminomethyl)einheit [vgl. (i) in Abb. 2.4]. Dies erhöht durch die dabei vorliegende *side-arm complexation* die Inversionsbarriere des carbanionischen Systems auf einen Wert von $100\text{--}120\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und verhindert somit die Racemisierung. Weiterhin lässt sich durch die Einführung von elektronegativen Substituenten in α -Stellung zum lithiierten Kohlenstoffzentrum der Inversionsprozess erschweren [vgl. (ii) in Abb. 2.4].^[80] Nach der

Regel von Bent^[81] führt diese Substitution zu einem größeren p -Charakter in den Bindungen was eine Verkleinerung der Winkel um das lithiierte Kohlenstoffzentrum und somit eine Vergrößerung der Inversionsbarriere mit sich bringt ($\approx 35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Eine dritte Variante basiert auf der von *Hoffmann et al.* gezeigten Substitution von Organoschwefel-Gruppen in α -Position zur negativen Ladung [vgl. (iii) in Abb. 2.4].^[82] Dies erfordert – zusätzlich zum Inversionsprozess – eine Rotation um die C–S Bindung (geschwindigkeitsbestimmender Schritt des Gesamtprozesses), damit eine Stabilisierung der negativen Partialladung am carbanionischen Zentrum durch negative Hyperkonjugation erhalten bleibt ($\approx 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Vergleicht man die gezeigten Werte für die Inversionsbarrieren, so erkennt man, dass insgesamt die *side-arm complexation* aufgrund der höchsten Inversionsbarriere die Methode der Wahl zur Synthese stereochemisch reiner Lithiumorganyle darstellt. Dies gilt natürlich insbesondere für diastereomerenreine, α -lithiierte Silane, bei denen der Henkel die Deprotonierung in α -Stellung zum Silicium erst ermöglicht.

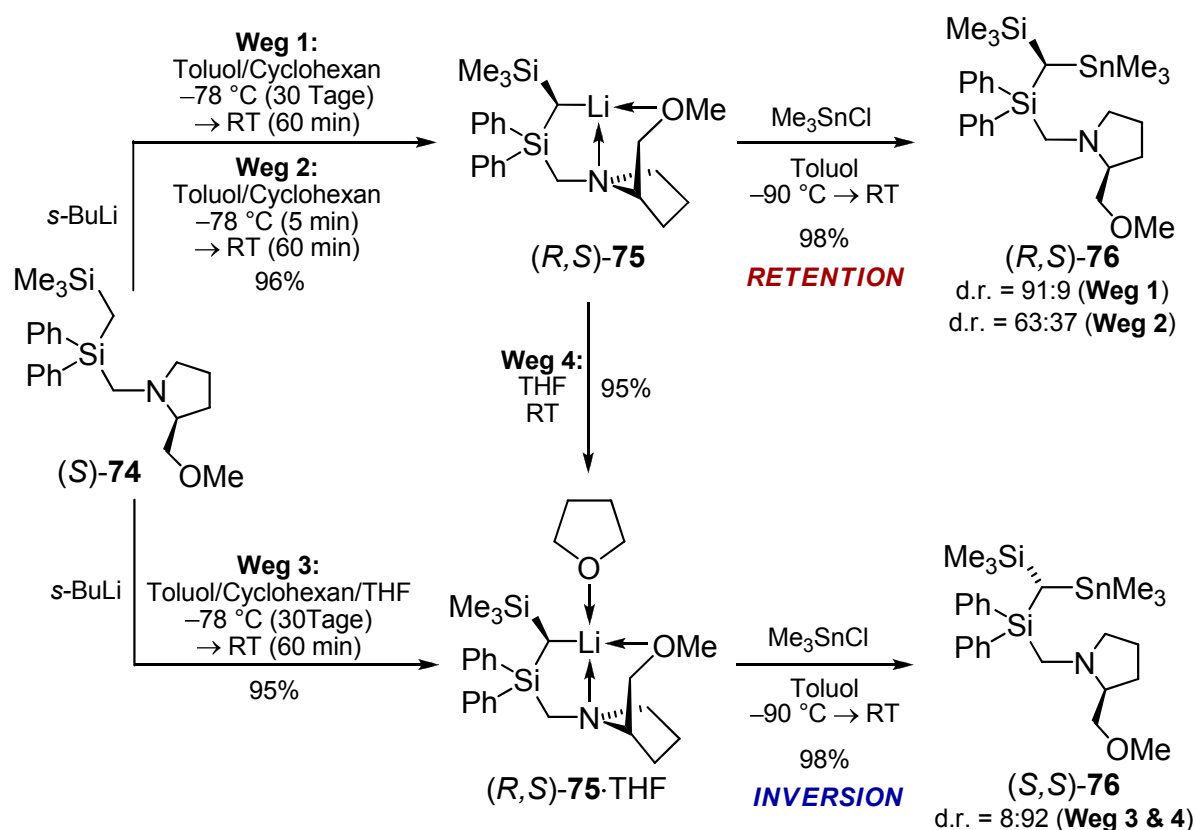
b) Bedeutung der α -lithiierten (Aminomethyl)silane für die aktuelle Forschung

Von großem Wert für die aktuelle Forschung und den Einsatz in der präparativen Chemie ist die selektive α -Lithiierung der Methylgruppen von Silanen aufgrund ihrer Eignung für die stereoselektive Deprotonierung diastereotoper Alkylgruppen. Vor allem die Verwendung von Systemen mit chiralen Henkeln, wie bspw. (2*S*)-Methoxypyrrolidin (SMP), fand so in den letzten Jahren große Anwendung.^[79]

Neben der bereits für achirale Systeme gezeigten Ermöglichung der Deprotonierung der Methylgruppen und der deutlichen Erhöhung der konfigurativen Stabilität liegt ein weiterer entscheidender Vorteil von (aminomethyl)substituierten Silanen allgemein in ihren relativ guten Kristallisationseigenschaften begründet. Seit vielen Jahren werden die Umsetzungen von stereochemisch reinen Lithiumorganylen mit Elektrophilen (v.a. Halogeniden der 14. Hauptgruppe und Carbonylverbindungen) bereits ausgiebig hinsichtlich des stereochemischen Verlaufs der Gesamtreaktionssequenz – bestehend aus Lithiierung und Abfangreaktion – untersucht. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der involvierten Systeme erwies sich dabei als ideales Werkzeug zur Bestimmung der absoluten Konfigurationen. So können einerseits aufgrund der „*side-arm complexation*“ die lithiierten, (aminomethyl)substituierten Zwischenstufen oftmals isoliert werden, andererseits sich lassen aber auch die Abfangprodukte durch gezielte Funktionalisierung des Stickstoffhenkels in zumeist gut kristallisierbare Salze überführen (z.B. Methyliodide, Hydrochloride u.a.).

2005 konnte so im eigenen Arbeitskreis der gesamte stereochemische Verlauf der Lithiierung und Abfangreaktion des (Aminomethyl)silans (*S*)-**74** in sowohl rein nicht-kordinierenden Solventien (Toluol oder Cyclohexan), als auch unter Zusatz von koordinierendem THF durch Einkristallröntgenstrukturanalyse der darin vorkommenden

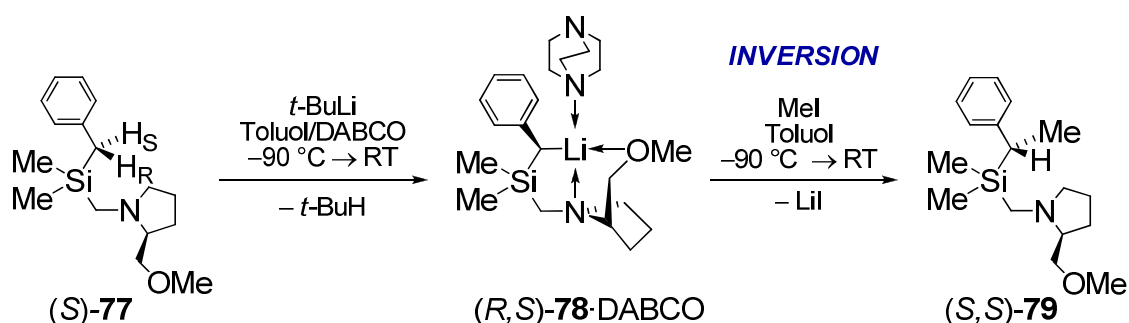
Verbindungen vollständig aufgeklärt werden (vgl. Schema 2.31). Darüber hinaus lieferten diese Studien wichtige Erkenntnisse bezüglich der Reaktivität der α -lithiierten Verbindungen (*R,S*)-**75** und (*R,S*)-**75**·THF mit Trimethylzinnchlorid. Wurde die Reaktion in den nicht-kordinierenden Lösungsmitteln durchgeführt, führte die Vorkoordination des Zinnelektrophils an die unbesetzte Stelle des Lithiums zur Retention der absoluten Konfiguration des stereogenen Kohlenstoffzentrums (d.r. = 91:9). Unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Toluol, Cyclohexan und THF ist diese Vorkoordination nicht mehr möglich (da die Koordinationsstelle am Lithium durch das besser koordinierende THF besetzt ist), was letztlich zur überwiegenden Inversion der Konfiguration führte (d.r. = 8:92). Der Einsatz von ausschließlich THF als Solvens resultierte hingegen aufgrund der Bildung eines Solvens-separierten Ionenpaares (SSIP's) im Verlust der Stereoinformation. [Anmerkung: Die erhaltene absolute Konfiguration der lithiierten Verbindung hing ausschließlich von den während der Lithiierung vorherrschenden Reaktionsbedingungen ab (\rightarrow kinetisch kontrollierte, diastereotop-differenzierende Deprotonierung; vgl. Weg 1 und Weg 2)]



Schema 2.31 Überwiegende Retention bzw. Inversion bei der Reaktion eines hoch diastereomerenangereicherten, α -lithiierten (Aminomethyl)silans mit Trimethylzinnchlorid in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel(-gemisch).

Ein weiteres Beispiel der Synthese und Abfangreaktion eines diastereomerenreinen, α -lithiierten (Aminomethyl)silans zeigt Schema 2.32. Auch hier kann im ersten Schritt durch die Reaktion mit *t*-BuLi selektiv eines der diastereotopen Protonen abstrahiert

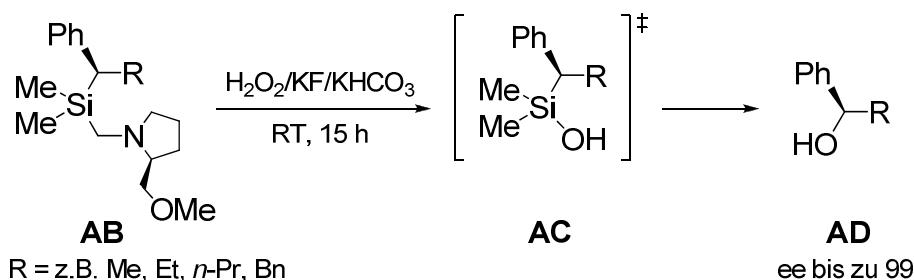
werden. Durch die anschließende, aufgrund der sterischen Abschirmung der Vorderseite unter Inversion ablaufende Abfangreaktion, konnte das entstehende Produkt mit ausgezeichnetem d.r. von $\geq 98:2$ synthetisiert werden. Das koordinierende Amin DABCO diente in der gezeigten Synthese prinzipiell zur Isolierung des lithiierten Systems in einkristalliner Form,^[79b] doch wurde die erhaltene Stereoselektivität durch dessen Anwesenheit maßgeblich mit beeinflusst. So zeigten weitere Lösungsmittelstudien derselben Reaktion, dass der Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu ausschließlich THF in einer signifikanten Erniedrigung des d.r.-Wertes aufgrund der Bildung eines SSIP's resultiert. Der Einsatz von Et₂O oder nur einem Äquivalent THF hatte hingegen keine Auswirkung [THF hat mit einem Dipolmoment von $\mu = 1.75$ D eine deutlich stärkere Donorfähigkeit als Et₂O ($\mu = 1.15$ D)].



Schema 2.32 Synthese eines α -lithiierten Benzylsilans und dessen Reaktion mit Methyljodid.

Beide eben beschriebenen Reaktionen (vgl. Schema 2.31 und Schema 2.32) zeigen deutlich, dass offensichtlich eine starke Abhängigkeit des eingeschlagenen Reaktionsweges (Inversion oder Retention) von der Koordinationssphäre des Lithiums besteht. Tatsächlich hängt der eingeschlagene Reaktionsweg dieser Verbindungen gegenüber Elektrophilen noch von weiteren Faktoren ab: sowohl die Art des Elektrophils (koordinierend oder nicht) als auch die räumliche Anordnung der Liganden um das lithiierte Kohlenstoffzentrum (planar oder pyramidal) beeinflussen maßgeblich die Stereochemie der erhaltenen Produkte. Wichtige neue Erkenntnisse zu dieser Problematik konnten im Verlauf dieser Dissertation mittels hochaufgelöster Elektronendichtestudien am α -lithiierten Benzylsilan (*R,S*)-**78** mit Quinuclidin gewonnen werden (vgl. Kap. 4.2.1).

Eine interessante Anwendung diastereomerenreiner, α -funktionalisierter Silane findet sich im Zugang zu chiralen Alkoholen. Wie die Arbeitsgruppe um *T. H. Chan* zeigen konnte, führt die Behandlung von (Aminomethyl)silanen des Typs **AB** mit Wasserstoffperoxid, Kaliumhydrogencarbonat und Kaliumfluorid durch oxidative Spaltung der Kohlenstoff-Silicium-Bindung zum Aminohenkel über das entsprechende Silanol (**AC**) bei ausreichend langer Reaktionszeit direkt zum entsprechenden Alkohol **AD** (vgl. Schema 2.33).



Schema 2.33 Beispiel für die Synthese hoch enantiomerenangereicherter Alkohole durch oxidative Spaltung der Si–C-Bindung in (Aminomethyl)silanen mit H_2O_2 , KF und KHCO_3 .

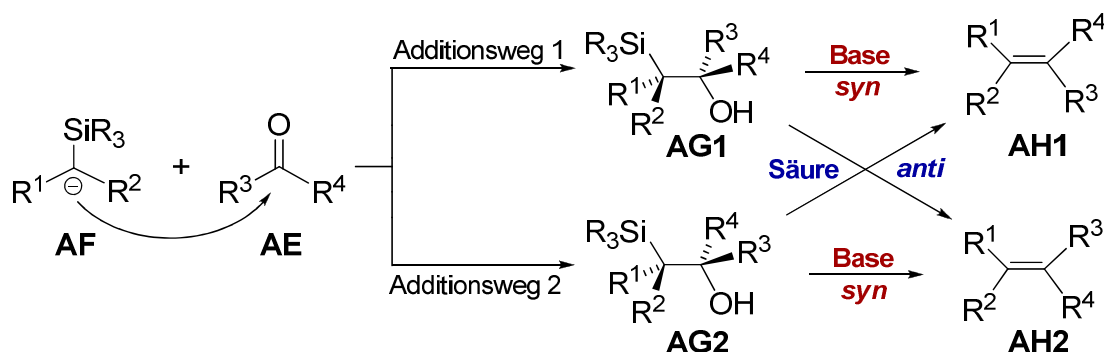
Die absolute Konfiguration des stereogenen Kohlenstoffs wird hierbei bereits bei der zuverigen Deprotonierungs- und Abfangreaktionssequenz eingestellt und bleibt durch die oxidative Spaltung unverändert. Auf diese Weise lassen sich verschiedenste Alkohole in Ausbeuten von bis zu 91 % und ee-Werten von 99 % synthetisieren.^[78,83]

2.6 Die Peterson-Olefinierung

Obgleich nicht Schwerpunkt dieser Arbeit, so ebnete die Peterson-Olefinierung von β -Hydroxysilanen den Weg zu einem der drei zentralen Teilbereiche der vorliegenden Arbeit und bestimmte die Anfänge der Studien an hydrolysestabilen Metallasilanolaten entscheidend mit. Aufgrund dessen sollen an dieser Stelle kurz die wichtigsten Grundlagen dieser in der organischen Synthesechemie so häufig verwendeten Reaktion geschildert werden. Es sei jedoch angemerkt, dass das Ziel der in der vorliegenden Dissertation durchgeführten Studien nicht wie sonst für diese Reaktion üblich die olefinische, sondern die Silan-Spezies darstellte.

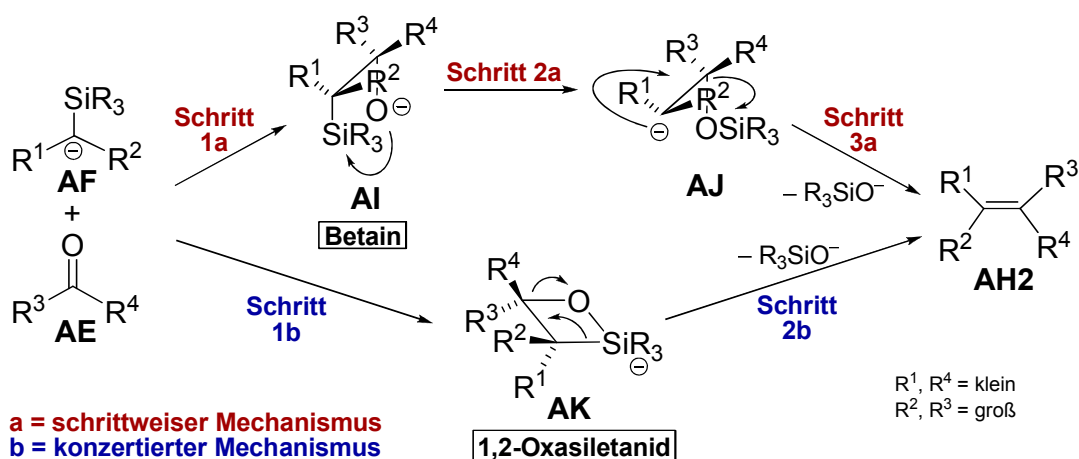
Unter der Peterson-Olefinierung versteht man nach ihrem Namensgeber *D. J. Peterson* die stereoselektive Darstellung von Olefinen durch Umsetzung einer Carbonylverbindung **AE** mit einem α -Silylcarbanion **AF**, welches bspw. durch die im vorherigen Kapitel aufgezeigte α -Lithiierung von Methylgruppen zugänglich ist.^[84] Lassen sich die auf diesem Wege erzeugten diastereomeren β -Hydroxysilane **AG1** und **AG2** isolieren, so können sie anschließend durch Behandlung mit Säure oder Base stereoselektiv in die entsprechenden Olefine transformiert werden. Durch die geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (sauer oder alkalisch) können sowohl das *E*- als auch das *Z*-Isomer (**AH1** und **AH2**) erhalten werden, da sich im Alkalischen eine *syn*-, im Säuren hingegen eine *anti*-Eliminierung anschließt (vgl. Schema 2.34).^[85,86,87,88] Um eine hohe Stereoselektivität in der Olefinsynthese zu gewährleisten, müssen die beiden β -Hydroxysilane idealerweise zuvor isoliert werden.^[87] In Gegenwart von anionstabilisierenden Substituenten in α -Position zum carbanionischen Kohlenstoffatom, bspw.

$R^2 = C_6H_5$ oder CO_2R , findet die β -Eliminierung i.d.R. spontan unter Bildung der Olefine statt.^[84,88]



Schema 2.34 Allgemeiner Mechanismus der Peterson-Olefinierung (vereinfacht).

Für die basenvermittelte Olefinierungsreaktion wird sowohl ein schrittweiser als auch ein konzertierter Mechanismus diskutiert, wobei es für beide experimentelle Hinweise gibt.^[88,89,90,91,92] Vereinfacht erfolgt die Annäherung der Carbonylverbindung an das α -Silylcarbanion in beiden Fällen so, dass einerseits die koordinative Wechselwirkung zwischen der Silyl-Gruppe und dem Carbonyl-Sauerstoff maximal ist und andererseits eine möglichst geringe sterische Hinderung der Substituenten vorliegt (ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungen der Reaktanten mit dem Solvens oder dem Gegenion). Dies bestimmt die Stereospezifität der Reaktion. Schema 2.35 fasst die beiden postulierten Mechanismen zusammen.

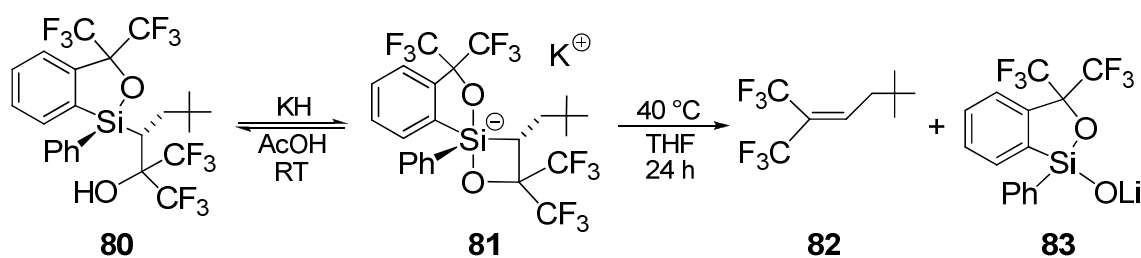


Schema 2.35 Schrittweiser (a) und konzertierter (b) Mechanismus der Peterson-Olefinierung (vereinfacht: Wechselwirkungen der Reaktanten mit dem Solvens oder dem Gegenion wurden vernachlässigt).

Beim schrittweisen Mechanismus erfolgt nach der Addition des α -Silylcarbanions an die Carbonylverbindung (Schritt 1a) eine schnelle Wanderung der Silyl-Gruppe unter Ausbildung einer stabilen Si–O-Bindung (Schritt 2a) (vgl. Schema 2.35).^[88,89] Es wird

angenommen, dass die aufgrund der Polarisationsverhältnisse vergleichsweise schwache $\text{Si}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ -Bindung diese Umlagerung des Betains **AI** zusätzlich begünstigt.^[88,93] Im produktbildenden Schritt 3a erfolgt die Eliminierung des Silanolats unter Freisetzung des Olefins. Dieser Schritt verläuft in vielen Fällen so schnell, dass das kurzlebige Intermediat **AJ** keine Zeit für eine Rotation um seine C–C-Bindung hat^[88,89] und in Folge dessen stereospezifisch eine *syn*-Eliminierung eingeht.^[94,95] Da der erste Schritt der Reaktion (die nucleophile Addition des α -Silylcarbanions an die Carbonylverbindung) irreversibel und unter kinetischer Kontrolle verläuft, ist der stereochemische Ausgang von den relativen Geschwindigkeiten der beiden konkurrierenden Additionsreaktionen abhängig (vgl. Schema 2.34, Additionsweg 1 vs. Additionsweg 2).^[88,95,96]

Beim konzertierten Mechanismus wird hingegen von der Bildung eines cyclischen, viergliedrigen 1,2-Oxasiletanid-Intermediates **AK** mit penta-koordiniertem Silicium ausgegangen.^[90,91,92] Es bleibt zu erwähnen, dass *Kawashima* und *Okazaki* 1995 den ersten experimentellen Nachweis eines solchen penta-koordinierten 1,2-Oxasiletanids mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erbringen konnten (vgl. Schema 2.36).^[91]



Schema 2.36 Synthese des ersten mit Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten Oxasiletanids **81**.

2.7 Biomineralisation von Kieselsäure – Fundamentaler Prozess zum Aufbau nanostrukturierter, mariner Systeme und in vielen Details noch unverstandenes Mysterium

Die Bildung anorganischer Materialien unter Kontrolle von Organismen – kurz Biomineralisation – ist einer der fundamentalen Prozesse in nahezu unzähligen biologischen Systemen.^[97] Zu den wichtigsten Bereichen der Biomineralisation zählen die Bildung nanokristalliner Formen aus Fe_3O_4 in magnetotaktischen Bakterien, die Bildung komplexer, kristalliner Morphologien aus Calciumcarbonat in einzelligen Organismen (bspw. Muscheln oder Korallen) sowie v.a. auch die Bildung nanostrukturierter Zellwände bestehend aus hydratisiertem SiO_2 in einzelligen Diatomeen (vgl. Abb. 2.5).^[97,98]

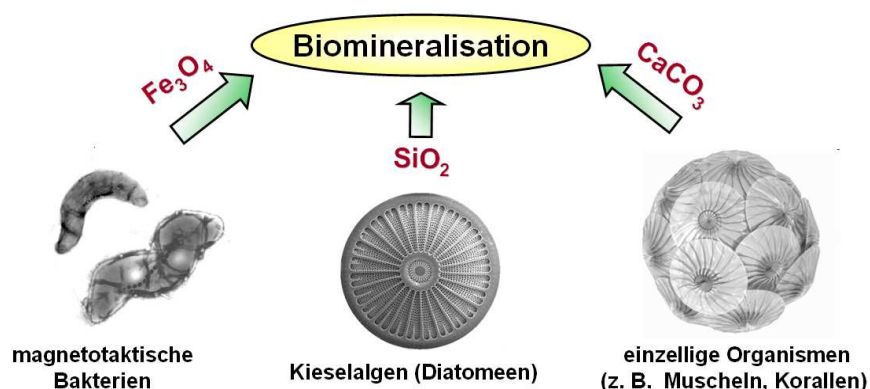


Abb. 2.5 Wichtige Bereiche der Biomineralisation.

Im Folgenden soll der letztgenannte Prozess – die Biomineralisation in Diatomeen – aufgrund der möglichen Bedeutung im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Dissertation ausführlicher beschrieben werden.

2.7.1 Kieselsäure – zentraler Baustein der Biomineralisation und siliciumhaltiger Organismen

Kieselsäure ist von herausragender Bedeutung für verschiedenste biologische Prozesse in einer Vielzahl von Pflanzen, bspw. zum Gewebeaufbau oder zur systematischen Verteidigung gegenüber pathogenem Angriff.^[16] Vor allem das Verständnis des Prozesses der Biomineralisation von Kieselsäure in allen Marinen- und Frischwasser-Umgebungen steht seit einiger Zeit im Mittelpunkt des Interesses von Forschern aller Fachrichtungen,^[99] da die in einzelligen Diatomeen (photosynthetische Algen, Klasse der *Bacillariophyceae*) ablaufende Bildung nanostrukturierter Oberflächen als ein Archetyp für künstliches Oberflächendesign^[97b,100] und die Synthese neuer nanostrukturierter, siliciumhaltiger Materialien verwendet werden kann (z.B. für biologisch aktive Systeme, bioaktive Verbundwerkstoffe, Systeme mit hoch sensitiv einstellbaren mechanischen Eigenschaften, technische Biomaterialien etc.).^[101] Besonders beeindruckend ist hierbei die Tatsache, dass jede Zellwandstruktur der ungefähr 20000 existierenden Arten von Diatomeen spezies-spezifisch gebildet wird.^[102] Um nun aber die Bildung dieser hochgradig komplex strukturierten Zellwände im Nanometerbereich für synthetische Zwecke zu imitieren ist ein detailliertes und tiefgründiges Wissen der ablaufenden Prozesse von entscheidender Notwendigkeit. Dennoch sind bislang wichtige Details des Mechanismus der Biomineralisation – obgleich Weltweit eine große Zahl von Forschungsgruppen aller Teilbereiche daran arbeitet – nicht verstanden, besonders die Stabilisierung von Monokieselsäure bzw. geringfügig kondensierten Derivaten gegenüber spontaner Polymerisation.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die siliciumhaltigen Zellwände (sog. *Frustel*) von Diatomeen hauptsächlich aus hydratisiertem SiO_2 der generellen Zusammensetzung $[\text{Si}_n\text{O}_{2n-(nx/2)}(\text{OH})_{nx}]$ ($x \leq 4$) aufgebaut sind. Monokieselsäure, die vorherrschende Form von gelöstem Silicium in Marinen- und Frischwasser-Umgebungen, stellt dabei die Hauptquelle für die Biogenese der Zellwände dar.^[101,102] Nach Aufnahme der Kieselsäure und Transport durch *silicon transporters* (*SIT*) in die Zelle, findet die Bildung der Nanostrukturen in einer intrazellulären Kammer, dem sog. *silica deposition vesicle* (*SDV*) statt, welche mit einer Art zellulärer „Reaktionskammer“ verglichen werden kann.^[103] Dieser Prozess wird sowohl von Silaffinen (kurze Peptide, die an zwei Lysin-Resten in ungewöhnlicher Weise posttranslational modifiziert sind) als auch von langkettigen Polyaminen entscheidend mit beeinflusst.^[104] Nach Aufbau der neuen Schalenhälften (*valva*) folgt die Zellteilung bevor der gesamte Vorgang von neuem beginnt. Zum besseren Verständnis ist in Abb. 2.6 der Zell-Zyklus in Diatomeen sehr vereinfacht dargestellt (für weitere Informationen sei auf die angegebenen Literaturstellen verwiesen).

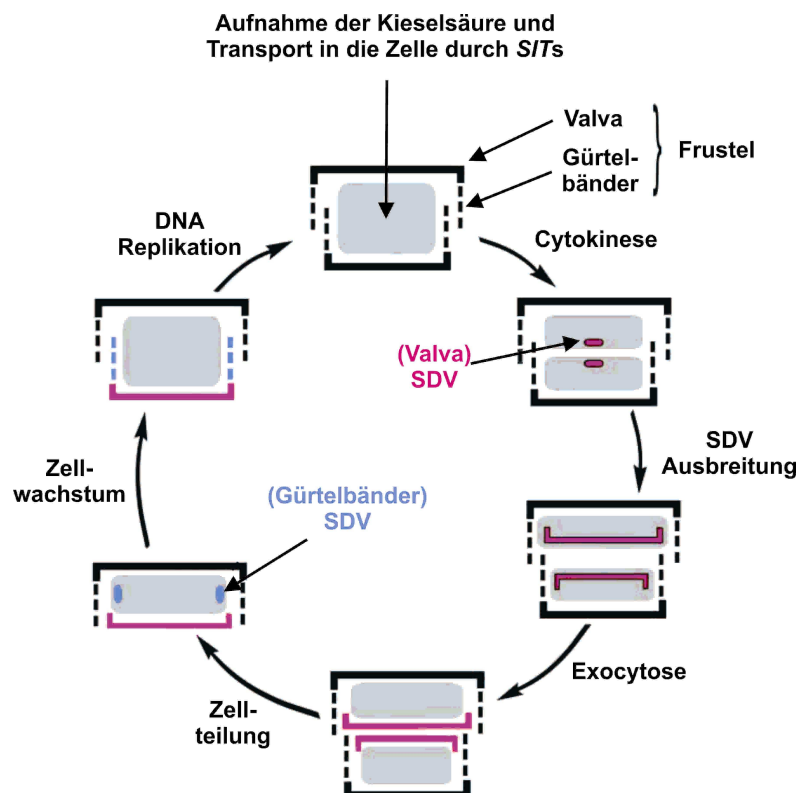


Abb. 2.6 Der Zell-Zyklus in Diatomeen; die Silikat Zellwände sind in Schwarz bzw. Magenta, der Protoplast in grau abgebildet.

Da der gesamte Prozess der Biomineralisation sehr schnell abläuft, ist überdies eine sehr schnelle Bereitstellung von Monokieselsäure (oder geringfügig kondensierten Derivaten) nötig. Mehrere Gruppen haben in diesem Zusammenhang von sog. *silicon storage pools* berichtet, in denen die für den Aufbau einer neuen Schale nötige Menge an

Silicium angereichert wird.^[17] Jedoch zeigten Untersuchungen, dass die für die hohe Geschwindigkeit der Biomineralisation benötigte Menge an Monokieselsäure (oder geringfügig kondensierten Derivaten) bei weitem ihre Stabilität übersteigt.^[105] Dies sollte somit zur spontanen Polymerisation führen und schließlich den kontrollierten Prozess der Biomineralisation verhindern. Als Konsequenz muss es in Diatomeen einen spezifischen Anreicherungsmechanismus für Silicium geben, der entweder die spontane Polymerisation verhindern oder zumindest umdrehen kann, um eine ausreichende Menge an biologisch verfügbarer Kieselsäure zur Verfügung zu stellen. Dieser Anreicherungsmechanismus oder -prozess ist jedoch bislang völlig unverstanden.

2.7.2 Zink in der Biochemie des Siliciums

Nicht nur die oben genannten Silaffine und Polyamine haben entscheidenden Einfluss auf den Prozess der Biomineralisation: schon seit vielen Jahren ist belegt, dass die Konzentration von Zink ebenfalls signifikante Auswirkungen auf das Wachstum und die Bildung der Silikatstrukturen in Diatomeen hat.^[106] Dies ist aufgrund der bekannten Bedeutung von Zink in mehr als 300 verschiedenen Enzymen nicht überraschend.^[107] Im Falle der Biomineralisation verändert die Zinkkonzentration v.a. die Kinetik der Silikatproduktion^[108] sowie die Form der komplexen Oberflächenstrukturen.^[109] Obgleich dieser wichtigen Erkenntnisse, ist weder die physiologische Basis des Einflusses der Zinkkonzentration auf den Siliciummetabolismus in Diatomeen noch die molekulare Struktur möglicher Intermediate bislang bekannt oder verstanden.

Vor kurzem gelang der Arbeitsgruppe um *S. M. Sieburth* der erste detaillierte Einblick in die Interaktion zwischen zinkhaltigen Enzymen und Silicium-Sauerstoffverbindungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Thermolysin/Silandioliol-Komplexes (das Silandioliol diente in dieser Studie als Inhibitor der Metalloprotease Thermolysin).^[110] Das zentrale Siliciumzentrum des Silandioliolinhibitors war hierbei über die beiden Hydroxylgruppen mit dem tetraedrisch umgebenen Zinkion der Metalloprotease Thermolysin verbunden (vgl. Abb. 2.7). Zwischenstufen dieser Art werden im übrigen auch in allen Abbauprozessen von Peptidbindungen in Kohlenstoffsystemen in der Natur beobachtet, welche vermittelt durch zinkhaltige Enzyme verlaufen (es sei hier nur erwähnt, dass der bei Kohlenstoffsystemen anschließende Abbauprozess zur Carbonylverbindung unter Spaltung der Peptidbindung durch die Verwendung von Silandioliolen unterbunden wird – dieser Aspekt ist aber nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit).

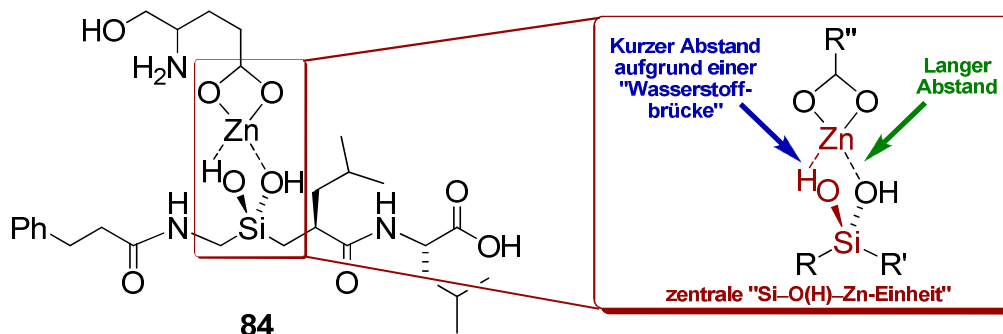


Abb. 2.7 Von Sieburth *et al.* strukturell bestimmter Thermolysin/Silandiolkomplex (schematisch).

Eine erkannte, verkürzte Bindungslänge zwischen dem Zink des Enzyms und einem der Sauerstoffatome des Silandiols im genannten Komplex wurde auf die Existenz einer besonders starken Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt (vgl. Abb. 2.8, links). Eine im Prinzip ebenfalls mögliche Silanolat-Struktur (vgl. Abb. 2.8, rechts) wurde als Ursache für diese verkürzte Bindung nicht herangezogen, da seit Jahrzehnten die starke Hydrolyseanfälligkeit molekularer Systeme mit $R_3Si-O-MX_n$ Einheit^[111] (M = Hauptgruppen-^[112] oder Übergangsmetall^[113], X = variabel) wohl bekannt ist.^[114]

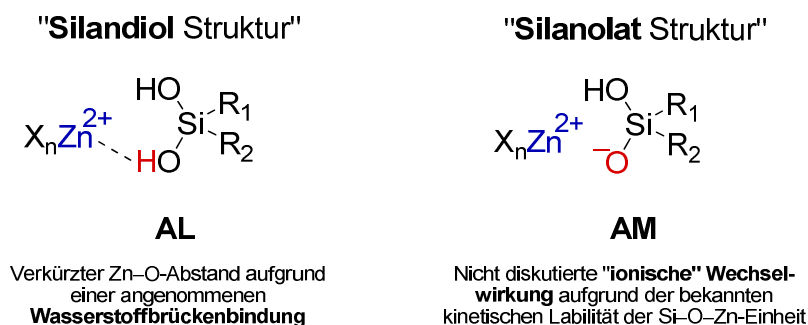


Abb. 2.8 Zentrale Einheit des Thermolysin/Silandiolkomplexes (schematisch): angenommene Struktur (links) und im Prinzip mögliche, doch nicht diskutierte Silanolat Struktur (rechts).

Aufgrund dieser bekannten, großen Bereitschaft zur Hydrolyse dieser Systeme ist es auch leicht verständlich, dass molekulare Verbindungen mit $R_3Si-O-MX_n$ Einheit bislang als nicht relevant unter physiologischen Bedingungen angesehen wurden. Dennoch existiert durchaus eine Reihe von natürlich vorkommenden, allerdings ionisch aufgebauten Zinksilikaten^[115] wie Willemit oder Hemimorphit^[116] mit demselben Si-O-M-Grundkörper. Der ionische Charakter dieser Mineralien bewirkt aber ihre Unlöslichkeit unter physiologischen Bedingungen und verhindert somit in der Folge auch die Hydrolyse, weshalb letztere bislang nur für molekulare Verbindungen zur Diskussion stand. Die in dieser Dissertation erarbeiteten Ergebnisse werden jedoch zeigen, dass die allgemeine Meinung über die nicht-Existenz molekularer, Si-O-Metallhaltiger Systeme unter wässrigen Bedingungen grundlegend revidiert werden muss.

3 Zielsetzung

Motivation der vorliegenden Arbeit waren die **Synthese und Struktur** sowie die Erweiterung des grundlegenden **Verständnisses der Reaktivität siliciumorganischer Verbindungen**. Zentrales Element der durchgeführten Untersuchungen bildete hierbei die (Aminomethyl)silyleinheit einer großen Zahl verschiedenst funktionalisierter Silane. Basierend hierauf lassen sich drei große Teilbereiche formulieren (vgl. Abb. 3.1):

- Enantiomerenreine Lithiosilane:** Studien zur Synthese, Struktur und Reaktivität.
- α -Lithiierte Silane:** Studien zur selektiven α -Lithiierung CH-acider Gruppen als potentes Werkzeug zu neuen Synthesebausteinen.
- Funktionalisierte Disiloxane:** Studien zur selektiven Spaltung der Si–O–Si-Einheit.

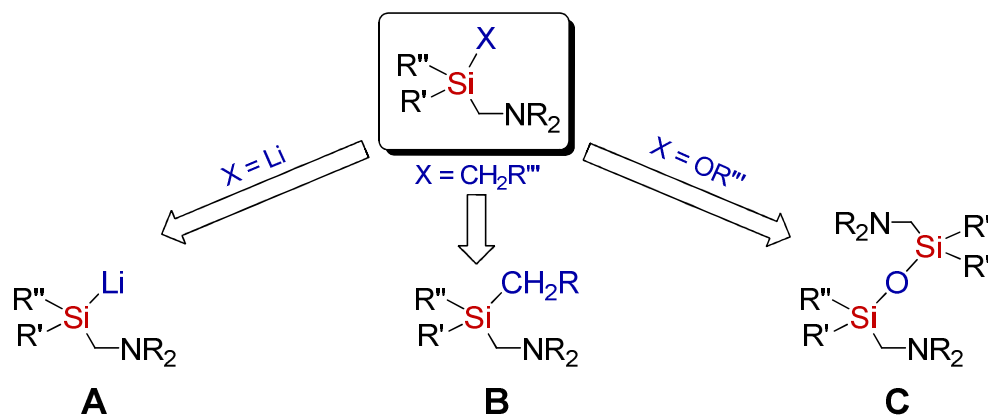


Abb. 3.1 Zentrale Themengebiete der vorliegenden Dissertation.

A. Studien zur Synthese, Struktur und Reaktivität enantiomerenreiner Lithiosilane

Vorherige Studien bspw. in der eigenen Diplomarbeit^[8,47] zur Reaktivität von Lithiosilanen haben gezeigt, dass bei hinreichend tiefen Temperaturen die Reaktionen enantiomerenreiner Spezies mit Chlorsilanen unter vollem Erhalt der Stereoinformation des stereogenen Siliciums durchgeführt werden können. Ungeachtet des großen synthetischen Potentials dieser Transformationen ist bislang nur sehr wenig zur Reaktivität enantiomerenreiner Lithiosilane gegenüber Halogenelektrophilen im Allgemeinen bekannt. Die zentralen Fragen des ersten großen Teilabschnittes befassen sich daher zum einen mit den bei der **Abfangreaktion enantiomerenreiner Lithiosilane mit Halogenelektrophilen erhaltenen Reaktionsprodukten**, und darüber hinaus mit den dabei **resultierenden Stereoselektivitäten** der primären Zielverbindungen (vgl. Abb. 3.2). In einer systematischen Studie sollte daher zunächst die Reaktivität des enantio-

merenreinen Lithiosilans **16** gegenüber den zu Chlorsilanen verwandten Germaniumspezies untersucht werden. Anschließend sollte diese Reaktion auf eine Vielzahl aliphatischer sowie aromatischer Kohlenstoffelektrophile ausgeweitet werden, um einen eventuell vorhandenen Einfluss basierend auf der chemischen Natur des Elektrophils besser zu verstehen (v.a. die Substitution elektronenstabilisierender Gruppen in den aliphatischen Systemen). Neben der Art des Kohlenstoffelektrophils stand darüber hinaus v.a. die gezielte Variation der Halogenide (Cl, Br und I) in Bezug auf eine Veränderung von Produktausbeute und -selektivität im Mittelpunkt des Interesses, da diese i.d.R. andere Reaktionsmechanismen bevorzugen. Sofern möglich, sollten die Reaktionsprodukte in einkristalliner Form isoliert werden, um nicht nur die mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestimmten Enantiomerenverhältnisse, sondern auch den stereochemischen Verlauf der Gesamtreaktionssequenzen zu ermitteln.

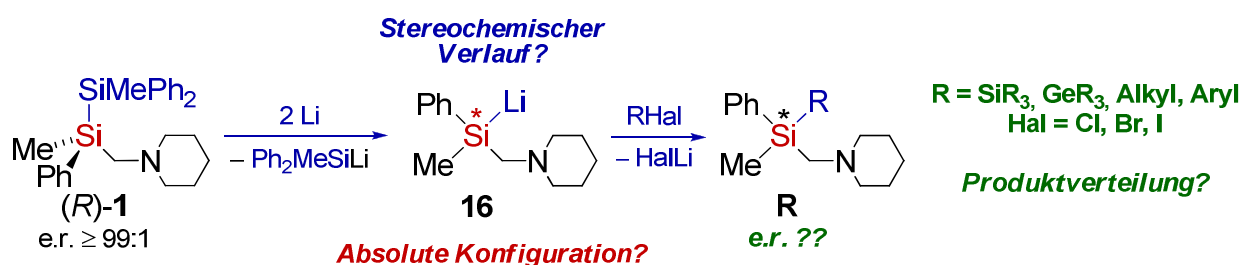


Abb. 3.2 Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Halogenelektrophilen: Beantwortung der grundlegenden Fragen zur Reaktivität funktionalisierter Lithiosilane.

Auch die Reaktivität funktionalisierter Oligosilane gegenüber elementarem Lithium (zur Darstellung der Lithiosilane) ist bislang wenig verstanden. Bereits während der eigenen Diplomarbeit wurde über die erste unerwartete, doch selektive Si–C-Spaltung eines enantiomerenreinen Disilans berichtet.^[8,47] Darauf aufbauend sollten im Rahmen dieser Dissertation auch die im Verlauf obiger Untersuchungen dargestellten Oligosilane hinsichtlich einer Si–Si-Spaltung in Konkurrenz zu einer möglichen Si–C-Spaltung bei der Reaktion mit elementarem Lithium untersucht werden (vgl. Abb. 3.3). Detaillierte quantenchemische Studien sollten dabei helfen, eine Erklärung für die experimentell beobachteten Selektivitäten zu erarbeiten.

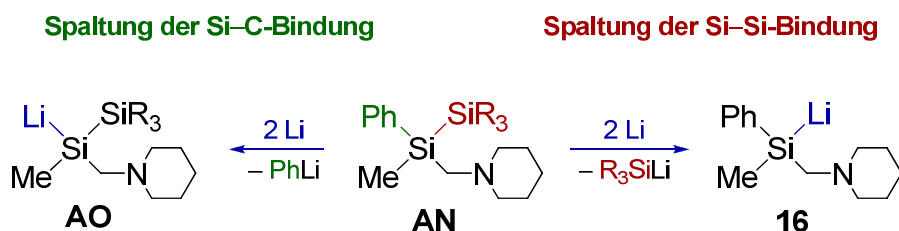


Abb. 3.3 Konkurrenz zwischen Si–Si- und Si–C-Bindungsspaltung in funktionalisierten Oligosilanen bei der Reaktion mit elementarem Lithium; R = SiMe₃, SiMe₂Ph, SiMePh₂ usw.

B. Selektive α -Lithiierung von Silanen

Die direkte Lithiierung CH-acider Gruppen mit Lithiumorganylen stellt in vielen Bereichen der Chemie eine der wichtigsten Methoden zur gezielten Funktionalisierung dar. So lassen sich (aminomethyl)substituierte Silane aufgrund der sog. *side-arm complexation* nicht nur selektiv in α -Stellung deprotonieren, der Aminohenkel sorgt überdies durch Fixierung des Lithiums am metallierten Kohlenstoff für hinreichend hohe konfigurative Stabilität des Kohlenstoffs, um stereoselektive Transformationen zu ermöglichen. Dennoch sind die Ursachen für die hierbei beobachteten Selektivitäten (Inversion oder Retention) und somit den dadurch erhaltenen absoluten Konfigurationen in Reaktionen mit verschiedensten Elektrophilen bislang wenig verstanden. Aufbauend auf früheren Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis sollte das hoch diastereomerenangereicherte, α -lithiierte Benzylsilan (*R,S*)-**78**·Quinuclidin hinsichtlich seiner Reaktivität bei der Umsetzung mit Trimethylchlorstannan genau untersucht, und so der stereochemische Verlauf der Gesamtreaktion eindeutig bestimmt werden (vgl. Abb. 3.4). In Zusammenarbeit mit der Gruppe um *D. Stalke* sollten überdies zum Verständnis der beobachteten Selektivität auf Basis der experimentell bestimmten Elektronendichte die Ursachen für die beobachtete Inversion bzw. Retention verstanden werden.

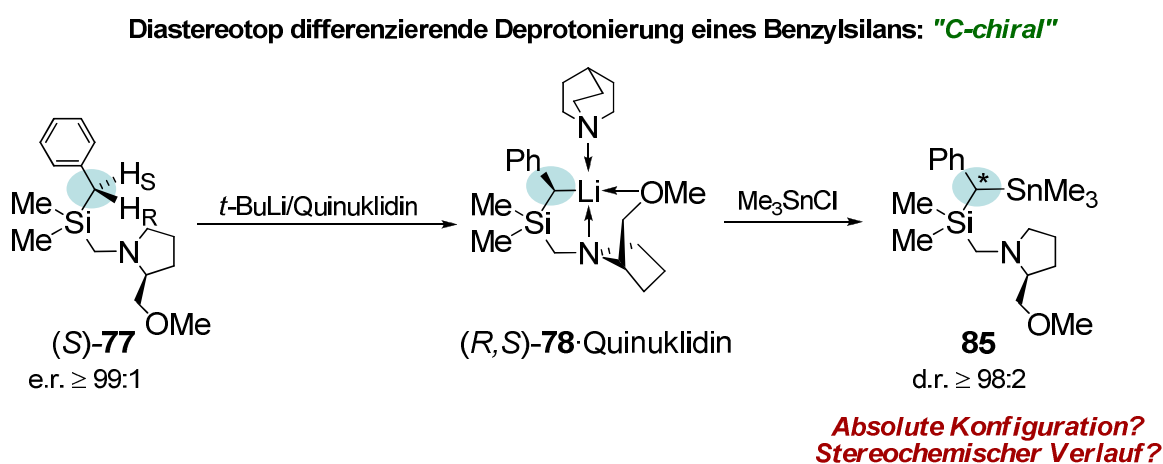


Abb. 3.4 Reaktion des hoch diastereomerenangereicherten Benzylsilans (*R,S*)-**78**·Quinuclidin mit Me_3SnCl : Welche Faktoren bestimmen die experimentell beobachtete Reaktivität?

Darüber hinaus war es Ziel dieser Dissertation, das Potential der α -Lithiierung erstmal zur gezielten Funktionalisierung der Klasse der (aminomethyl)substituierten Oligosilane auszuweiten (rein alkylsubstituierte Systeme lassen sich nicht deprotonieren). Dies sollte v.a. dem Auffinden einer alternativen Darstellungsmethode für enantiomerenreine, siliciumchirale Oligosilane dienen, um so einerseits die oben beschriebene reaktive Zwischenstufe der Lithiosilane zu umgehen und andererseits eine neue einfache Methode zur gezielten Darstellung stereochemisch reiner, funktionalisierter Oligosilane zu etablieren. Neben der zentralen Frage bzgl. der Eignung der Methode in

den eigens synthetisierten Oligosilanen vom Typ **AP** war v.a. die Frage nach der Regioselektivität in den erhaltenen Produkten (**AQ** vs. **AR**) von generellem Interesse, da jeweils mindestens zwei reaktive Stellen in den zu untersuchenden Systemen vorhanden waren (vgl. Abb. 3.5).

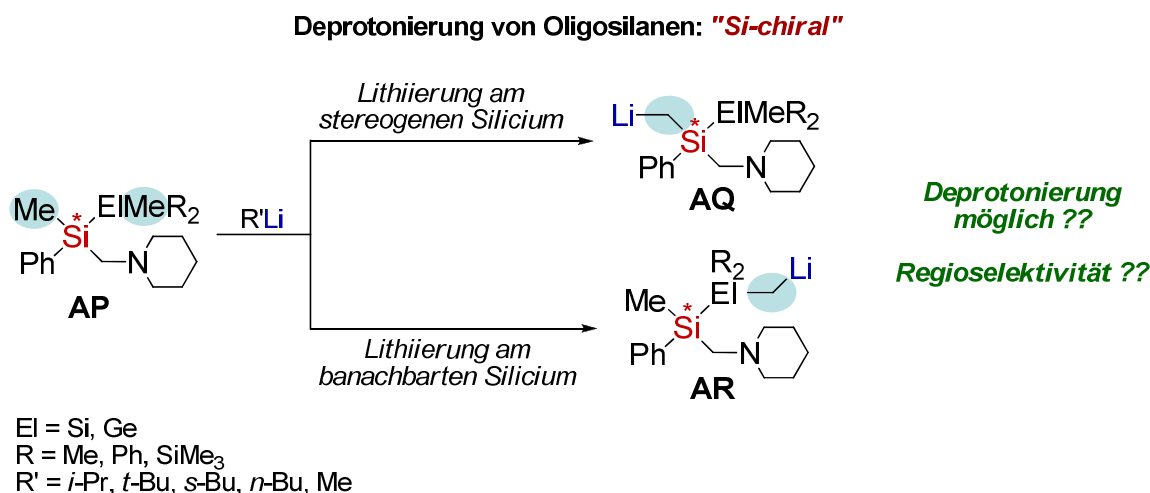


Abb. 3.5 Deprotonierung enantiomerenreiner Oligosilane: Geeignetes Werkzeug zur Synthese α -funktionalisierter Systeme?

C. Studien zur Spaltung der Si–O–Si-Einheit in Disiloxanen

Der dritte große Teilbereich der vorliegenden Dissertation beschäftigte sich mit der Reaktivität der zentralen Si–O–Si-Einheit in funktionalisierten Disiloxanen. Wie in Kap. 2.8 beschrieben, stellen unkondensierte bzw. wenig kondensierte Derivate der Kieselsäure die zentralen Bausteine zum Aufbau nanostrukturierter Silikatstrukturen in einer fast unzählbaren Vielfalt von siliciumhaltigen Organismen im geochemischen Siliciumkreislauf der Erde dar, bspw. bei der Biomineralisation in einzelligen Diatomeen zum Aufbau ihrer spezie-spezifischen Zellstrukturen. Jedoch sollte aufgrund der in biologischen Prozessen benötigten hohen Konzentrationen an Kieselsäure diese unter spontaner Kondensation in Form höherer, polymerer Spezies vorliegen und somit den kontrollierten Aufbau nanostrukturierter Silikatstrukturen unterbinden. Die Mechanismen oder involvierten Verbindungen für die somit unter physiologischen Bedingungen entweder notwendige Spaltung der Si–O–Si-Einheit zur Bereitstellung unkondensierter Kieselsäure bzw. des alternativ notwendigen Prozesses zur Stabilisierung geringfügig kondensierter Spezies sind bislang unverstanden, obgleich dies einen der fundamentalen Schritte im biochemischen Siliciumkreislauf darstellt. Zum besseren Verständnis dieser Zusammenhänge sollte eine milde und einfache Methode zur Spaltung der Si–O–Si-Einheit in Disiloxanen als Modellreaktion für ein besseres Verständnis der

ablaufenden chemischen Prozesse erschlossen und genauer untersucht werden (vgl. Abb. 3.6).

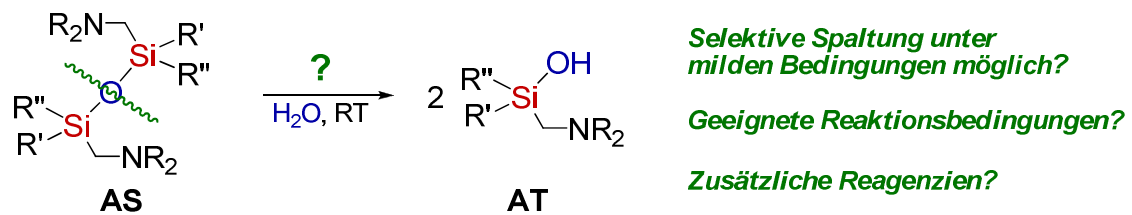


Abb. 3.6 Wie lässt sich eine milde Spaltung der Si–O–Si-Einheit in Disiloxanen bewerkstelligen? NR₂ = bspw. NC₅H₁₀, NC₇H₁₄, N(Me)[(C₆H₁₀)NMe₂]; R', R'' = Me, Ph.

Basierend auf den bislang von anderen Gruppen erarbeiteten Ergebnissen, sind sowohl Amine (bspw. Sillaffine: hoch posttranslational modifizierte Peptide) als auch die Zinkkonzentration von entscheidender Bedeutung für sowohl den Biomineralisationsprozess an sich, als auch für die resultierende Gestalt der Silikatstrukturen. Darauf aufbauend sollten verschiedenst funktionalisierte, (aminomethyl)substituierte Disiloxane hinsichtlich einer milden und unter physiologischen Bedingungen ablaufenden Reaktion mit Zinksalzen (als kleinst mögliche Modelle für zinkhaltige Systeme in der Natur) untersucht werden. Durch anschließende Variation der Metallsalze sollte zusammen mit dem gezielten Austausch der Substituenten am Silicium und den Aminogruppen des Henkels auch die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion überprüft werden. Von zentralem Interesse waren hierbei v.a. die Durchführung der Reaktionen im wässrigen Milieu und in Gegenwart von Sauerstoff (und somit vergleichbar zur Natur) sowie das Verständnis der strukturellen Situation nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung.

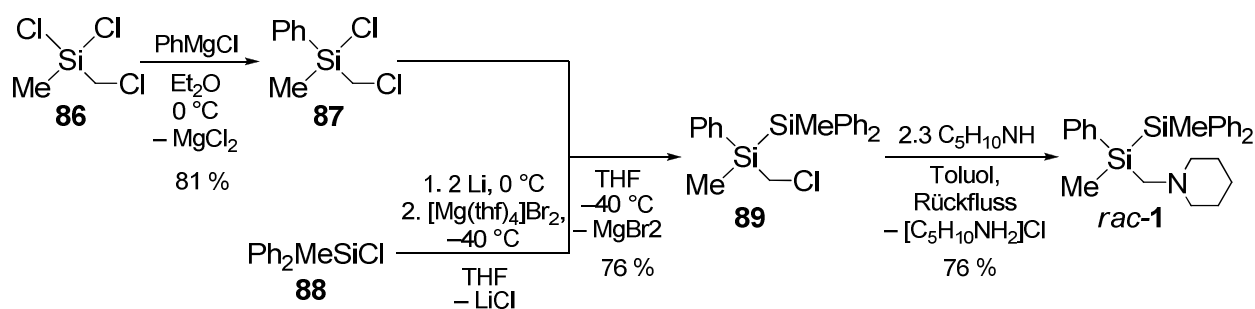
4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Enantiomerenreine Lithiosilane als synthetischer Zugang zu optisch reinen Oligosilanen – Synthese, Struktur und Reaktivität

Basierend auf den erarbeiteten Ergebnissen der eigenen Diplomarbeit bezüglich der Synthese enantiomerenreiner Di-, Tri- und Tetrasilane durch sowohl selektive Silicium-Silicium- als auch Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung in Disilanen mit elementarem Lithium und anschließender Umsetzung der entstandenen Lithiosilane mit Chlor-silanen^[8,47] beschäftigte sich der erste Teilbereich der vorliegenden Dissertation mit der detaillierten Studie der Reaktivität dieser Lithiosilane gegenüber einer Vielzahl unterschiedlicher Halogenelektrophile. Die zentralen Fragen betrafen sowohl die Verteilung der gebildeten Reaktionsprodukte als auch den stereochemischen Verlauf der Gesamtreaktionssequenzen. Mittels einer Kombination aus Synthese, Struktur-analyse und theoretischen Untersuchungen sollte so das grundlegende Verständnis der Reaktivität dieser Systeme entscheidend erweitert werden.

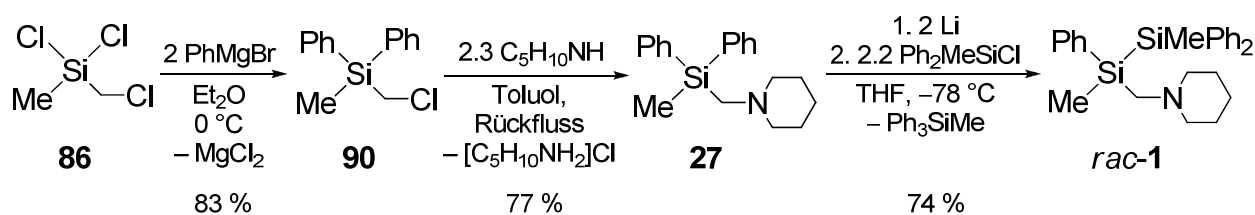
4.1.1 Synthese der zentralen Eduktsysteme

Das bereits in früheren Untersuchungen von *D. Auer* und während der eigenen Diplomarbeit dargestellte und vollständig charakterisierte Disilan **1**^[8,44] diente als zentrale Ausgangsverbindung der Studien zur Reaktivität und Selektivität von Lithiosilanen gegenüber Halogenelektrophilen. Die Synthese ist, ausgehend von kommerziell erhältlichem (Chlormethyl)dichlormethylsilan (**86**), in drei Stufen möglich. Zu Beginn wurde durch eine Grignardreaktion Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (**87**) synthetisiert. Im Anschluss wurde Diphenylmethylchloresilan (**88**) mit zwei Äquivalenten Lithium zu Lithiomethyldiphenylsilan umgesetzt. Um bei der folgenden Reaktion von Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (**87**) mit Lithiomethyldiphenylsilan auftretende Nebenreaktionen auszuschließen [v.a. die doppelte Funktionalisierung durch zusätzliche Substitution an der (Chlormethyl)gruppe], wurde das Lithiosilan zuvor durch Metathese mit $[Mg(thf)_4]Br_2$ in eine Silylmagnesiumverbindung überführt und *in-situ* mit **87** umgesetzt. Zur Einführung des Aminosubstituenten wurde anschließend das Disilan **89** in einer Aminierungsreaktion in Gegenwart eines Überschusses an Piperidin zum gewünschten *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**1**) umgesetzt (vgl. Schema 4.1). Dadurch konnte, ausgehend von (Chlormethyl)dichlormethylsilan (**86**), das Disilan *rac*-**1** in einer Gesamtausbeute von 47 % dargestellt werden.



Schema 4.1 Synthese der zentralen Eduktverbindung *rac*-1 durch eine Dreistufensynthese aus (Chlormethyl)dichlormethylsilan (**86**).

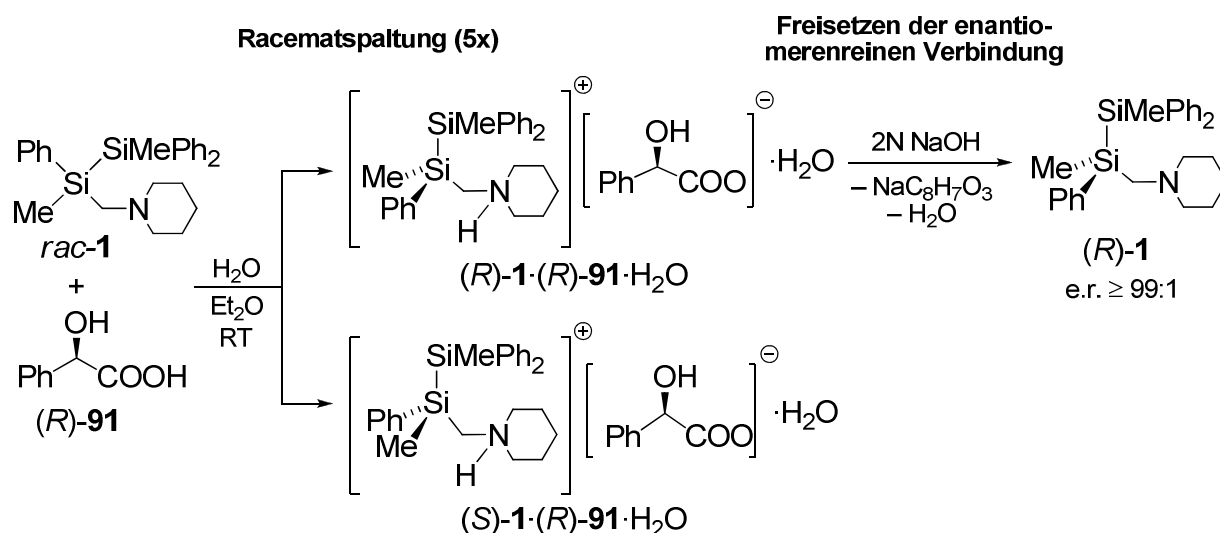
Eine alternative Syntheseroute für das zentrale Eduktdisilan startet ebenfalls bei (Chlormethyl)dichlormethylsilan (**86**). Hier wurden im ersten Reaktionsschritt durch Verwendung der doppelten Menge des Phenylgrignards beide geminalen Chlorsubstituenten des Siliciums ausgetauscht. Anschließend wurde analog zur in Schema 4.1 gezeigten Synthese in einer Aminierungsreaktion mit einem Überschuss an Piperidin der Aminohenkel eingeführt. Die abschließende, selektive Si–C-Spaltung (vgl. Kap. 2.1.4) und Umsetzung des gebildeten Lithiosilans mit Diphenylmethylchlorsilan (**88**) führte erneut zu Bildung von *rac*-1, ebenfalls in einer Gesamtausbeute von 47 %.



Schema 4.2 Synthese der zentralen Eduktverbindung *rac*-1 durch eine Dreistufensynthese aus (Chlormethyl)dichlormethylsilan (**86**) und selektiver Si–C-Bindungsspaltung.

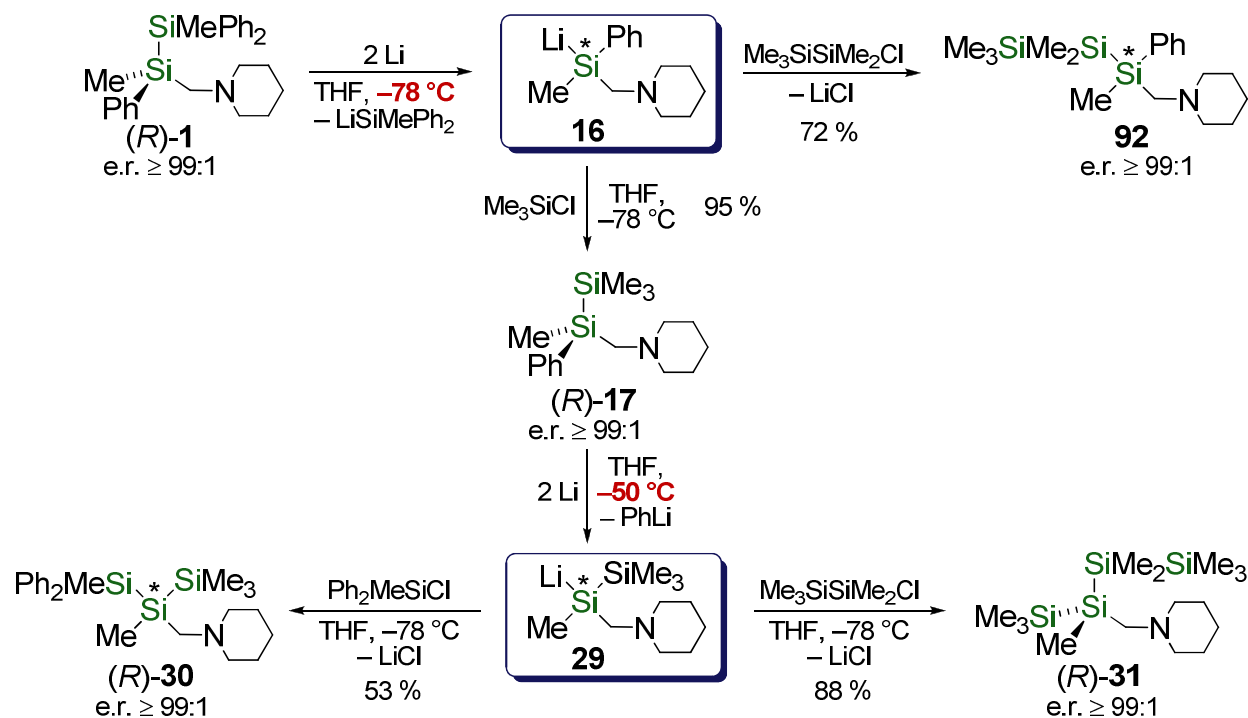
In beiden Fällen erfolgte die anschließende Trennung der Enantiomere durch eine Racematspaltung mit Mandelsäure (**91**). Dazu wurde das racemische Disilan *rac*-1 mit einer äquimolaren Menge an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] in nicht getrocknetem Diethylether zur Bildung der beiden diastereomeren Salze, (*R*)-1·(*R*)-Mandelsäure und (*S*)-1·(*R*)-Mandelsäure, versetzt. Nach langsamen Verdampfen des Lösungsmittels konnte (*R*)-1·(*R*)-Mandelsäure·H₂O als einkristalliner Feststoff isoliert und vom anderen Diastereomer, das als zähflüssiges Öl zurückblieb, abgetrennt werden. Die Anwesenheit von Wasser ist für den Kristallisationsprozess notwendig, da die Kristallstruktur von Wasserstoffbrücken getragen wird (vgl. Schema 4.3).^[30,44] Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurden die erhaltenen Kristalle anschließend hinsichtlich ihrer Enantiomerenanreicherung untersucht, wobei beide Diastereomere durch eine Separation der Resonanzsignale der Methylgruppen am stereogenen Siliciumzentrum unterschieden werden können (es ist erwähnenswert, dass sich das reine Disilan innerhalb weniger Tage in CDCl₃ zersetzt, wohingegen das Salz in CDCl₃ deutlich länger stabil ist).

Der erste Kristallisationszyklus lieferte einen e.r.-Wert von 86:14. Durch anschließende Freisetzung der isolierten Kristalle des enantiomerenangereicherten Disilans **1** mit Natronlauge und fünfmaligen Wiederholen dieses Kristallisationsprozesses gelang es so das (*R*)-Enantiomer mit einem e.r.-Wert von $\geq 99:1$ in einer Gesamtausbeute von 72 % bezogen auf den (*R*)-Anteil im Racemat zu isolieren. Auf analoge Weise lässt sich unter Verwendung von (*S*)-Mandelsäure auch das (*S*)-Enantiomer des Disilans mit einem e.r.-Wert von $\geq 99:1$ erfolgreich isolieren.



Schema 4.3 Racematspaltung von *rac*-**1** mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] (links) sowie anschließende Freisetzung zum enantiomerenreinen Disilan (*R*)-**1** (rechts).

Ausgehend vom enantiomerenreinen Disilan (*R*)-**1** konnten während der eigenen Diplomarbeit ein weiteres enantiomerenreines Disilan, zwei enantiomerenreine Trisilane sowie ein enantiomerenreines Tetrasilan synthetisiert werden. Über die Bestimmung der absoluten Konfiguration involvierter, kristalliner Derivate gelang es weiterhin den stereochemischen Verlauf aller ablaufenden Prozesse erstmals erfolgreich aufzuklären.^[8] Da die so synthetisierten Verbindungen im weiteren Verlauf dieser Dissertation eine wichtige Rolle spielen, zeigt das folgende Schema 4.4 kurz die wichtigsten Ergebnisse dieser Studien auf. Die vollständigen experimentellen Daten, sowie die exakte Beschreibung aller Reaktionen und Reaktionsbedingungen inklusive der Einkristallröntgenstrukturanalysen der involvierten Systeme finden sich in der eigenen Diplomarbeit sowie in den dazugehörigen Veröffentlichungen wieder (vgl. hierzu auch Kap. 2.1 und Kap. 2.2).^[8,30,47] Es sei jedoch auf die zur Synthese unter Erhalt der Stereoinformationen benötigten tiefen Temperaturen (-78 °C bzw. -50 °C) hingewiesen.



Schema 4.4 Das enantiomerenreine Disilan (*R*)-**1** (links oben) als zentrale Ausgangsverbindung zur Synthese enantiomerenreiner Di-, Tri- und Tetrasilane.

Weitere Kristallisationsstudien zum stereochemischen Verlauf

Im Zusammenhang mit den in Schema 4.4 gezeigten Synthesen der enantiomerenreinen Oligosilane gelang es im Rahmen dieser Dissertation zwei weitere, einkristalline Feststoffe des zuvor genannten enantiomerenreinen Disilans **1** sowie einen einkristallinen Feststoff des trimethylsilylsubstituierten Disilans **17** erfolgreich zu synthetisieren und so den stereochemischen Verlauf der Reaktionssequenzen weiter zu untermauern.

Zur Synthese der ersten kristallinen Verbindung wurde (*S*)-**1** nach einer Standardmethode mit einer äquimolaren Menge an etherischer HCl-Lösung in Diethylether versetzt und für 24 h zur langsamen Kristallisation bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abtrennen des überschüssigen Solvens konnte (*S*)-**1**·HCl in einer Gesamtausbeute von 92 % erfolgreich isoliert werden.

(*S*)-**1**·HCl kristallisierte aus Et₂O im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ in Form farbloser Würfel (vgl. Abb. 4.1 und Tab. 4.1 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Mit einem Wert von 2.36 Å ist der Si–Si-Abstand vergleichbar zu dem der bereits dargestellten enantiomerenreinen Oligosilane. Auch alle anderen Bindungsparameter befinden sich im für diese Verbindungsklasse bekannten Bereich.^[30,8,44] Im Kristall findet man weiterhin zwi-

schen dem Wasserstoffatom am Stickstoff und dem Chloridgegenion eine Wasserstoffbrückenbindung, die mit einem H–Cl Abstand von 2.05 Å und einem N–H–Cl Winkel von 166.1 ° im dafür typischen Bereich liegt.^[117] In Übereinstimmung mit der bekannten Molekülstruktur im Kristall des enantiomerenreinen Disilans (S)-1·(S)-Mandelsäure konnte die absolute Konfiguration als (S)-Konfiguration bestimmt werden.^[118]

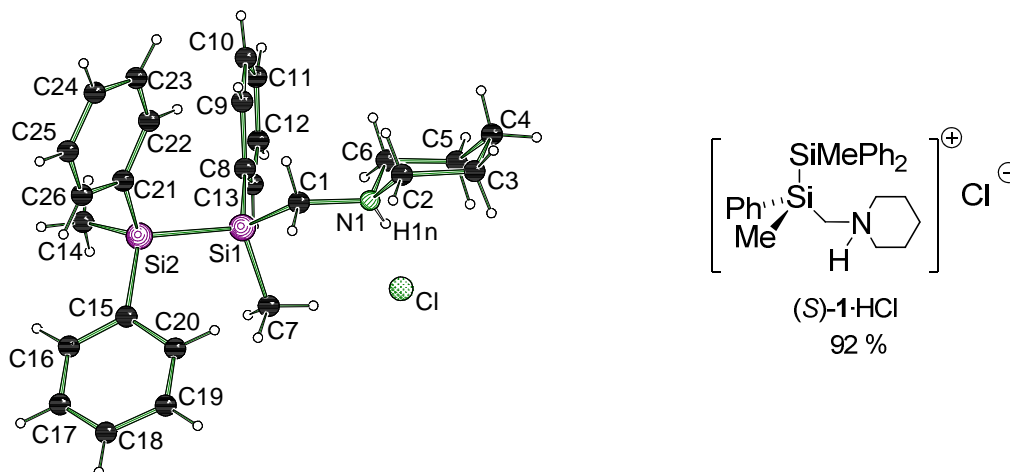


Abb. 4.1 Molekülstruktur von (S)-1-HCl im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme des Wasserstoffatoms am Stickstoff – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(7) 1.867(3), Si(1)–C(8) 1.877(3), Si(1)–C(1) 1.910(3), Si(1)–Si(2) 2.3672(13), C(7)–Si(1)–C(8) 109.25(16), C(7)–Si(1)–C(1) 109.98(16), C(8)–Si(1)–C(1) 109.23(14), C(7)–Si(1)–Si(2) 109.45(12), C(8)–Si(1)–Si(2) 110.01(10), C(1)–Si(1)–Si(2) 108.90(10).

Die Synthese des zweiten kristallinen Feststoffes (und auch des unten folgenden dritten) von **1** war hingegen deutlich ungewöhnlicher: im Zusammenhang mit den in Kap. 4.3 geschilderten Kristallisationsstudien unter Einsatz von Übergangsmetallsalzen des Typs MX_2 wurde (*R*)-**1** in einer nicht vorgetrockneten Mischung aus Aceton und Acetonitril gelöst und mit zwei Äquivalenten an Mangan(II)-bromid versetzt. Überraschender Weise hatte dies nach Lagerung für 24 h bei Raumtemperatur die Bildung des entsprechenden Hydrobromids des Disilans in einkristalliner Form zur Folge, das nach Waschen mit wenig Diethylether erfolgreich in einer Ausbeute von 58 % isoliert werden konnte (vgl. Abb. 4.2). Demzufolge hatte sich in der Reaktionsmischung unter diesen Bedingungen in Gegenwart von Spuren von Wasser aus dem Metall(II)bromid *in-situ* ausreichend Bromwasserstoff gebildet um diese nicht erwartete, kristalline Spezies zu formen. Da für gewöhnlich Kristallisationen mit HBr nicht so leicht zu verwirklichen sind, stellt diese Methode eine milde Variante zur Bereitstellung adäquater Mengen der Säure dar.

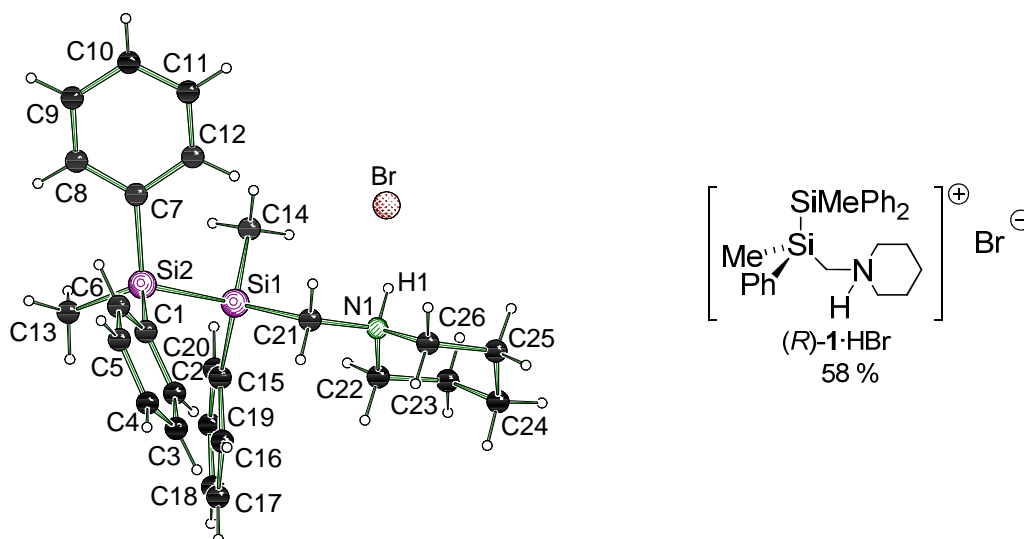


Abb. 4.2 Molekülstruktur von (R) -1·HBr im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme des Wasserstoffatoms am Stickstoff – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(14)–Si(1) 1.857(8), C(15)–Si(1) 1.893(7), Si(1)–Si(2) 2.357(2), N(1)–C(21)–Si(1) 120.4(4), C(14)–Si(1)–C(15) 109.3(3), C(14)–Si(1)–C(21) 110.8(3), C(15)–Si(1)–C(21) 109.3(3), C(14)–Si(1)–Si(2) 109.1(2), C(15)–Si(1)–Si(2) 110.1(2), C(21)–Si(1)–Si(2) 108.36(18).

(R) -1·HBr kristallisierte aus Aceton/Acetonitril im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form farbloser Würfel (vgl. Abb. 4.2 und Tab. 4.1 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Mit einem Wert von 2.36 Å ist der Si–Si-Abstand identisch zu dem eben geschilderten des Hydrochlorids und vergleichbar zu dem der bereits dargestellten, enantiomerenreinen Oligosilane.^[30,8,44] Auch alle anderen Bindungsparameter befinden sich wieder im für diese Verbindungsklasse bekannten Bereich. Auch hier liegt im Kristall eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom am Stickstoff und dem Halogenidgegenion vor, welche aufgrund des zunehmenden Radius des Bromids im Vergleich zum Chlorid der zuvor gezeigten Struktur einen leicht erhöhten Wert aufweist (H1–Br: 2.31 Å; N1–H1–Br: 167.2 °).^[117] In Übereinstimmung mit der bekannten Molekülstruktur im Kristall des enantiomerenreinen Disilans (R) -1· (R) -Mandelsäure konnte die absolute Konfiguration als (R) -Konfiguration bestimmt werden.

Auf prinzipiell analoge Weise gelang es in diesem Zusammenhang durch Versetzen des enantiomerenreinen, trimethylsilylsubstituierten Disilans (R) -17 mit einer äquimolaren Menge an Zink(II)iodid, gelöst in einer nicht vorgetrockneten Mischung aus Aceton und Acetonitril, das entsprechende Hydroiodid (R) -17·HI nach 24 h Lagerung bei RT in einer Ausbeute von 54 % in einkristalliner Form zu isolieren (vgl. Abb. 4.3). Auch hier hatte sich offensichtlich in der Reaktionsmischung unter diesen Bedingungen in Gegenwart von Spuren von Wasser aus dem Metall(II)halogenid *in-situ* in quantitativer Menge die Säure gebildet.

Tab. 4.1 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (S)-1·HCl, (R)-1·HBr und (R)-17·HI.

Verbindung	(S)-1·HCl	(R)-1·HBr	(R)-17·HI
Empirische Formel	C ₂₆ H ₃₄ NSi ₂ Cl	C ₂₆ H ₃₄ NSi ₂ Br	C ₁₆ H ₃₀ NSi ₂ I
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	452.17	496.64	419.49
Temperatur [K]		173(2)	
Wellenlänge [Å]		0.71073	
Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe (Nr.)		<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	
<i>a</i> [Å]	10.120(2)	10.045(4)	8.1547(16)
<i>b</i> [Å]	13.289(3)	13.622(5)	10.438(2)
<i>c</i> [Å]	18.598(4)	18.682(7)	24.085(5)
Zellvolumen [Å ³]	2501.3(9)	2556.4(16)	2050.1(7)
Z		4	
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.201	1.285	1.359
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.262	1.714	1.673
<i>F</i> (000)	968	1056	856
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.20	0.40 x 0.20 x 0.20	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich θ [°]	1.88 – 26.00	1.85 – 25.00	1.69 – 26.00
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 5	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Gemessene Reflexe	45451	4208	24846
Unabhängige Reflexe	4911 (<i>R</i> _{int} = 0.0769)	3335 (<i>R</i> _{int} = 0.0491)	4025 (<i>R</i> _{int} = 0.0784)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²		
Daten / Restraints / Parameter	4911 / 0 / 277	3335 / 0 / 276	4025 / 0 / 189
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.051	0.625	1.049
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0544, <i>wR</i> 2 = 0.1173	<i>R</i> 1 = 0.0439, <i>wR</i> 2 = 0.0588	<i>R</i> 1 = 0.0626, <i>wR</i> 2 = 0.1122
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0559, <i>wR</i> 2 = 0.1181	<i>R</i> 1 = 0.0936, <i>wR</i> 2 = 0.0690	<i>R</i> 1 = 0.0699, <i>wR</i> 2 = 0.1154
Absoluter Strukturparameter	0.05(10)	0.038(13)	0.03(4)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.436 und -0.218	0.435 und -0.361	0.552 und -1.457

(*R*)-17·HI kristallisierte aus Aceton/Acetonitril im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ in Form farbloser Plättchen (vgl. Abb. 4.3 und Tab. 4.1 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Alle Bindungslängen und Bindungswinkel befinden sich erneut im bekannten Bereich. Erwähnt sei aber, dass in dieser Struktur ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoff am Stickstoff und dem Halogenidgegenion vorliegt (nicht dargestellt, da sie vom Iodid des einen Moleküls zum Wasserstoff am Stickstoff eines zweiten ausgebildet wird) und erwartungsgemäß den größten Wert der drei vorgestellten Systeme besitzt (H1–Br: 2.80 Å; N1–H1–Br: 158.1 °).^[117] Die absolute Konfigu-

ration von (*R*)-**17**·HI konnte analog zu den bisherigen Ergebnissen als (*R*)-Konfiguration bestimmt werden.

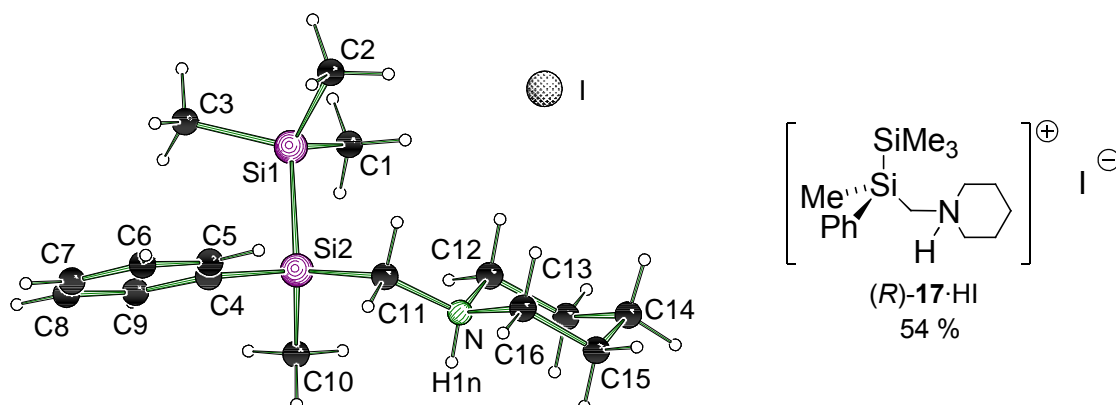
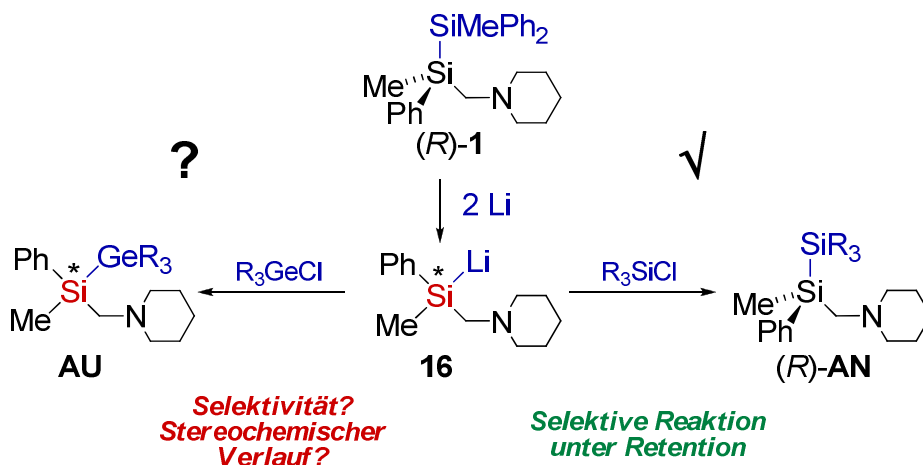


Abb. 4.3 Molekülstruktur von (*R*)-**17**·HI im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme des Wasserstoffatoms am Stickstoff – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(4)–Si(2) 1.886(9), C(11)–Si(2) 1.911(8), Si(1)–Si(2) 2.340(3), C(3)–Si(1)–Si(2) 107.5(4), C(2)–Si(1)–Si(2) 109.1(3), C(4)–Si(2)–C(11) 111.8(4), C(4)–Si(2)–Si(1) 112.7(3), C(11)–Si(2)–Si(1) 111.0(3).

Somit lässt sich als wichtige Beobachtung festhalten, dass beide zuletzt gezeigten Synthesen mit Metall(II)halogeniden offensichtlich milde Varianten zur Bereitstellung adäquater Mengen an HBr sowie HI darstellen. Dies ist vor allem unter dem Gesichtspunkt von Interesse, da gewöhnlich Kristallisationen mit HBr bzw. HI nicht so leicht zu verwirklichen sind. Zudem bestätigen die erhaltenen Strukturen den stereochemischen Verlauf der in Schema 4.4 aufgezeigten Reaktionssequenz.

4.1.2 Synthese des ersten enantiomerenreinen Silagermans

Wie in Schema 4.4 gezeigt, stellt die Reaktion zwischen enantiomerenreinen Lithiosilanen und Chlorsilanen ein potentes Werkzeug zur Synthese funktionalisierter, optisch reiner Oligosilane dar. Unbekannt ist jedoch bislang die Reaktivität dieser stereochemisch reinen Lithiosilane gegenüber den homologen Chlorgermanen. Aufbauend auf der bekannten Reaktivität und Selektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Chlorsilanen sollte beispielhaft für diese Verbindungsklasse die Reaktion dieses Lithiosilans gegenüber Chlorgermanen untersucht werden (vgl. Schema 4.5).

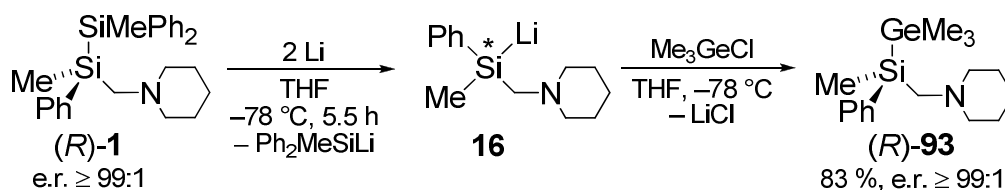


Schema 4.5 Bekannte Reaktion eines enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Chlorsilanen (rechts) und noch unbekannte Reaktivität gegenüber Chlorgermanen (links).

Die zentralen, zu beantwortenden Fragen lassen sich wie folgt formulieren:

- Welche Produktverteilung erhält man bei der Umsetzung des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Chlorgermanen?
- Welchen stereochemischen Verlauf weist die Gesamtreaktionssequenz zu Silagermanen auf?

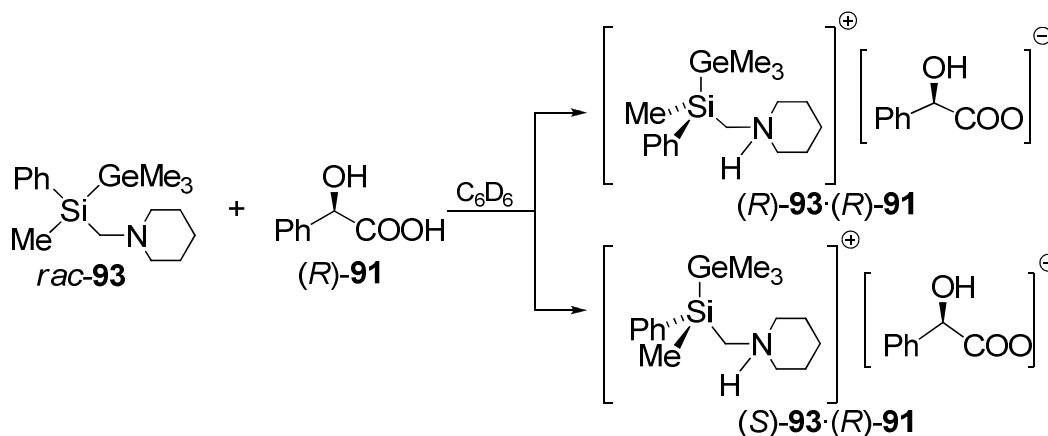
Zur Klärung dieser Fragen wurde das enantiomerenreine Disilan (*R*)-**1** durch die bekannte, selektive Si–Si-Bindungsspaltung mit Lithium in THF bei -78 °C in das enantiomerenreine Lithiosilan **16** überführt. Als Abfangreagenz wurde Trimethylchlorgerman aufgrund der Ähnlichkeit des entstehenden Reaktionsproduktes zum bekannten Disilan **17** gewählt (eine detaillierte Begründung folgt). Nach anschließender Aufarbeitung des Rohproduktes durch einen „Ethernungsgang“^[120] konnte das gewünschte Silagerman (*R*)-**93** in einer Ausbeute von 83 % erstmals dargestellt und vollständig charakterisiert werden (vgl. Schema 4.6). Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciums konnte durch anschließende Überführung in das entsprechende Methyljodid, (*R*)-**93**·MeI, als (*R*)-Konfiguration bestimmt werden. (*R*)-**93** stellt das erste synthetisierte, enantiomerenreine Silagerman der Literatur dar.^[121]



Schema 4.6 Synthese des enantiomerenreinen Silagermans (*R*)-**93** durch selektive Si–Si-Bindungsspaltung im Disilan (*R*)-**1**.

Die GC/MS-Analyse des Rohproduktes zeigte, dass nur das gewünschte Silagerman sowie das aufgrund der Synthesemethode bedingte (Diphenylmethylsilyl)trimethylgerman als Nebenprodukt entstehen. Somit gelingt es durch die Abfangreaktion enantiomerenreiner Lithiosilane mit Chlorgermanen die entsprechenden Silagermane selektiv zu synthetisieren.

Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (*R*)-**93** wurde durch eine analoge Reaktionsführung unter Verwendung von *rac*-**1** mit Lithium in THF und Aufarbeitung des Rohproduktes durch einen „Ethernengang“^[120] auch das racemische Silagerman *rac*-**93** in einer Gesamtausbeute 78 % erstmals synthetisiert und vollständig charakterisiert. Aufgrund der nicht gegebenen Racemisierungsgefahr wurde die Synthese jedoch bei einer erhöhten Temperatur (0 °C) durchgeführt, was zugleich eine Verkürzung der Gesamtreaktionszeit auf 3.5 h erlaubte.



Schema 4.7 Reaktion des racemischen Silagermans *rac*-**93** mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] unter Ausbildung der beiden diastereomeren Salze (*R*)-**93**·(*R*)-**91** und (*S*)-**93**·(*R*)-**91**.

Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte schließlich in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure in Deuterobenzol. Dabei führt die Umsetzung von *rac*-**93** mit (*R*)-Mandelsäure zur Bildung zweier diastereomerer Salze, die im ¹H-NMR-Spektrum unterschieden werden können. Exemplarisch für alle in dieser Dissertation noch folgenden Enantiomerenreinheitsbestimmungen mit (*R*)-Mandelsäure zeigt Schema 4.7 die Bildung der beiden Diastereomere auf.

Unter den gewählten Bedingungen konnte für das Silagerman *rac*-**93** eine Separation der Signale der SiCH₃- sowie der SiCH₂N-Gruppe am stereogenen Siliciumzentrum beobachtet werden. Dabei waren die Resonanzsignale der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum für eine separate Integration ausreichend getrennt und lieferten, wie erwartet, die beiden Signale in einem Verhältnis von 50:50. Der Vergleich des erhaltenen ¹H-NMR-Spektrums der racemischen Verbindung (Abb. 4.4, links) mit dem der enantiomerenreinen (Abb. 4.4, rechts) zeigt, dass (*R*)-**93** mit einem e.r.-Wert von $\geq 99:1$

dargestellt werden konnte. Dies zeigt sich durch die Abwesenheit des Resonanzsignals der Methylgruppe des zweiten Diastereomers.

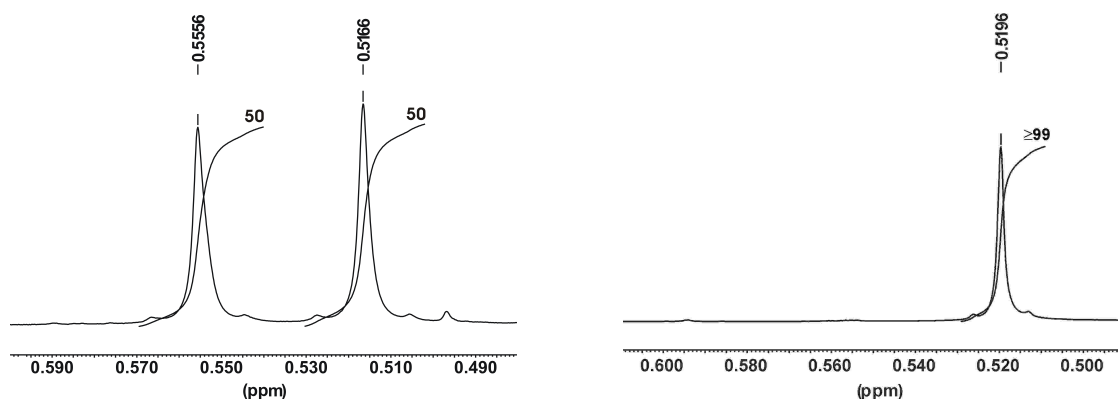


Abb. 4.4 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von *rac*-**93**-(*R*)-Mandelsäure (links, $\delta^{\text{S,R}} = 0.52$ ppm, $\delta^{\text{S,R}} = 0.56$ ppm) und des enantiomerenreinen Disilans (*R*)-**93**-(*R*)-Mandelsäure (rechts, $\delta^{\text{R,R}} = 0.52$ ppm).

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des enantiomerenreinen Silagermans (*R*)-**93** und damit zur Bestimmung des stereochemischen Verlaufs der Gesamtreaktion aus Si–Si-Spaltung und anschließender Abfangreaktion des Lithiosilans mit Trimethylchlorgerman wurde (*R*)-**93** mit etherischer HCl-Lösung bzw. Methyljodid versetzt. Wie bereits oben erwähnt, gelang es hierbei die absolute Konfiguration des Silagermans in Form seines Methyljodids (*R*)-**93**·MeI als (*R*)-Konfiguration zu bestimmen. Dazu wurde (*R*)-**93** mit einem Äquivalent Methyljodid für 6 h bei RT gerührt und nach anschließendem Entfernen des Lösungsmittels des erhaltene Pulver in wenig *i*-PrOH wieder gelöst. Nach Zugabe von Et₂O bis zur auftretenden Trübung und Lagerung bei –30 °C konnte einkristallines (*R*)-**93**·MeI erstmals in einer Gesamtausbeute von 90 % isoliert und vollständig charakterisiert werden.

(*R*)-**93**·MeI kristallisierte aus *i*-PrOH/Et₂O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁ in Form farbloser Nadeln (vgl. Abb. 4.5 und Tab. 4.2 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung), wobei die asymmetrische Einheit insgesamt vier Moleküle des enantiomerenreinen Silagermans enthält. Mit einem durchschnittlichen Wert von 2.39 Å sind die Si–Ge-Bindungslängen etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Silicium und Germanium (2.40 Å), befinden sich jedoch damit im typischen Bereich anderer, achiraler Silagermane.^[122] Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass durch um die Si–Ge- und Si–C(11)-Bindungen hervorgerufene Drehungen alle vier Moleküle der asymmetrischen Einheit unterschiedliche Konformationen besitzen. Die zudem großen Ellipsoide (vgl. Kap. 8 – Anhang) der Trimethylgermylgruppen weisen weiter auf eine geringe Energiebarriere der Rotation um die Silicium-Germanium-Bindung hin.

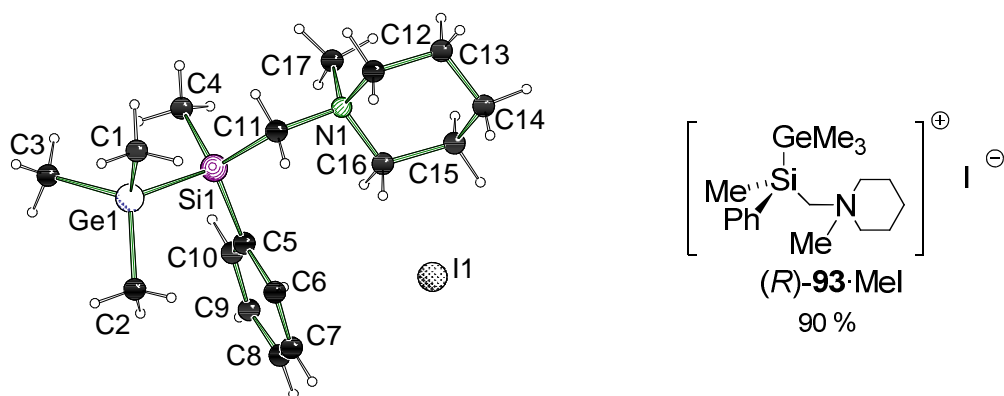


Abb. 4.5 Molekülstruktur von (*R*)-**93**·MeI (Molekül 1 von 4) im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–Ge(1) 2.391(3), C(4)–Si(1) 1.867(11), C(5)–Si(1) 1.906(11), C(11)–Si(1) 1.902(10), C(1)–Ge(1)–Si(1) 111.0(4), C(11)–Si(1)–Ge(1) 102.8(3), N(1)–C(11)–Si(1) 123.7(6).

Der Kristallisationsversuch von (*R*)-**93** mit einem Äquivalent etherischer HCl-Lösung lieferte das gewünschte Hydrochlorid ebenfalls in guter Ausbeute von 86 % in kristalliner Form. Jedoch waren die erhaltenen Kristalle für eine anschließende Röntgenstrukturanalyse aufgrund ihrer geringen Größe ungeeignet.

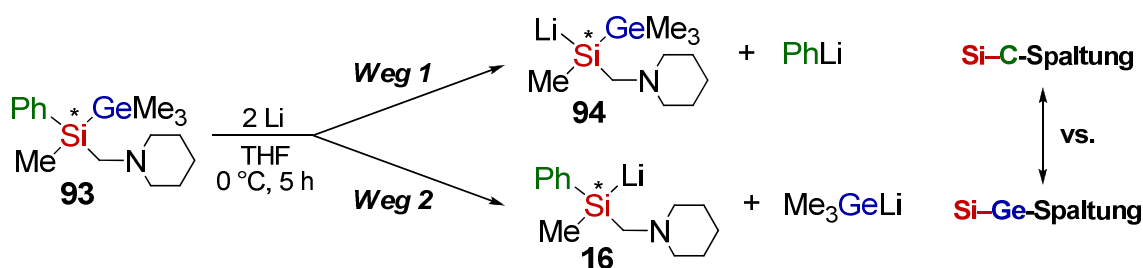
Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Reaktion von enantiomerenreinen Lithiosilanen mit Chlorgermanen die selektive Darstellung enantiomerenreiner Silagermane in guter Ausbeute möglich ist. Analog zur verwandten Synthese enantiomerenreiner Oligosilane verläuft auch hier die Gesamtreaktionssequenz bestehend aus Si–Si-Spaltung und Abfangreaktion des Lithiosilans mit Chlorgermanen bei einer Temperatur von -78 °C unter vollem Erhalt der absoluten Konfiguration (Retention) am stereogenen Siliciumzentrum.

4.1.3 Unerwartete Si–Ge Bindungsspaltung

Für die im vorherigen Kapitel geschilderte Abfangreaktion des Lithiosilans **16** wurde als Elektrophil gezielt Trimethylchlorgerman aufgrund der großen Ähnlichkeit des entstehenden Reaktionsproduktes **93** zum bereits bekannten und hinsichtlich seiner Reaktivität untersuchten Disilan **17** gewählt. In der neu synthetisierten Verbindung ist lediglich das Siliciumatom gegen ein Germaniumatom ausgetauscht. Von zentralem Interesse war nun die Frage nach der Reaktivität bzw. Stabilität des Silagermans **93** im Vergleich zum Disilan **17**. Obgleich die Si–Ge-Bindung in **93** mit einem Wert von 2.39 Å eine vergleichbare Länge wie die Si–Si-Bindung in **17** (2.35 Å) besitzt und obwohl die Bindungsenergie der Si–Ge-Bindung in einem ähnlichen Bereich ($\approx 200\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) wie

die einer Si–Si-Bindung ($\approx 220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) liegt,^[1,123] lässt beides nicht zwangsweise auf die gleiche Reaktivität und Stabilität der verwandten Verbindungen schließen.

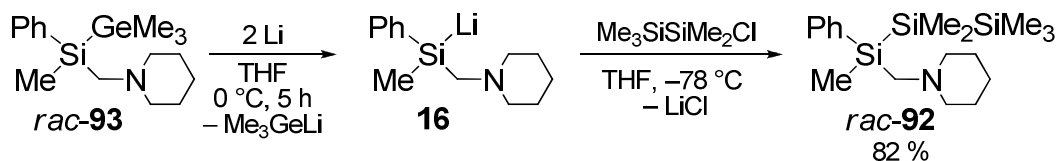
Dies konnte durch das Reaktionsverhalten beider Systeme gegenüber elementarem Lithium aufgezeigt werden. Potentielle Produkte der Reaktion von **93** mit Lithium sind die Lithiosilane **94** via Si–C-Spaltung (vgl. Schema 4.8, Weg 1) und **16** via Si–Ge-Spaltung (vgl. Schema 4.8, Weg 2) oder eine Mischung aus beiden. Für das Disilan **17** ist hingegen bekannt, dass unter denselben Bedingungen eine selektive Si–C-Bindungsspaltung mit ausschließlicher Bildung des Lithiosilans **29** stattfindet.



Schema 4.8 Potentielle Spaltungsprodukte bei der Reaktion des Silagermans **93** mit Lithium.

Beide Reaktionsprodukte wären hierbei von synthetischem Interesse: würde die Reaktion von (*R*)-**93** mit Lithium in einer Si–Ge-Bindungsspaltung resultieren, so wäre dies die erste Synthese eines enantiomerenreinen Lithiosilans ausgehend von einem enantiomerenreinen Silagerman (sofern die Bildung unter Stereoerhalt verläuft). Andererseits würde die Spaltung der Si–C Bindung zur Synthese des ersten enantiomerenreinen, germlysubstituierten Lithiosilans mit stereogenem Siliciumzentrum führen.

Die Umsetzung von *rac*-**93** mit Lithium in THF bei 0 °C resultierte in der für die Bildung von Lithiosilanen bekannten Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches. Durch Abfangreaktion des gebildeten Primärproduktes mit Pentamethylchlordisilan und anschließender Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] gelang es so, das schon in eigener Arbeit synthetisierte, racemische Trisilan *rac*-**92** in einer Gesamtausbeute von 82 % zu isolieren (vgl. Schema 4.9). Sowohl NMR-spektroskopische Untersuchungen als auch GC/MS-Analyse des unaufgearbeiteten Reaktionsrohproduktes zeigten, das ausschließlich das Lithiosilan **16** durch selektive Si–Ge-Spaltung entsteht. Dabei konnten keinerlei Spuren des zweiten denkbaren Lithiosilans (**94**, über Si–C-Spaltung) im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.



Schema 4.9 Synthese von *rac*-**92** durch selektive Si–Ge-Spaltung im Silagerman **93**.

Zum Auffinden einer geeigneten Kristallisationsmethode des Trisilans (an *rac-92* orientierend für die spätere Kristallisation der enantiomerenreinen Verbindung durchgeführt) wurde *rac-92* im Anschluss mit einem Äquivalent Methyljodid für 6 h bei RT gerührt und der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff in wenig *i*-PrOH wieder gelöst. Durch eine diffusions-kontrollierte Kristallisation mit *n*-Pentan gelang es das Methyljodid *rac-92*·MeI erstmals zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. *Rac-92*·MeI kristallisierte aus *i*-PrOH/*n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form farbloser Nadeln (vgl. Abb. 4.6 und Tab. 4.2 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Der Mittelwert der Si–Si-Abstände hat einen Wert von 2.353(4) Å und liegt damit im für Si–Si-Einfachbindungen üblichen Bereich. Betrachtet man die Si1–Si2 sowie die Si2–Si3 Bindungsachse, so fällt auf, dass in beiden Fällen die jeweiligen Substituenten der Siliciumatome eine nahezu perfekt gestaffelte Konformation zu einander einnehmen.

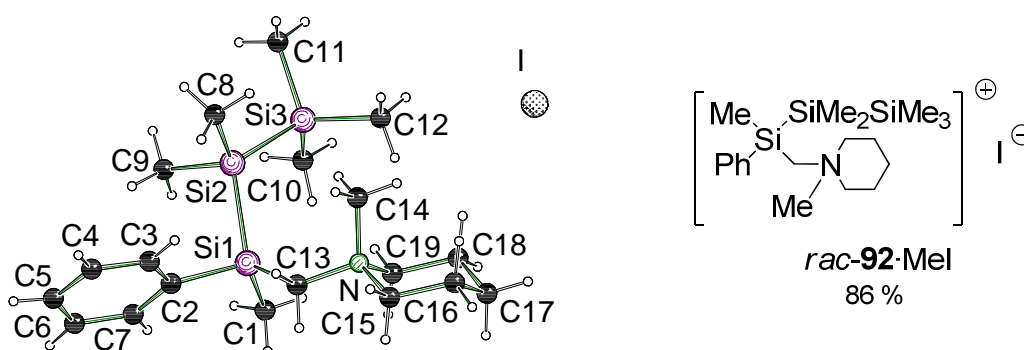
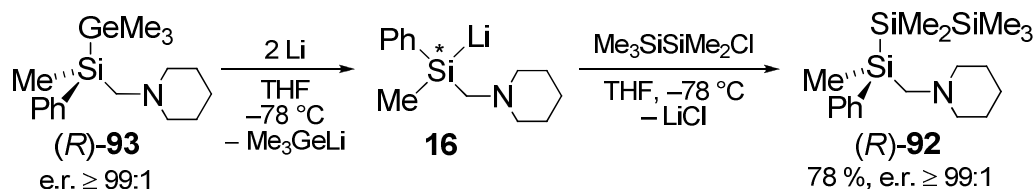


Abb. 4.6 Molekülstruktur von *rac-92*·MeI im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(2)–Si(3) 2.347(4), Si(2)–Si(1) 2.360(4), C(13)–Si(1) 1.914(10), C(2)–Si(1) 1.909(9), C(1)–Si(1) 1.881(11), Si(3)–Si(2)–Si(1) 117.27(15).

Durch analoge Reaktionsführung konnte, ausgehend vom enantiomerenreinen Silagerman (*R*)-**93**, das enantiomerenreine Trisilan (*R*)-**92** in einer Gesamtausbeute von 78 % nach Aufarbeitung isoliert werden (e.r. ≥ 99:1). Aufgrund der eintretenden Racemisierung des Lithiosilans bei Raumtemperatur wurde hierfür erneut die Reaktion bei einer Temperatur von -78 °C durchgeführt (vgl. Schema 4.10).

Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (*R*)-**92** erfolgte nach der in der eigenen Diplomarbeit bereits beschriebenen Methode in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure in CDCl_3 . Eine detaillierte Beschreibung der relevanten Spektrenausschnitte ist dort zu finden.^[8,121]



Schema 4.10 Synthese des enantiomerenreinen Trisilans (*R*)-**92** über selektive Si–Ge-Bindungsspaltung im Silagerman (*R*)-**93**

Tab. 4.2 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*R*)-**93**·Mel und *rac*-**92**·Mel.

Verbindung	(<i>R</i>)- 93 ·Mel	<i>rac</i> - 92 ·Mel
Empirische Formel	C ₁₇ H ₃₂ GeINSi	C ₁₉ H ₃₈ NSi ₃ l
Formelmass [g·mol ⁻¹]	478.02	537.45
Temperatur [K]		173(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	17.094(6)	14.886(3)
<i>b</i> [Å]	12.559(7)	16.969(3)
<i>c</i> [Å]	22.155(12)	10.066(2)
β [°]	112.038(14)	93.48(3)
Zellvolumen [Å ³]	4409(4)	2538.1(9)
Z	8	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.440	1.287
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.841	1.406
<i>F</i> (000)	1920	1016
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.10	0.60 x 0.10 x 0.10
Messbereich θ [°]	0.99 – 25.00	2.36 – 25.00
Index-Breite	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	32165	9955
Unabhängige Reflexe	15341 (<i>R</i> _{int} = 0.0414)	4267 (<i>R</i> _{int} = 0.0630)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	15341 / 1 / 777	4267 / 0 / 224
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.069	1.021
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0531, <i>wR</i> 2 = 0.1274	<i>R</i> 1 = 0.0657, <i>wR</i> 2 = 0.1744
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0647, <i>wR</i> 2 = 0.1338	<i>R</i> 1 = 0.0978, <i>wR</i> 2 = 0.1917
Absoluter Strukturparameter	0.017(17)	-
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.131 und -0.161	1.901 und -0.985

Zur Ermittlung der absoluten Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum von (*R*)-**92** und dadurch des stereochemischen Verlaufs der in Schema 4.10 beschriebenen Reaktion wurden im folgenden Kristallisationsexperimente durchgeführt. Analog zur

racemischen Verbindung gelang es durch Versetzen von (*R*)-**92** mit einem Äquivalent MeI einen kristallinen Feststoff zu isolieren. Jedoch war dieser aufgrund geringer Größe der Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ungeeignet. Weitere Kristallisationsversuche mit je einem Äquivalent HCl, H₂SO₄, (*R*)-Mandelsäure und AcOH blieben ebenfalls ohne Erfolg. Im Rahmen anschließender Folgefunktionalisierungen wurde (*R*)-**92** mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi zur Reaktion gebracht und zur langsamen Kristallisation bei –78 °C gelagert. Das durch die selektive Deprotonierung der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum erzeugte, entsprechende α -lithiierte Trisilan konnte anschließend in Form eines einkristallinen Feststoffes isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen werden. So konnte dem stereogenen Siliciumzentrum schließlich (*R*)-Konfiguration zugeordnet werden (die Diskussion zur Synthese und der Molekülstruktur im Kristall folgt in Kap. 4.2.2).

Als vorläufige Ergebnisse lassen sich somit an dieser Stelle die beiden folgenden zentralen Punkte festhalten:

- i) Ausgehend vom enantiomerenreinen Silagerman (*R*)-**93** lassen sich durch selektive Si–Ge-Spaltung mit Lithium und anschließender Abfangreaktion mit Chlorsilanen enantiomerenreine Oligosilane unter Retention der absoluten Konfiguration über die Gesamtreaktionssequenz darstellen.
- ii) Trotz ihrer großen strukturellen Ähnlichkeit weisen die beiden Verbindungen (*R*)-**93** und (*R*)-**17** ein deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten auf: das Disilan reagiert unter Si–C-, das Silagerman unter Si–Ge-Spaltung.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich folgend die Frage:

➤ **Welche Ursachen hat das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden Silane 93 und 17?**

Generell gilt, dass alle bei diesen Reaktionen möglichen Bindungsspaltungen – Si–C, Si–Si und Si–Ge – mit Lithium aufgrund des Entstehens von ionischen Verbindungen stark exotherm verlaufen sollten. Auf der Grundlage eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes mit einem Edukt-ähnlichen Übergangszustand erwartet man dabei die bevorzugte Spaltung der Bindungen in folgender Reihenfolge: Si–Ge > Si–Si > Si–C. Allerdings verlaufen die beschriebenen Element-Element-Spaltungen durch Elektronenübertragungs- (ET) Prozesse, welche sowohl signifikante strukturelle und elektronische Veränderungen der beteiligten Spezies als auch die Umorientierung der Solvensmoleküle hervorrufen können.^[124] Dabei werden zwei verschiedene Mechanismen für die durch ET eines Metalls hervorgerufenen Spaltungen von Bindungen diskutiert: bei einigen Systemen verläuft die Elektronenaufnahme der Akzeptorspezies (AB) und die

folgende σ -Bindungsspaltung unter Ausbildung eines Radikals (A^\bullet) und eines Anions (B^-) konzertiert in einem Einstufenprozess.^[125] Für die meisten bekannten Verbindungen verläuft dieser dissoziative Mechanismus hingegen stufenweise mit dem Radikalanion ($AB^{\bullet-}$) als diskretes Intermediat eines Zweistufenprozesses.^[126] Abb. 4.7 gibt einen Überblick über die beschriebenen Mechanismen.

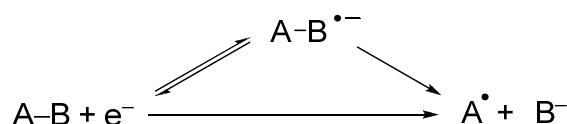


Abb. 4.7 Angenommene Mechanismen von ET-induzierten, EI–EI-Bindungsspaltungen.

Nach *Maran et al.* folgt die Spaltung von Schwefel-Schwefel-Bindungen dem stufenweisen Mechanismus, wobei sie dabei zwischen zwei Extremfällen unterscheiden: i) Zum einen wird ein stärker konzertierter Mechanismus diskutiert, bei dem das SOMO des involvierten Radikalanion-Intermediates nahezu das gleiche Aussehen wie das σ^* -Orbital der zu spaltenden Bindung besitzt. In diesem Fall ruft der Elektronentransfer auf die Akzeptorspezies eine deutliche Bindungsverlängerung hervor. ii) Zum anderen wird ein überwiegend stufenweiser Mechanismus diskutiert bei dem sich SOMO und σ^* -Orbital stark in ihrem Aussehen unterscheiden und die zu spaltende Bindung nur geringfügig verlängert wird. Jedoch wurden bislang noch keinerlei Studien bezüglich des Ablaufs dieser Mechanismen bei Disilanen durchgeführt. Da die Si–Si-Bindung jedoch ähnlich der Schwefel-Schwefel-Bindung ist, sollen in der folgenden Diskussion die Ergebnisse an letzterer als Grundlage dienen.^[125c,125h,125i]

Um ein besseres Verständnis für den jeweils ablaufenden Reaktionsmechanismus der Verbindungen **93** und **17** mit elementarem Lithium zu erlangen sowie den Grund für die Bildung verschiedener Produkte zu verstehen, wurden zwei Modellsysteme mittels DFT-Studien auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31+G(d) untersucht.^[127] Dazu wurden die gewählten Modellverbindungen [PhH₂SiSiH₃ (**95**) für das Disilan **17** und PhH₂SiGeH₃ (**96**) für das Silagerman **93**] sowohl als neutrale Spezies, als auch als Radikalanion PhH₂SiEIH₃^{•-} (EI = Si bzw. Ge) optimiert. In beiden Fällen führte der ET zu einer geringen Si–EI (EI = Si oder Ge) Bindungsverlängerung (**95** nach **95**^{•-}: Si–Si: von 2.358 auf 2.481 Å; **96** nach **96**^{•-}: Si–Ge: von 2.364 auf 2.487 Å). Weiterhin resultierte der ET in einer Si–Ph-Bindungsverlängerung im Disilan von 1.886 Å (**95**) auf 1.902 Å (**95**^{•-}), wohingegen es zu einer Bindungsverkürzung von 1.880 Å (**96**) auf 1.862 Å (**96**^{•-}) im Silagerman kommt. Abb. 4.8 zeigt alle berechneten Grenzorbitale der neutralen Systeme (HOMO und LUMO) sowie das SOMO des Radikalanions. Dabei gibt die Form des SOMO's die Aufenthaltsmöglichkeiten des ungepaarten Elektrons sowie mögliche Bereiche seiner Stabilisierung nach dem ET an.

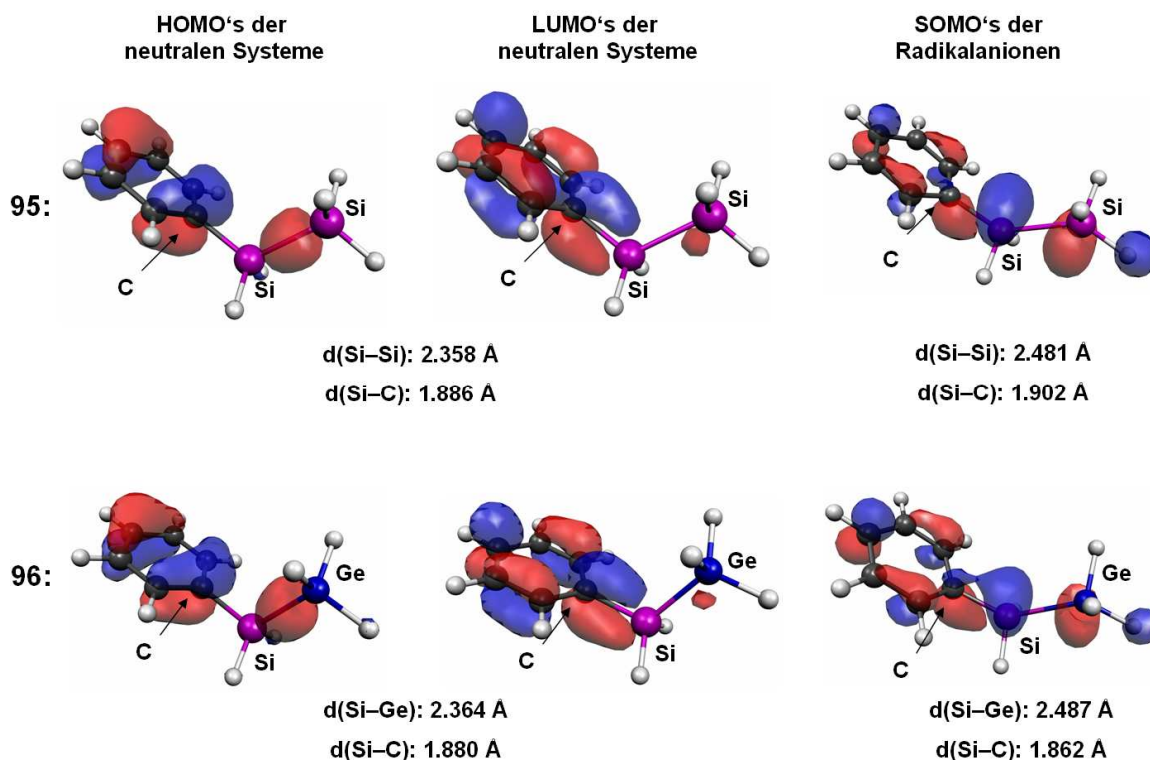


Abb. 4.8 HOMO's (links) und LUMO's (Mitte) der beiden neutralen Modellverbindungen $\text{PhH}_2\text{SiSiH}_3$ (**95**) und $\text{PhH}_2\text{SiGeH}_3$ (**96**) sowie SOMO's der entsprechenden Radikal-anionen (rechts); *Molekel-Darstellung*.^[128]

Tab. 4.3 Absolute Energien der Modellverbindungen $\text{PhH}_2\text{SiSiH}_3$ (**95**), $\text{PhH}_2\text{SiSiH}_3^{\cdot-}$ (**95⁻**), $\text{PhH}_2\text{SiGeH}_3$ (**96**) und $\text{PhH}_2\text{SiGeH}_3^{\cdot-}$ (**96⁻**) [B3LYP/6-31+G(d)].

Verbindung	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
$\text{PhH}_2\text{SiSiH}_3$ (95)	-813.6533663	-813.520499
$\text{PhH}_2\text{SiSiH}_3^{\cdot-}$ (95⁻)	-813.6410417	-813.513480
$\text{PhH}_2\text{SiGeH}_3$ (96)	-2599.164527	-2599.033456
$\text{PhH}_2\text{SiGeH}_3^{\cdot-}$ (96⁻)	-2599.153726	-2599.028895

Diese genannten Veränderungen lassen sich mit Hilfe zweier Effekte verstehen: i) Obwohl das SOMO zwischen Silicium und Kohlenstoff in beiden Fällen überwiegend antibindenden Charakter besitzt so lässt sich bei beiden Systemen auch ein kleiner π -bindender Anteil erkennen (vgl. Abb. 4.8: auf der unteren Seite der Bindung ist die Wechselwirkung zwischen rotem und blauen Bereich ausschließlich antibindend wohingegen auf der Oberseite geringe π -bindende Wechselwirkungen zwischen den beiden blauen Orbitallappen vorliegen). Wie aus Abb. 4.8 ersichtlich, ist dieser π -bindende Anteil des SOMO's bei **96⁻** deutlich größer als bei **95⁻** was zu einer stärkeren Bindung für ersteres führt. ii) Zusätzlich ergibt sich aus den quantenchemischen Berechnungen auch ein merklicher Unterschied, was den ionischen Anteil der Si-C Bindungen in **95** und **96** betrifft: das Produkt der NBO-Ladungen des Siliciums (+ve) und des Kohlenstoffs (-ve) erhöht sich bei der Reduktion von **96** (**96**: -0.350, **96⁻**: -0.364) was auf stärkere elektrostatische Wechselwirkungen hindeutet; bei der

Reduktion von **95** erniedrigt sich hingegen dieses Produkt (**95**: -0.338 , **95⁻**: -0.270), was wiederum eine Schwächung des ionischen Bindungsanteils bedeutet. Auch dieser Effekt bewirkt eine Schwächung der Si–C-Bindung im Modellsystem **95** was zusammen mit dem erstgenannten schließlich die Reaktivität zugunsten der im Experiment beobachteten Si–C-Spaltung lenkt.

Sowohl HOMO als auch LUMO der jeweiligen neutralen Systeme unterscheiden sich nur geringfügig in ihrem Aussehen. Auch die SOMO's der Radikalanion-Spezies des Disilans **95⁻** und des Silagerman **96⁻** sind sich ähnlich in Form und Lage (wobei – wie bereits diskutiert – **96⁻** einen stärkeren π -bindenden Anteil besitzt). Allerdings unterscheiden sich die SOMO's beider Modellverbindung vom LUMO der entsprechenden neutralen Verbindung. Aufgrund dessen sollte in beiden Fällen die ablaufende Bindungsspaltung dem überwiegend stufenweisen Mechanismus (vgl. ii, Abb. 4.7) folgen. Unterstützt wird diese Behauptung von der angesprochenen nur geringen Si–El (El = Ge bzw. Si) Bindungsverlängerung, die für diesen Mechanismus bei den verwandten Disulfiden ebenfalls festgestellt wurde.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das SOMO der untersuchten Modellverbindungen eine Kombination des Si–Ph und Si–El (El = Si bzw. Ge) σ -antibindenden Orbitals ist und somit in beiden Fällen jeweils zwei mögliche reaktive Bindungen vorhanden sind. Hierbei deuten die in den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Ergebnisse darauf hin, dass die im Experiment beobachtet Änderung der Reaktivität vom Disilan zum Silagerman durch den unterschiedlichen ionischen Anteil in den relevanten Bindungen sowie der veränderten Lage des SOMO's – und somit verändertem bindendem Anteil (v.a. dem π -bindenden Anteil zum Aromaten) – hervorgerufen wird. Beides führt zur Verlängerung der Si–Ge- bzw. Si–Si-Bindung in **95⁻** bzw. **96⁻** sowie einer kürzeren, stärkeren Si–Ph Bindung in **96⁻**.

4.1.4 Syntheseversuch des ersten enantiomerenreinen, geryl-substituierten Trisilans

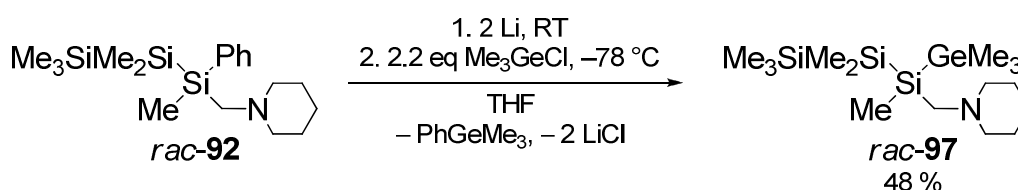
Die erfolgreiche Spaltung der Si–Si-Bindung eines Disilans setzt der allgemeinen Meinung folgend mindestens einen aromatischen Substituenten an jedem Siliciumatom voraus.^[18] So führt die Behandlung des Disilans **1** mit elementarem Lithium zur selektiven Spaltung seiner Si–Si-Bindung, wohingegen es im Disilan **17** – in dem nur ein Silicium einen aromatischen Rest trägt – zur selektiven Spaltung der Si–C-Bindung zum aromatischen Substituenten kommt (vgl. Abb. 4.9; vgl. auch Kapitel 4.1.3).



Abb. 4.9 Unterschiedliche Reaktivität von Disilanen in Abhängigkeit der Zahl der aromatischen Substituenten an den Siliciumatomen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen sollte 1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan (**92**) bezüglich seiner Reaktivität gegenüber elementarem Lithium untersucht werden. Aufgrund seiner Ähnlichkeit zum Disilan **17** mit nur einem arylsubstituierten Siliciumatom sollte die mögliche, selektive Spaltung der Si-C-Bindung zum aromatischen Substituenten für die Synthese eines Silagermans mit zentraler „Si-Si-Si-Kette“ genutzt werden. Die genaue Reaktivität des Trisilans **92** gegenüber elementarem Lithium war jedoch zu Beginn der Arbeiten unbekannt.

Zur genauen Studie wurde das Trisilan *rac*-**92** bei RT mit zwei Äquivalenten Lithium in THF versetzt. Die nach 30 Minuten auftretende Verfärbung deutete auf den Beginn der Umsetzung hin. Nach einer Reaktionszeit von 5 h bei RT und anschließender Abfangreaktion mit Trimethylchlorgerman wurde das erhaltene Rohprodukt durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] aufgearbeitet. Dadurch gelang es das prinzipiell gewünschte, racemische Silagerman **97** (vgl. Schema 4.11) in einer Gesamtausbeute von 48 % nach Destillation erfolgreich zu isolieren.



Schema 4.11 Synthese des Silagermans *rac*-**97**.

Vor der Aufarbeitung wurde die Produktzusammensetzung durch GC/MS-Analyse und ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Dabei wurden neben der gewünschten Verbindung *rac*-**97** und dem zugehörigen Nebenprodukt PhGeMe₃ (**98**) noch zwei weitere entstandene, germaniumhaltige Produkte beobachtet. Die folgende Abb. 4.10 zeigt die identifizierten Produkte der Reaktion des Trisilans **92** mit elementarem Lithium und anschließender Abfangreaktion mit Trimethylchlorgerman.

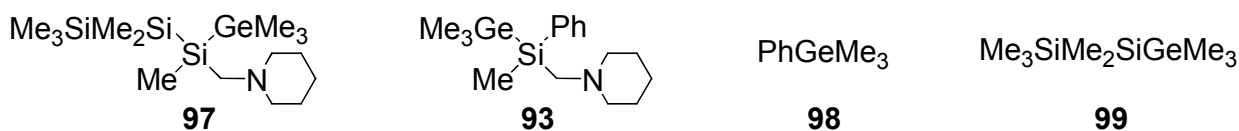
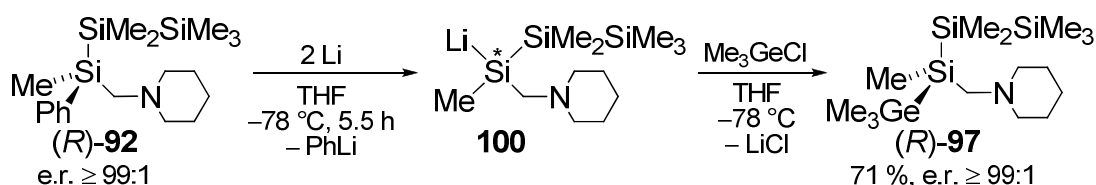


Abb. 4.10 Identifizierte Produkte bei der Reaktion des Trisilans **92** mit elementarem Lithium und Abfangreaktion mit Trimethylchlorgerman.

Interessanterweise konnte neben dem gewünschten, durch Si–C-Spaltung entstandenen Silagerman auch das oben bereits beschriebene Silagerman **93** identifiziert werden (vgl. Kap. 4.1.3). Somit findet neben der Si–C-Spaltung zum aromatischen Substituenten zusätzlich eine Spaltung der zentralen Si–Si-Bindung zum stereogenen Siliciumzentrum statt. Das relative Verhältnis der beiden primären Reaktionsprodukte **97** und **93** konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu 68:32 zu Gunsten von **97** bestimmt werden. Durch analoge Reaktionsführung konnte, ausgehend vom enantiomerenreinen Trisilan (*R*)-**92**, das enantiomerenreine Silagerman (*R*)-**97** synthetisiert werden (e.r. $\geq 99:1$, vgl. Schema 4.12). Dabei erwies sich schließlich die Reaktionsführung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ als geeignet, da es zum einen zur vollständigen Reaktion des Eduktes und zum anderen zu keinem Verlust der Stereoinformation am stereogenen Siliciumzentrum kam. Es sei hierbei noch erwähnt, dass das entstehende, enantiomerenreine Lithiosilan **100** erst das siebte Literaturbekannte enantiomerenreine Lithiosilan überhaupt darstellt.



Schema 4.12 Synthese des enantiomerenreinen Silagermans (*R*)-**97**.

Überraschenderweise lag die Gesamtausbeute für das so dargestellte enantiomerenreine Silagerman (*R*)-**97** mit 71 % nach Destillation deutlich über der der racemischen Verbindung. Bei genauer Betrachtung erkennt man sogar, dass die Ausbeute über der Maximalausbeute von 68 % der bei RT synthetisierten Komponente liegt. Die Bestimmung der Produktzusammensetzung vor der Aufarbeitung durch GC/MS-Analyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie – welche primär die Bildung der gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Synthese des racemischen Silagermans bestätigte – lieferte in Übereinstimmung mit der erhöhten Ausbeute ein relatives Verhältnis der beiden Hauptreaktionsprodukte (*R*)-**97** und (*R*)-**93** von 85:15 zugunsten von (*R*)-**97**. Die wiederholte Durchführung des Experimentes bestätigte jeweils die erhaltenen Zusammensetzungen des Rohproduktes. Dies bedeutet jedoch, dass die relative Produktverteilung bei der Reaktion des Trisilans **92** mit elementarem Lithium offensichtlich abhängig von der gewählten Reaktionstemperatur ist. Temperaturniedrigung führt zur bevorzugten Spaltung der thermodynamisch stabileren Si–C-Bindung, wohingegen

erhöhte Temperatur in der Spaltung der schwächeren Si–Si-Bindung resultiert. Eine detaillierte Diskussion zu dieser Sachlage erfolgt in Kapitel 4.1.5.

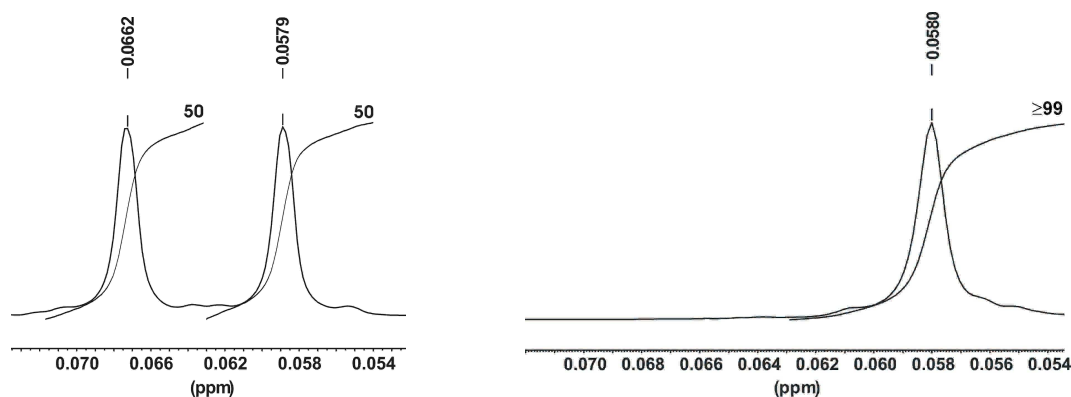


Abb. 4.11 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von *rac*-**97**·(*R*)-Mandelsäure (links, $\delta^{\text{R,R}} = 0.058$ ppm, $\delta^{\text{S,R}} = 0.066$ ppm) und des enantiomerenreinen Silagermans (*R*)-**97**·(*R*)-Mandelsäure (rechts, $\delta^{\text{R,R}} = 0.058$ ppm).

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses von (*R*)-**97** erfolgte in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] in CDCl_3 . Dabei führt die Reaktion von *rac*-**97** mit (*R*)-Mandelsäure wieder zur Bildung zweier diastereomerer Salze, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterschieden werden können. Unter diesen Bedingungen konnte für das Silagerman *rac*-**97** eine Separation der Signale aller Methyl- sowie der SiCH_2N -Gruppe am stereogenen Siliciumzentrum beobachtet werden. Dabei waren die Resonanzsignale der Me_3Si -Einheit für eine separate Integration ausreichend getrennt und lieferten, wie erwartet, die beiden Signale in einem Verhältnis von 50:50. Der Vergleich des erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der racemischen Verbindung (Abb. 4.11, links) mit dem der hoch enantiomerenangereicherten (Abb. 4.11, rechts) zeigt, dass (*R*)-**97** mit einem e.r.-Wert von $\geq 99:1$ dargestellt werden konnte.

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum von (*R*)-**97** und somit des stereochemischen Verlaufs der in Schema 4.12 beschriebenen Reaktion wurden im folgenden Kristallisationsexperimente durchgeführt. Dazu wurde (*R*)-**97** in wenig Diethylether gelöst, jeweils mit einem Äquivalent MeI , HCl , AcOH , (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] sowie H_2SO_4 versetzt und anschließend zur langsamen Kristallisation bei RT für 24 h ohne Schutzgasatmosphäre gelagert. Dabei gelang es im Falle des Ansatzes mit H_2SO_4 nach jeweils einmaliger Umkristallisation mit Acetonitril, Aceton und Diethylether einen einkristallinen Feststoff zu isolieren (74 %) der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Es sei jedoch erwähnt, dass sowohl die Trimethylgermylgruppen beider Moleküle der asymmetrischen Einheit als auch die Kohlenstoffatome der SiMe_3 -Einheit des ersten Moleküls sowie die Kohlenstoffatome der SiMe_2 -Einheit des zweiten Moleküls fehlgeordnet sind. Dadurch ist die Struktur insgesamt von schlechter Qualität.

Das Salz $(R)\text{-97}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ kristallisierte aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$, wobei sich in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle befinden (vgl. Abb. 4.12 und Tab. 4.4 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Die Si–Si-Abstände liegen mit Werten von 2.342(6) [Si(1)–Si(2)] und 2.231(9) Å [Si(2)–Si(3)] im für Oligosilane üblichen Bereich. Der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum konnte unter Verwendung des absoluten Strukturparameters (Flack-Parameter) (R)-Konfiguration zugeordnet werden.

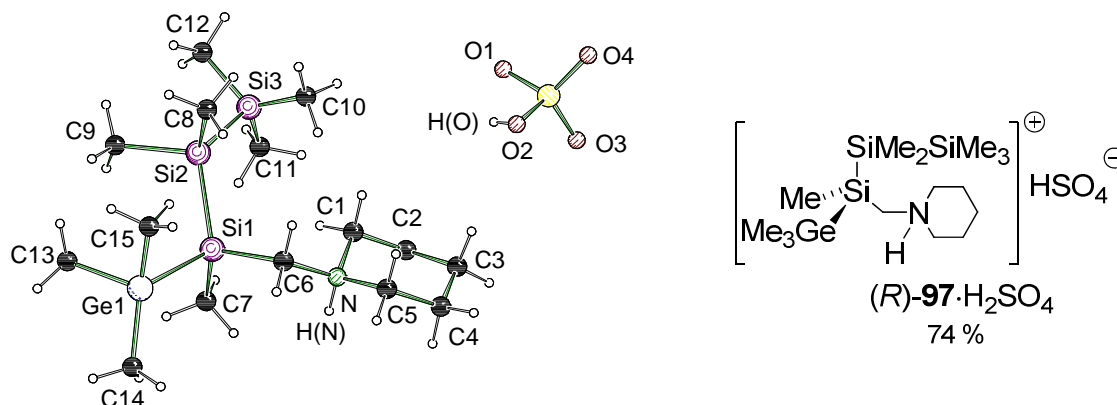


Abb. 4.12 Molekülstruktur von $(R)\text{-97}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (Molekül 1 von 2) im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–N(1) 1.506(15), C(6)–Si(1) 1.902(11), Ge(1)–Si(1) 2.383(4), Si(1)–Si(2) 2.342(6), Si(2)–Si(3) 2.231(9), Si(2)–Si(1)–Ge(1) 115.2(2), Si(3)–Si(2)–Si(1) 124.6(3).

Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit zeigen eine *all-trans*-Konformation der Silicium- und Germaniumzentren, wobei die Torsionswinkel Werte von 169.1(3)° [Ge(1)–Si(1)–Si(2)–Si(3)] und 170.3(4)° [Ge(2)–Si(4)–Si(5)–Si(6)] aufweisen. Somit bestätigen sich die in der eigenen Diplomarbeit erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Konformation kleiner Oligosilane: das Hydrogensulfat des dort synthetisierten Tetrasilans $(R)\text{-31}$, welches das trimethylsubstituierte Analogon zum hier dargestellten Hydrogensulfat $(R)\text{-97}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ist, zeigte mit Werten von $-176.6(7)^\circ$ (Molekül 1) bzw. $174.7(7)^\circ$ (Molekül 2) ebenfalls eine *all-trans*-Konformation seiner Siliciumatome (vgl. Abb. 4.13). Die für chirale Polysilane vielfach diskutierte, helikale Konformation wird somit weder vom Tetrasilan, noch vom analogen trimethylgermylsubstituierten Trisilan bestätigt (es sei auch auf die ebenfalls in der eigenen Diplomarbeit synthetisierte kristalline Verbindung *rac-31*·HCl hingewiesen, in welcher sich insgesamt 8 Moleküle mit unterschiedlicher Konformation – darunter auch die helikale – in der asymmetrischen Einheit befinden).^[129] Dennoch weicht das hier neu synthetisierte, germylsubstituierte Trisilan stärker von der idealen *all-trans*-Konformation ab und kann somit als leicht „verdreht“ angesehen werden. Aufgrund der Tatsache, dass das Germanium in $(R)\text{-97}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ deutlich größer ist als das Silicium in $(R)\text{-31}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ und somit mehr Platz in Anspruch nimmt, könnte der gesteigerte sterische Anspruch als Ursache für die leicht verdrehte

Konformation des Systems aus der *all-trans*-Konformation angesehen werden. Dadurch könnte die angesprochene helikale Konformation in Zukunft eventuell durch das gezielte einführen weiterer, sterisch anspruchsvoller Reste verwirklicht werden.



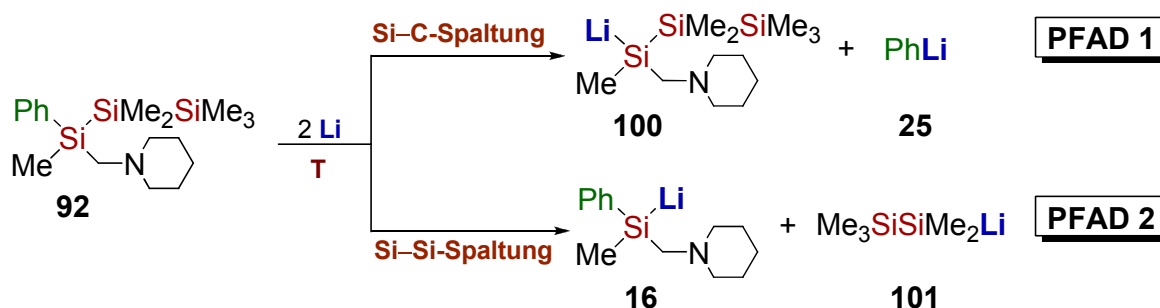
Abb. 4.13 Hydrogensulfate des (Trimethylgermyl)substituierten Trisilans (R)-97·H₂SO₄ und des Tetrasilans (R)-31·H₂SO₄.

Tab. 4.4 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (R)-97·H₂SO₄.

Verbindung	(R)-97·H ₂ SO ₄
Empirische Formel	C ₁₅ H ₄₁ GeNSi ₃ SO ₄
Formelmass [g·mol ⁻¹]	488.41
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> ₂ ₁ (4)
<i>a</i> [Å]	8.644(4)
<i>b</i> [Å]	18.867(8)
<i>c</i> [Å]	16.467(7)
β [°]	102.306(8)
Zellvolumen [Å ³]	2624(2)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.236
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.401
<i>F</i> (000)	1040
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.10
Messbereich θ [°]	1.27 – 25.00
Index-Breite	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	38379
Unabhängige Reflexe	9231 (<i>R</i> _{int} = 0.0710)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	9231 / 1 / 480
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.037
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.1318, <i>wR</i> 2 = 0.3342
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1839, <i>wR</i> 2 = 0.3541
Absoluter Strukturparameter	0.11(3)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.079 und -0.899

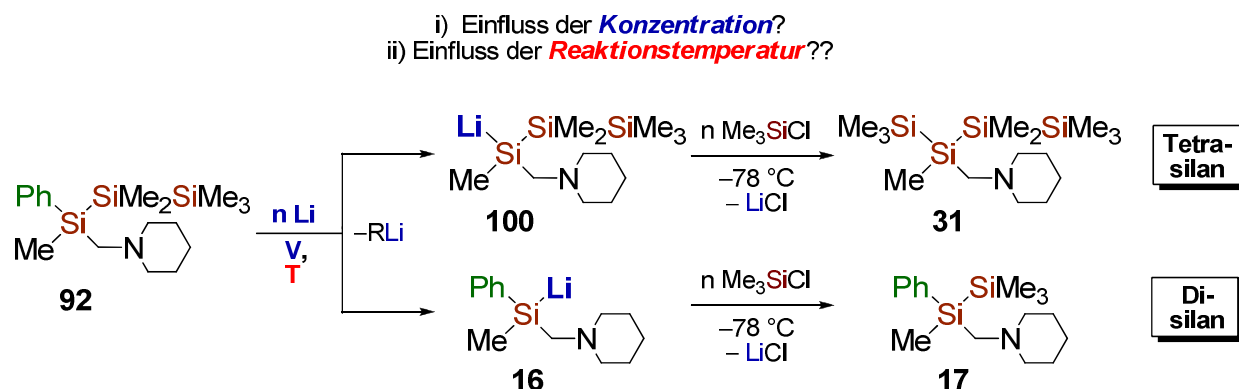
4.1.5 Si–Si- vs. Si–C-Bindungsspaltung in einem Trisilan in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur

Die Reaktion des Trisilans **92** mit elementarem Lithium bei unterschiedlichen Temperaturen resultierte zwar primär in denselben Produkten, lieferte diese aber in unterschiedlich hoher Ausbeute. Dabei führte die Reaktion bei RT verstärkt zur Spaltung der Si–Si-Bindung (vgl. Schema 4.13, Pfad 2), wohingegen eine Temperaturerniedrigung in der bevorzugten Spaltung der thermodynamisch stärkeren Si–C-Bindung resultierte (vgl. Schema 4.13, Pfad 1). Wie schon zuvor am Beispiel des Silagermans **93** beschrieben (vgl. Kap. 4.1.3), gilt jedoch auch hier auf der Grundlage eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes mit einem Edukt-ähnlichen Übergangszustand generell die bevorzugte Spaltung der Bindungen in folgender Reihenfolge: Si–Si > Si–C.



Schema 4.13 Beobachtete Reaktivitäten des Trisilans **92** gegenüber elementarem Lithium.

Diese beobachtete Abhängigkeit der Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen sollte im Folgenden genauer untersucht werden. Neben dem offensichtlichen Einfluss der Reaktionstemperatur auf die erhaltenen Produkte ist aber noch ein weiterer Faktor als Ursache der unterschiedlichen Selektivitäten denkbar. Die eigenen Arbeiten zur Spaltung von Si–Si- und Si–C-Bindungen mit Lithium in THF zeigten im Vorfeld zu diesen Untersuchungen, dass eine Veränderung der Menge an Lithium (und somit seiner Konzentration) in allen Fällen zu einer verkürzten Reaktionszeit führte. Zwar änderte die Konzentration bislang nichts am resultierenden Produktverhältnis, doch konnte dies nicht ohne Kontrolle auf die Reaktion des Trisilans **92** mit Lithium übertragen werden. Somit lassen sich die zentralen Fragen des kommenden Abschnitts wie folgt formulieren: (i) Besteht eine Abhängigkeit der Produktverteilung von der Konzentration des Lithiums? (ii) Wie stark bestimmt die Reaktionstemperatur das resultierende Produktverhältnis (vgl. Schema 4.14)?



Schema 4.14 Studien zur Reaktivität des Trisilans **92** gegenüber elementarem Lithium in Abhängigkeit der Konzentration (i) sowie der Temperatur (ii).

i) Konzentrationsstudien

Zur Studie eines möglichen Einflusses der vorliegenden Konzentration auf die erhaltene Produktverteilung wurden in vier Ansätzen jeweils 120 mg des Trisilans **92** mit einer definierten Menge elementarem Lithium sowie THF bei einer Reaktionstemperatur von -78 °C für 6 h zur Reaktion gebracht (vgl. Schema 4.14). Dadurch ergaben sich die entsprechenden Ansätze mit den relativen Konzentrationen von „sehr hoch“ bis „sehr niedrig“. Des Weiteren wurden zwei Ansätze – mit relativer „sehr hoher“ und „niedriger“ Konzentration – bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach erfolgter Spaltung wurde in allen Fällen die Reaktionsmischung mit Me_3SiCl abgefangen und anschließend die relativen Produktverhältnisse zwischen dem Tetrasilan **31** und dem Disilan **17** mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind zusammenfassend in Tab. 4.5 aufgezeigt.

Tab. 4.5 Erhaltene Produktverteilungen des Tetrasilans **31** zum Disilan **17** (letzte beiden Spalten von rechts) bei Variation der Konzentration des Reaktionsansatzes (durch Änderung von c_{Li} und V_{THF}) bei -78 °C (1-4) und RT (5 und 6). 1eq Lithium $\equiv 2.38 \text{ mg}$.^[130]

Ansatz	relative Konzentration	Reaktions-temperatur [°C]	m(Trisilan) [mg]	m(Lithium) [mg]	V(THF) [ml]	Tetra-silan	Di-silan
1	sehr hoch	-78	120	410	1	85	15
2	hoch	-78	120	270	1	83	17
3	mittel	-78	120	120	1.5	83	17
4	sehr niedrig	-78	120	6	3	80	20
5	sehr hoch	RT(~ 15)	120	400	1	70	30
6	niedrig	RT(~ 15)	120	60	3	72	28

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich deutlich erkennen, dass es keine klare Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Konzentration gibt. Die in den einzelnen Fällen vorhandenen, geringen Abweichungen der Werte liegen vielmehr im Rahmen der Messungsgenauigkeit der Methode. Vergleicht man jedoch die Ansätze 1 bis 4 bei -78 °C

mit den beiden bei Raumtemperatur (Ansatz 5 und 6), so deutet sich erneut die bereits vermutete Abhängigkeit der Produktausbeute von der Reaktionstemperatur merklich an.

ii) Temperaturstudien

Zur genauen Studie des Einflusses der Reaktionstemperatur auf das Produktverhältnis wurden jeweils 120 mg des Trisilans **92** mit elementarem Lithium in 1 ml THF zur Reaktion gebracht und nach 6 h mit Trimethylchlorsilan abgefangen. Da sich gezeigt hatte, dass erhöhte Konzentrationen die Reaktionszeiten herabsetzen, wurden jeweils ca. 300 mg (ca. 126 eq) elementares Lithium verwendet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tab. 4.6 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 4.6 Erhaltene Produktverteilungen des Tetrasilans **31** zum Disilan **17** bei Variation der Temperatur [$m_{\text{Trisilan}} = 120 \text{ mg}$, $m_{\text{Li}} = 300 \text{ mg}$, $V_{\text{THF}} = 1 \text{ ml}$; 1 eq Lithium $\equiv 2.38 \text{ mg}$].^[130]

Ansatz	Reaktionstemperatur [°C]	Tetrasilan	Disilan
1	+ 45	60	40
2	RT (~20)	68	32
3	-50	76	20
4	-78	85	15
5	~ -90	87	13

Wie sich daraus erkennen lässt, ist eine signifikante Abhängigkeit des reaktiven Zentrums im Trisilan **92** von der Reaktionstemperatur vorhanden. Dabei lässt sich das Produktverhältnis zwischen **31** und **17** von einem Wert von 60:40 bei +45 °C auf eine fast ausschließliche Bevorzugung des Tetrasilans **31** bei ~ -90 °C (87:13) verschieben. Eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur wird durch den Schmelzpunkt von THF (-108 °C) und der schwierigen, konstanten Einhaltung dieser Temperatur über mehrere Stunden eingeschränkt.

Leider gelang es im Verlauf der durchgeführten Studien nicht, den Grund für die bei tieferen Temperaturen bevorzugt ablaufende Spaltung der thermodynamisch stärkeren Si-C-Bindung zu ermitteln. Eine mögliche Theorie betraf die Art der entstehenden Komponenten: im Fall der Si-C-Spaltung entstehen durch das „Carbanion“ stärker ionische Produkte, als bei der alternativen Si-Si-Spaltung. Da THF bei tiefen Temperaturen eine größere Dielektrizitätskonstante besitzt als bei RT, sollten die stärker ionischen Komponenten stabilisiert und dadurch bevorzugt gebildet werden. Dieser Theorie widersprechen aber die im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse zur Reaktivität eines Disilans gegenüber elementarem Lithium.

Abschließend lässt sich folgendes festhalten: **Abnehmende Reaktionstemperatur führt zur verstärkten Spaltung der Si–C-Bindung im Trisilan 92** bis zur beinahe ausschließlichen Spaltung bei einer Temperatur von -90 °C .

4.1.6 Detaillierte experimentelle und quantenchemische Studien an funktionalisierten Oligosilanen – Neue Erkenntnisse zum Verständnis ihrer Reaktivität gegenüber Lithium

„ ... because cleavage of the Si–Si bond of peralkyldisilane does not occur with alkali metals. The energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of alkyl-substituted disilanes (σ^* orbital of the Si–Si bond) is too high to accept an electron from the metal. At least one aryl group on silicon appears necessary for cleavage of the Si–Si bond.”^[18] - K. Tamao und A. Kawachi, 1995 -

Dieses von Tamao und Kawachi 1995 niedergeschriebene und oftmals sehr hilfreiche Postulat wird seitdem als allgemein gültig hinsichtlich der Reaktivität von Disilanen gegenüber elementarem Lithium angenommen. Jedoch wurden keine genauen Gründe (z.B. für die Energien der LUMO's) aufgezeigt und diese Aussage rein auf Grundlage einiger weniger Standardreaktionen verfasst. Ein tieferer Einblick in die Reaktivität von Oligosilanen gegenüber Lithium erscheint aber v.a. hinsichtlich der eigenen Ergebnisse bzgl. der selektiven Si–Si-Spaltung im Disilan **1**, der selektiven Si–C-Spaltung im Disilan **17** als auch der zuvor genannten, unselektiven Spaltung im Trisilan **92** von essentieller Bedeutung.^[8,47,131]

Zum Verständnis der Reaktivität von Oligosilanen mit Lithium wurde eine Reihe von ausgewählten Di- und Trisilanen mit variabler Zahl an aromatischen Substituenten zuerst experimentell hinsichtlich der ablaufenden Reaktion mit elementarem Lithium und im Anschluss mittels DFT-Studien [B3LYP/6-31+G(d)]^[127] detailliert untersucht. Als Grundlage dienten die bekannten Disilane **1** (Si–Si-Spaltung) und **17** (Si–C-Spaltung) sowie das Trisilan **92** (Gemisch).

Experimentelle Untersuchungen

Für die experimentellen Studien wurde das jeweilige Oligosilan unter Standardreaktionsbedingungen mit Lithium in THF für 6 h zur Reaktion gebracht (Temperatur: 0 °C , siehe folgenden Text für Ausnahmen) und mit Me_3SiCl abgefangen. Anschließend wurden die Zusammensetzungen aller Produktgemische mittels GC/MS-Analyse und NMR-Spektroskopie bestimmt. Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen lassen sich die Verbindungen in vier Kategorien einteilen: Systeme, die unter selektiver Si–Si-Spaltung reagieren, Systeme, die unter selektiver Si–C-Spaltung reagieren, Systeme in

denen beide Reaktionen stattfinden und Systeme, die keine Reaktion eingehen (vgl. Abb. 4.14; alle dort gezeigten, bislang nicht vorgestellten Silane wurden in Analogie zu den bereits bekannten synthetisiert). Mit dunkelroter Farbe hervorgehoben sind die im jeweiligen Fall bestimmten reaktiven Stellen, sowie mit blau, grün und rot die Zahl der aromatischen Substituenten im System. Dabei lassen sich zwei wichtige Aussagen treffen: i) Durch der Zahl der aromatischen Substituenten am Silicium lässt sich kein Trend in Bezug auf die gespaltene Bindung erkennen, ii) jedoch sind sie offensichtlich von Bedeutung für den Ablauf von irgendeiner Reaktion. Punkt i) bezieht sich hierbei v.a. auf die Disilane **102** und **103**. Während **102** trotz nur eines Aromaten im gesamten System eine selektive Spaltung der Si–Si-Bindung eingeht, kommt es im Disilan **103** mit Aromaten an jedem Silicium zu einer Konkurrenz zwischen Si–Si- und Si–C-Spaltung. Die erstgenannte, selektive Spaltung der Si–Si-Bindung in **102** steht allerdings im Widerspruch zu dem von *Tamao* und *Kawachi* verfassten Postulat (Notwendigkeit eines Aromaten pro Silicium zur Spaltung der Disilaneinheit).

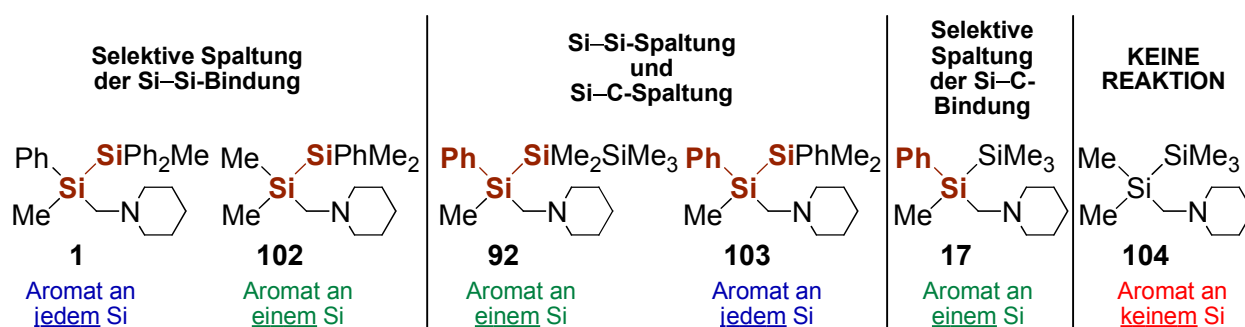


Abb. 4.14 Experimentell und quantenchemisch untersuchte Silane, sowie die im Experiment beobachteten, reaktiven Stellen (ziegelrot).

Bevor nun mittels quantenchemischer Studien genauer auf die möglichen Gründe für die experimentell beobachteten Reaktionen eingegangen wird, sollen zuvor die beiden Systeme mit sowohl Si–Si- als auch Si–C-Spaltung kurz näher betrachtet werden. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ist die erhaltene Produktverteilung bei der Reaktion des Trisilans **92** mit Lithium abhängig von der vorherrschenden Reaktionstemperatur. Demzufolge lag die Vermutung nahe, dass sich auch bei der Reaktion des Disilans **103** das Produktverhältnis durch die Temperatur variieren lässt. Dazu wurden drei Ansätze von **103** in THF bei verschiedenen Temperaturen für je 6 h zur Reaktion gebracht, im Anschluss mit Me_3SiCl abgefangen und die Rohprodukte mittels GC/MS-Analyse und NMR-Spektroskopie auf ihre Zusammensetzung untersucht. Tab. 4.7 zeigt die dabei erhaltenen Ergebnisse. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, ist auch hier die Produktverteilung von der Reaktionstemperatur abhängig. Entgegen dem Gang beim Trisilan **92** wird aber mit abnehmender Temperatur den chemischen Erwartungen entsprechend die thermodynamisch schwächere Si–Si-Bindung bevorzugt gespalten.

Tab. 4.7 Erhaltene Verhältnisse von Si–Si- und Si–C-Spaltung im Disilan **103** bei Variation der Temperatur [$m_{\text{Disilan}} = 100$ mg, $m_{\text{Li}} = 300$ mg, $V_{\text{THF}} = 1$ ml; 1eq Lithium \equiv 1.96 mg].

Ansatz	Reaktionstemperatur [°C]	Si–Si-Spaltung	Si–C-Spaltung
1	RT (~15)	56	44
2	0	58	42
3	-78	67	33

Quantenchemische Untersuchungen

Um ein tieferes Verständnis der experimentell ermittelten Reaktivitäten der Oligosilane gegenüber Lithium zu erlangen wurden DFT-Studien auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31+G(d) an allen untersuchten Molekülen durchgeführt.^[127] Zur Konstruktion der Startstrukturen dienten die Daten der Röntgenstrukturanalysen von (*R*)-**1**·HBr, (*R*)-**17**·HI sowie *rac*-**92**·MeI (die übrigen Verbindungen wurden auf deren Basis modelliert). Jedes Molekül wurde sowohl als neutrale Spezies sowie als Radikalanion struktur-optimiert, da im ersten Schritt der Element-Element-Spaltung ein ET vom Lithium auf das Silan angenommen wird (ein eventuell, zusätzlich möglicher Einfluss des Metalles wurde in den Berechnungen nicht berücksichtigt). Aufgrund der bereits festgestellten experimentellen Divergenz zwischen dem Postulat von *Tamao* und *Kawachi* und der möglichen Spaltung des Disilans **102** mit nur einem Aromaten im Gesamtsystem wurde zuerst die Aussage bzgl. der Energie der Grenzorbitale genauer betrachtet. Wie man Tab. 4.8 entnehmen kann, haben sowohl die HOMO's als auch die LUMO's aller berechneten Oligosilane zum einen sehr ähnliche Energie und weiterhin auch nahezu identische Gesamtunterschiede (HOMO-LUMO-Gap). Vergleichbare Werte für HOMO und LUMO sowie das HOMO-LUMO-Gap wurden bereits in früheren Untersuchungen von anderen Arbeitsgruppen an funktionalisierten Silanen festgestellt.^[132]

Tab. 4.8 HOMO- und LUMO-Energien sowie das HOMO-LUMO-Gap aller optimierten Oligosilane.

Strukturoptimiertes System	HOMO [a.u.]	LUMO [a.u.]	Gap [a.u.]	Gap [eV]
1	-0.21490	-0.02754	-0.18736	-5.10
102	-0.20960	-0.02343	-0.18617	-5.07
92	-0.21380	-0.02384	-0.18996	-5.17
103	-0.21331	-0.02962	-0.18369	-4.99
17	-0.21396	-0.02262	-0.19134	-5.21
104	-0.21774	-0.01371	-0.20403	-5.55

Entsprechend des obigen Postulates und den eigenen experimentellen Ergebnissen sollten folglich in den beiden Disilanen mit selektiver Si–Si-Spaltung die Energien der LUMO's am geringsten und im System ohne Reaktion (**104**) am höchsten sein. Letztere Aussage wird durch die höchste Energie des LUMO's von -0.01371 a.u. für das Disilan **104** bestätigt, jedoch findet man die niedrigste Energie für **103**, also eines der beiden Systeme, in welchem es mit Lithium zur Spaltung von sowohl Si–Si- als auch Si–C-Bin-

dung kommt. Insgesamt lässt sich kein einheitlicher Gang bei den Grenzorbinaleenergien feststellen. Somit scheinen die Energien der Grenzorbinale (insbesondere der LUMO's) keinen direkten Einfluss auf die zu spaltende Bindung zu haben und können nicht zur Beschreibung der Reaktivität dieser Verbindungsklasse herangezogen werden.

Was bestimmt die Reaktivität von Oligosilanen gegenüber Lithium? Allen experimentell beobachtet Bindungsspaltungen ist gemein, dass die Reaktion immer zwischen dem stereogenen Silicium und einer daran gebundenen Gruppe (SiR₃ oder Ph) abläuft. In beinahe allen Fällen führt der ET zu einer Si–Si-Verlängerung, wobei diese mit einem Wert von 0.054 Å im Falle des Disilans **1**, bei dem auch experimentell ausschließlich die Si–Si-Spaltung beobachtet wird, am größten ist. Tatsächlich zeigt sich eine nahezu kontinuierliche Abnahme der Bindungsverlängerung über das Disilan **103** und Trisilan **92** (in denen es neben der Si–Si- auch zur Si–C-Spaltung kommt) mit 0.034 Å und 0.033 Å bis schließlich zu nur noch 0.012 Å im trimethylsilylsubstituierten Disilan **17**, welches im Experiment keine Si–Si-Spaltung mehr aufweist. Die Ausnahmen dieses Trends bilden das Disilan **102** (Si–Si-Spaltung), welches nur eine geringe Bindungsverlängerung von 0.002 Å aufweist, und das Disilan **104** (keine Reaktion), in welchem es sogar zur geringen Bindungsverkürzung kommt (0.001 Å). Die Änderungen der Si^{chiral}–C-Abstände zum Phenylring lassen hingegen keinen einheitlichen Gang erkennen. Zwar führt bei allen Systemen der ET zur Bindungsverkürzung, doch ist diese im diphenylsilylsubstituierten Disilan **1** am geringsten und nicht, wie zu erwarten, im trimethylsilylsubstituierten System **17** (Si–C-Bindungsverkürzungen: **1**: 0.022 Å; **92**: 0.033 Å; **103**: 0.028 Å; **17**: 0.026 Å;). Allein die Änderung der jeweiligen Bindungslängen kann also nicht ausschlaggebend für die beobachteten Reaktivitäten sein.

Tab. 4.9 Bindungslängen der stereogenen Siliciumatome (Si^{chiral}) zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen des Phenylringes (C_i) sowie zu den benachbarten Siliciumatomen.

Strukturoptimiertes System	Beobachtete Reaktion	Bindungslänge Si ^{chiral} –Si [Å]	Bindungslänge Si ^{chiral} –C _i [Å]
1	Si–Si-Spaltung	2.388	1.896
1[•]	Si–Si-Spaltung	2.442	1.874
102	Si–Si-Spaltung	2.378	nicht vorhanden
102[•]	Si–Si-Spaltung	2.380	nicht vorhanden
92	Gemisch	2.380	1.898
92[•]	Gemisch	2.413	1.865
103	Gemisch	2.381	1.897
103[•]	Gemisch	2.415	1.869
17	Si–C-Spaltung	2.377	1.898
17[•]	Si–C-Spaltung	2.389	1.872
104	-	2.377	nicht vorhanden
104[•]	-	2.376	nicht vorhanden

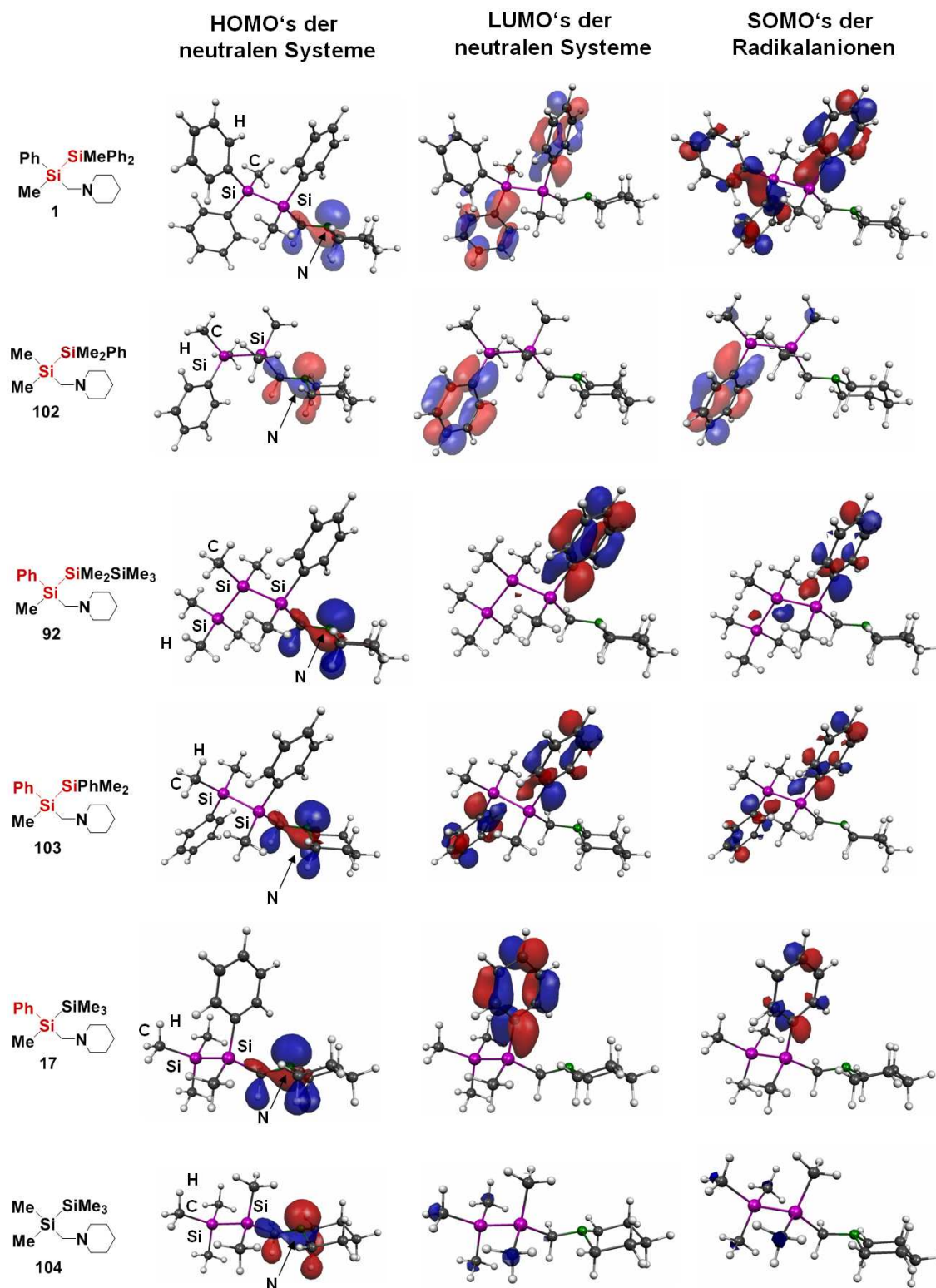


Abb. 4.15 HOMO's (2. von links) und LUMO's (2. von rechts) der neutralen Silane sowie SOMO's der entsprechenden Radikalanionen (rechts); *Molekel-Darstellung*.^[128] Die jeweils im Experiment gespaltenen Bindungen sind rot markiert; .

Betrachtet man die relevanten Grenzorbitale (vgl. Abb. 4.15), so erkennt man eine einfache Gemeinsamkeit aller Systeme mit Ausnahme des Disilans das keine Reaktion eingeht. In allen Systemen ist das LUMO mit nahezu gleicher Gestalt an den Phenylringen lokalisiert. Dies bestätigt die experimentell vorgefundene Erkenntnis, dass aro-

matische Substituenten für eine erfolgreiche Spaltung nötig sind. Offensichtlich ist im ersten Schritt der Spaltung, dem ET auf das Oligosilan, ein antibindendes Orbital von geeigneter Lage und Energie nötig, um das übertragene Elektron zu stabilisieren und die nachfolgende Spaltungssequenz einzuleiten.

Ogleich sich weiterhin die Grenzorbitale aller berechneten Systeme (mit Ausnahme des Disilans ohne Reaktion) grundsätzlich ähneln, so sind doch entscheidende Unterschiede hinsichtlich bindender- und antibindender Anteile in den relevanten Bindungen vorhanden. Bei allen Systemen ist das SOMO des Radikalanions nach ET überwiegend auf den Aromaten lokalisiert. Sowohl im Disilan **1** mit ausnahmsloser Si–Si-Spaltung als auch in den Systemen mit anteiliger Si–Si-Spaltung (**92** und **103**) befindet sich ein deutlicher π -bindender Anteil zwischen dem Silicium und dem aromatischen Substituenten (dieser ist auch ausgeprägt im Falle des Disilans **102**, hier jedoch zum Aromaten, der nicht ans stereogene Silicium gebunden ist). Dabei ist dieser stabilisierende, π -bindende Anteil mit Abstand am dominantesten im Disilan **1**, in dem keine Spaltung dieser Bindung stattfindet. In Kombination mit der Tatsache, dass sich auch ein signifikanter antibindender Anteil (destabilisierend) zwischen den zentralen Siliciumatomen befindet – wiederum am stärksten ausgeprägt im Disilan **1**, in welchem es zur ausschließlichen Spaltung dieser Bindung kommt – lässt sich so eine mögliche Erklärung für die im Experiment beobachtete Reaktivität erkennen. Untermauert wird diese Theorie dadurch, dass man im Disilan **17** mit selektiver Si–C-Spaltung einerseits keinen antibindenden Anteil zwischen den Siliciumatomen und andererseits den geringsten π -bindenden Anteil zum Aromaten aller Modelverbindungen vorfindet. Bei dem Disilan (**104**) ohne Reaktivität gegenüber Lithium im Experiment ist keiner der beiden Effekte zu erkennen.

Durch diese Beobachtungen kommt man im Einzelnen nun zu folgenden Schlussfolgerungen:

- **Diphenylmethylsilylsubstituiertes Disilan 1:** Von den potentiell möglichen Bindungen wird selektiv nur die Si–Si-Bindung gespalten. Der ET bewirkt die Schwächung dieser Bindung sowohl durch die genannte Bindungsverlängerung als auch durch den antibindenden Anteil zwischen den Siliciumatomen. Die Si–C-Bindung zum Aromaten wird hingegen durch eine leichte Bindungsverkürzung sowie den merklichen π -bindenden Anteil im Vergleich dazu verstärkt.
- **Trimethylsilylsubstituiertes Disilan 17:** Ogleich der ET ebenfalls in einer geringen Si–Si-Bindungsverlängerung resultiert, zeigt das entstehende SOMO keinen antibindenden Anteil zwischen diesen Atomen. Zusammen damit, dass auch kein stabilisierender π -Bindungsanteil zwischen dem stereogenen Silicium und dem *ipso*-Kohlenstoff des Phenylringes vorhanden ist, ergibt sich letztlich durch die Behandlung mit elementarem Lithium ausschließlich die Spaltung der offensichtlich am stärksten geschwächten, der Si–C-Bindung.

- **Trisilan 92 und Disilan 103:** Die Umsetzung mit Lithium führt im Experiment in beiden Fällen sowohl zur Si–Si- als auch zur Si–C-Spaltung. Der ET bewirkt auch hier eine deutliche Verlängerung und somit Schwächung der Si–Si-Bindung, was mit dem ausgeprägten antibindenden Anteil zwischen diesen beiden Atomen im Einklang ist. Auch ist ein π -bindender Anteil zwischen dem Silicium und dem *ipso*-Kohlenstoff des Aromaten zu erkennen. Doch ist dieser im Vergleich zum Disilan 103 signifikant kleiner und stabilisiert diese Bindung daher nicht im gleichen Maße. Dies führt letztlich zur Spaltung beider Bindungen unter Ausbildung eines Produktgemisches. Dabei sei noch erwähnt, dass auch das SOMO zwischen Si2 und Si3 im Trisilan 92 einen antibindenden Anteil aufweist. Doch ist dieser deutlich geringer als zwischen Si1 und Si2.
- **Disilan 102:** Nicht ganz so einfach zu interpretieren ist die selektive Spaltung der Si–Si-Bindung im Disilan 102. Der ET bewirkt nur eine geringfügige Verlängerung der zentralen Siliciumeinheit, hat aber keinen antibindenden Anteil zwischen ihr zur Folge. Der starke π -bindende Anteil zwischen dem benachbarten Silicium und dem daran gebundenen Aromaten könnte die beobachtete Unspaltbarkeit dieser Bindung hervorrufen. Doch scheint der (Piperidinomethyl)henkel eine Spaltung am α -ständigen Silicium zu begünstigen, da in allen Verbindungen immer Bindungen an diesem die reaktiven Zentren darstellten (vgl. auch das Trisilan). Nach dem ET muss so die thermodynamisch schwächste Si–Si-Bindung gespalten werden.

Es sei erwähnt, dass bei allen berechneten Verbindungen zum Teil signifikante Abweichungen des Torsionswinkels $\text{Si}-\text{C}_r-\text{C}_o-\text{C}_m$ ($171 - 179^\circ$) zwischen den Siliciumatomen und den daran gebundenen Aromaten vom idealen Wert (180°) festgestellt wurden, die sich durch den Elektronenübertrag sogar noch verstärkten. Ein Vergleich zu allen der bislang eigens synthetisierten und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten Salze von arylsubstituierten Oligosilanen zeigte, dass diese Deformation auch im Kristall zum Teil sehr deutlich vorliegt (bspw. $-170.7/170.8^\circ$ im Methyljodid des Trisilans *rac-92*·Mel). Diese Beobachtung wurde jedoch im Rahmen dieser Dissertation nicht weiter verfolgt.

Als wichtiges Ergebnis lässt sich abschließend festhalten, dass eine Kombination aus den nach dem ET resultierenden Bindungsverlängerungen sowie den Orbitalwechselwirkungen (bindender- und antibindender Anteil) zur Abschätzung potentiell vorhandener reaktiver Zentren in funktionalisierten Oligosilanen genutzt werden kann. Die lange Zeit als treibende Kraft angenommene Energie der LUMO's sowie die Zahl der Aromaten scheint hingegen keinen direkten Einfluss auf die eintretende Reaktion zu haben (obgleich natürlich die Energie des LUMO's nur so hoch sein darf, dass ein Elektron durch den ET übertragen werden kann). Das Konzept nach *Tamao* und *Kawachi* kann so zwar als gute Orientierung zum Abschätzen der Reaktivitäten in ein-

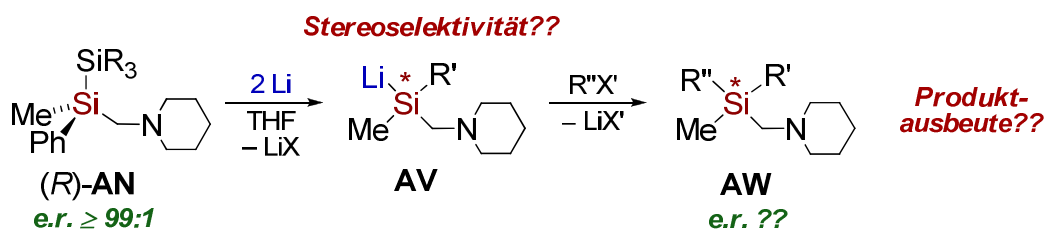
fachen Oligosilanen herangezogen werden, bei ansteigender Komplexität der verwendeten Systeme sind jedoch die hier erarbeiteten, tieferen Überlegungen notwendig. Tab. 4.10 gibt abschließend die absoluten Energien der untersuchten neutralen und radikal-anionischen Systeme wieder.

Tab. 4.10 Absolute Energien der berechneten Oligosilane; für jedes Silan ist jeweils die absolute Energie des neutralen Systems als auch die des entsprechenden Radikal-anions angegeben [B3LYP/6-31+G(d)].

Verbindung	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
1	-1644.467099	-1643.940472
1^{•-}	-1644.459014	-1643.938856
102	-1260.987489	-1260.569191
102^{•-}	-1260.972001	-1260.557901
92	-1629.846083	-1630.339755
92^{•-}	-1629.836490	-1630.324531
103	-1452.728037	-1452.255706
103^{•-}	-1452.717959	-1452.251796
17	-1260.569402	-1260.987286
17^{•-}	-1260.557420	-1260.971240
104	-1069.246902	-1068.883119
104^{•-}	-1069.227136	-1068.865497

4.1.7 Studien zur Reaktivität und dem stereochemischen Verlauf der Reaktion enantiomerenreiner Lithiosilane gegenüber Halogen-Elektrophilen

Lithiosilane mit definiertem stereogenem Siliciumzentrum sind äußerst hilfreiche Werkzeuge zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen, da über die absolute Konfiguration ein Einblick in die Stereochemie der jeweiligen Reaktion gewährleistet ist. Jedoch war viele Jahre die Reaktivität von Lithiosilanen gegenüber Elektrophilen nahezu unbekannt, da aufgrund häufig nur mäßiger Ausbeuten ihr Reaktionsverhalten gegenüber Alkylhalogeniden nicht weiter untersucht wurde (vgl. Kap. 2.3).^[59,34] Dabei ist ein genaues Verständnis ihrer Reaktivität der Schlüssel zu ihrem erweiterten Einsatz in der präparativen Chemie. Aufbauend auf den eigenen Studien zur Reaktivität enantiomerenreiner Lithiosilane gegenüber Chlorsilanen^[8] sowie den Ergebnissen bezüglich der Reaktivität des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** gegenüber Kohlenstoff-Elektrophilen von *J. Hörnig*,^[61] sollten diese ersten wichtigen Erkenntnisse im Rahmen der vorliegenden Dissertation erweitert werden (vgl. Schema 4.15). Untersucht wurden hierbei die beiden enantiomerenreinen Lithiosilane **16** und **29**.



Schema 4.15 Umsetzung von enantiomerenreinen Lithiosilanen mit Halogenorganen $R''X$ ($R'' =$ Organyl- oder Silyl, $X = \text{SiR}_3$ oder Ph , $X' = \text{Cl, Br, I}$) [(*R*)-**AN**: (*R*)-**1**, $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$; (*R*)-**17**, $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ bzw. **AV**: **16**, $R' = \text{Ph}$; **29**, $R' = \text{SiMe}_3$].

Zu Beginn der Studien wurde das enantiomerenreine, durch selektive Si–Si-Spaltung dargestellte Lithiosilan **16** zusätzlich zur bekannten Abfangreaktion mit Me_3SiCl mit den homologen, doch in ihrer Reaktivität gegenüber Lithiosilanen bislang nicht untersuchten Brom- und Iodderivaten umgesetzt. Im weiteren Verlauf dienten die folgenden aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffelektrophile als Abfangreagenzien ($R''X'$):

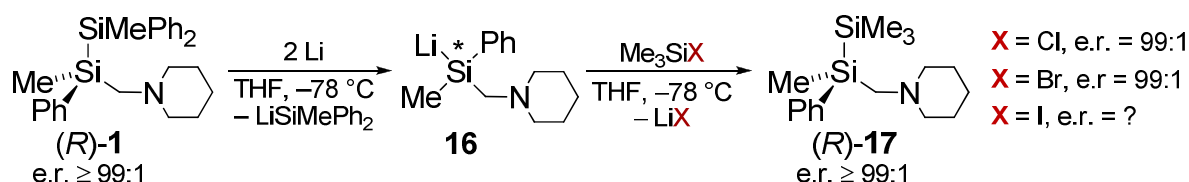
- | aliphatische Elektrophile | aromatische Elektrophile |
|----------------------------------|---------------------------------|
| ➤ (Halogenmethyl)trimethylsilane | ➤ 4-Halogenanisole |
| ➤ Neopentylhalogenide | ➤ 2-Halogenanisole |
| ➤ (Chlormethyl)phenylsulfid | ➤ 1-Naphthylhalogenide |

Besonderes Augenmerk lag bei den verwendeten aliphatischen Systemen auf der Frage nach dem Einfluss eines eventuell, anionstabilisierenden Effektes des jeweiligen Elektrophils auf die Produktverteilung sowie den dabei erhaltenen Stereoselektivitäten. So sollte im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Abfangreaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Benzylchlorid und -bromid von *J. Hörnig* der Effekt unterschiedlich starker Stabilisierungen besser verstanden werden. Als Abfangreagenzien für das enantiomerenreine, durch Si–C-Spaltung dargestellte Lithiosilan **29**, wurden Chlor-, Brom- und Iodbenzol gewählt.

Aufgrund der bekannten Racemisierung der enantiomerenreinen Lithiosilane **16** und **29** bei höheren Temperaturen (ab -30 °C und höher) erfolgten alle Studien an den stereochemisch reinen Systemen bei tiefen Temperaturen (-50 °C im Fall von **29**, -78 °C im Fall von **16**), wohingegen die racemischen Systeme jeweils bei 0 °C zur Reaktion gebracht wurden. Zur einfachen Untersuchung der Reaktivität sowie des entstehenden Primärproduktes wurden alle Umsetzungen zu Beginn mit der jeweiligen racemischen Verbindung durchgeführt. Die Vollständigkeit jeder Spaltungsreaktion wurde durch die Abfangreaktion eines Teiles der jeweiligen Reaktionslösung mit einem Überschuss an Chlortrimethylsilan (bei **16**) bzw. Pentamethylchlordisilan (bei **29**) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Produkte der Umsetzungen mit den racemischen Lithiosilanen dienten weiterhin dazu, eine geeignete und schnelle Analysenmethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit auszuarbeiten.

4.1.7.1 Studien zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Trimethylhalogensilanen

Wie Studien während der eigenen Diplomarbeit^[8] sowie von *D. Auer* während seiner Dissertation^[44] zeigten, reagieren enantiomerenreine Lithiosilane mit Chlorsilanen selektiv und – bei genauer Kontrolle der Reaktionstemperatur – unter vollem Erhalt der Stereoinformation des stereogenen Siliciumzentrums. Nicht untersucht war bislang deren Reaktivität sowie Stereoselektivität gegenüber den homologen Brom- und Iodderivaten. Zur Beantwortung dieser Frage wurde das Disilan (*R*)-**1** mit zwei äquivalenten Lithium in THF auf die in der eigenen Diplomarbeit beschriebenen Weise an seiner Si–Si-Bindung gespalten und im Anschluss das Lithiosilan **16** mit 2.2 Äquivalenten an Chlor-, Brom- und Iodtrimethylsilan, jeweils gelöst in THF, bei -78 °C abgefangen (Schema 4.16). In allen drei Fällen führte die Zugabe des Lithiosilans zum Abfangreagenz zur sofortigen Entfärbung der Reaktionsmischung.

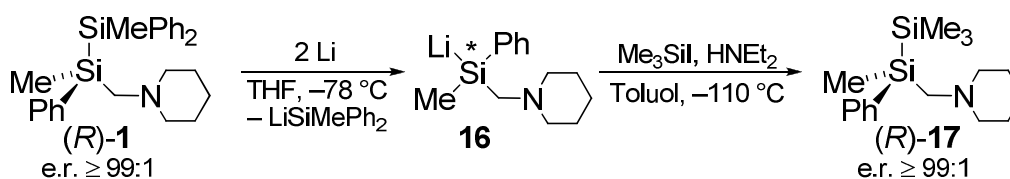


Schema 4.16 Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Chlor-, Brom- und Iodtrimethylsilan; die Reaktion mit Iodtrimethylsilan führt nicht zum gewünschten Reaktionsprodukt.

Übereinstimmend mit den vorherigen Studien konnte bei der Abfangreaktion mit dem Chlorid ausnahmslos das gewünschte Produkt (*R*)-**17** (sowie das aufgrund der Methode zusätzlich entstehende 1,1-Diphenyl-1,2,2,2-tetramethyldisilan) mit einem e.r.-Wert von $\geq 99:1$ mittels NMR-Spektroskopie sowie GC/MS-Analyse identifiziert werden. Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte durch die bereits beschriebene Erzeugung diastereomerer Salze mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**].^[8,47] Analog hierzu lieferte auch die Reaktion mit Trimethylbromsilan die identischen Abfangprodukte und überdies das entstandene Disilan (*R*)-**17** mit einem e.r.-Wert von $\geq 99:1$.

Die Abfangreaktion des Lithiosilans **16** mit Trimethyljodsilan in THF führte hingegen zur Bildung eines in seiner genauen Zusammensetzung nicht zu identifizierenden Produktgemisches. Nachgewiesen wurden u.a. das gewünschte trimethylsilylsubstituierte Disilan **17** sowie das ebenfalls entstehende 1,1-Diphenyl-1,2,2,2-tetramethyldisilan, doch überdies auch eine Reihe an Spaltungsprodukten von THF. Eine Literaturrecherche ergab, dass die Spaltung von THF mit Me_3SiI schon zuvor beobachtet wurde,^[133] was somit die Änderung des Lösungsmittels erforderte. Da jedoch THF für die Spaltung der Si–Si-Bindung eine notwendige Voraussetzung darstellt, konnte der

Wechsel des Lösungsmittels erst während der Reaktion erfolgen. So wurde in einer alternativ entwickelten Reaktionsführung zuerst das Disilan in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Lithium gespalten und nach einer Reaktionszeit von 5 h das Solvent weitestgehend bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt. Nach einem Wechsel von THF zu Toluol wurde die Lösung des Lithiosilans **16** bei einer Temperatur von ungefähr $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*n*-Pentan/ N_2) zu einer Lösung von Me_3SiI in Toluol gegeben und nach Erwärmen auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sofort mit einem Überschuss HNEt_2 versetzt, um eventuell entstehende Iodsäure direkt abzufangen und Nebenreaktionen zu vermeiden. So gelang es schließlich auch hier erfolgreich das gewünschte Disilan (*R*)-**17** in nahezu reiner Form zu isolieren (vgl. Schema 4.17).



Schema 4.17 Geänderte Reaktionsbedingungen bei der Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Iodtrimethylsilan.

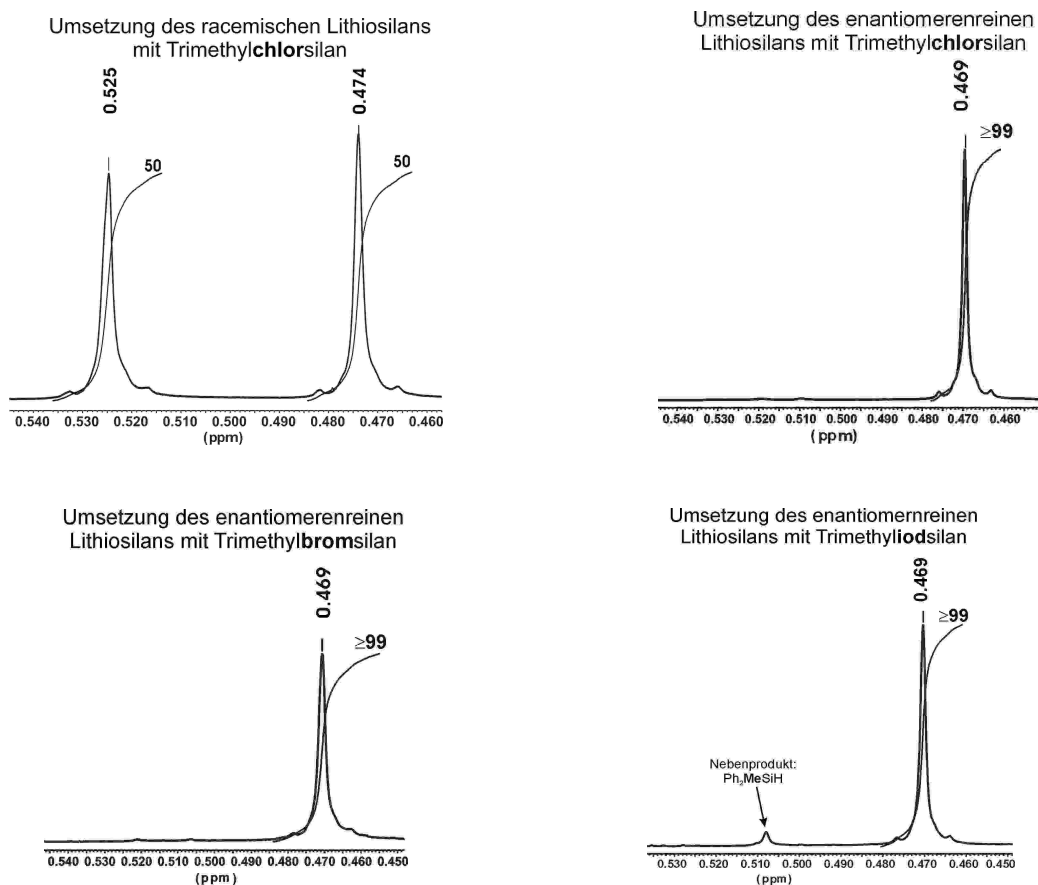


Abb. 4.16 Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Umsetzungen des racemischen Lithiosilans *rac*-**16** mit Trimethylchlorosilan (oben links), sowie des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Chlor- (oben rechts), Brom- (unten links) sowie Iodtrimethylsilan (unten rechts), jeweils in Gegenwart von drei Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**].

NMR-Spektroskopische Untersuchungen sowie GC/MS-Analyse zeigten, dass das erhaltene Produkt noch geringfügig durch Diphenylmethylsilan verunreinigt war. Dennoch zeigte die NMR-Analyse, dass das gewünschte Disilan (*R*)-**17** auch bei der so veränderten Reaktionsführung mit Trimethyliodsilan mit einem e.r.-Wert von $\geq 99:1$ erfolgreich dargestellt werden konnte. Abb. 4.16 zeigt zusammenfassend die relevanten Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren zur Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse. Zur besseren Veranschaulichung befindet sich oben links als Referenz das Spektrum der Umsetzung des racemischen Disilans mit Trimethylchlorsilan.

Als wichtiges Ergebnis der NMR-Untersuchungen fällt weiterhin auf, dass in allen drei Fällen das Signal desselben Diastereomers und somit selben Enantiomers vorgefunden wird. Da bei der Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan bereits zuvor eindeutig belegt werden konnte, dass die Gesamtreaktionssequenz unter Retention der absoluten Konfiguration am stereogenen Silicium verläuft,^[8] lässt sich diese entscheidende Beobachtung auch für die Umsetzung des Lithiosilans **16** mit den homologen Brom- und Iodsilanen festhalten. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das zusätzliche Signal im ^1H -NMR-Spektrum der Abfangreaktion mit Me_3SiI nicht vom zweiten Diastereomer herrührt, sondern zur Methylgruppe von Diphenylmethylsilan gehört.

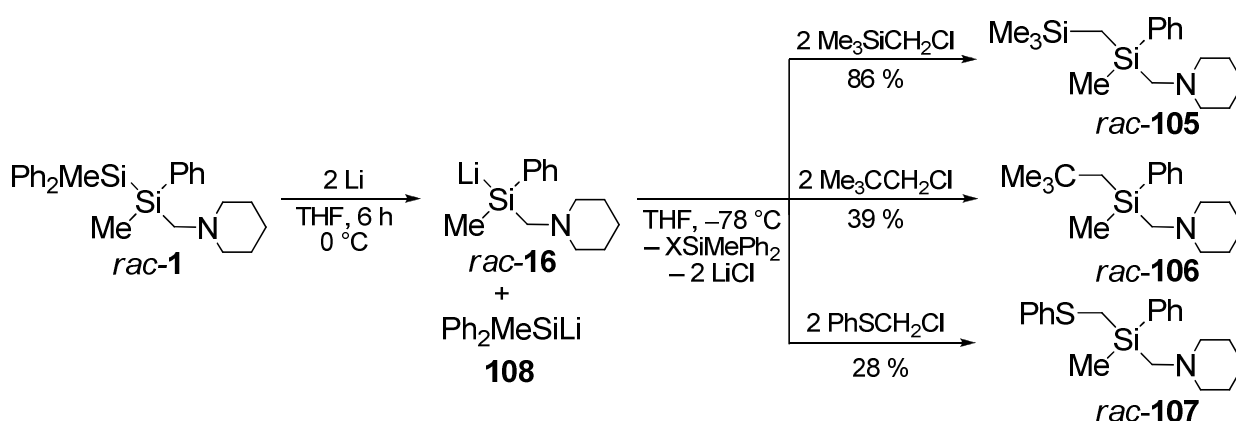
Somit verlaufen auch die **Reaktionen von Brom- und Iodsilanen mit Lithiosilanen** bei genauer Kontrolle der Reaktionsbedingungen **unter vollem Erhalt der Stereoinformation unter Retention** der absoluten Konfiguration und können zur Synthese enantiomerenreiner Oligosilane in der präparativen Chemie eingesetzt werden.

4.1.7.2 Studien zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit aliphatischen Halogenorganen

Zur weiteren detaillierten Studie der Reaktivität und Stereoselektivität von enantiomerenreinen Lithiosilanen gegenüber Halogenelektrophilen wurden die anionstabilisierenden (Halogenmethyl)trimethylsilane, Neopentylhalogenide sowie (Chlormethyl)phenylsulfid als Abfangreagenzien des Lithiosilans **16** eingesetzt. Der besseren Übersicht halber sei im Folgenden zuerst auf die Umsetzungen des racemischen Lithiosilans mit den genannten Halogenorganen und im Anschluss auf die des enantiomerenreinen eingegangen. Abschließend erfolgt eine vergleichende Diskussion bezüglich der beobachteten Stereoselektivitäten und Reaktivitäten.

A) Vorausgehende Untersuchungen bezüglich der Reaktivität des racemischen Lithiosilans *rac-16*

Nach erfolgter Si–Si-Bindungsspaltung im racemischen Disilan *rac-16* mit elementarem Lithium in THF bei 0 °C wurde das gebildete Lithiosilan mit jeweils einem zweifachen Überschuss an (Chlormethyl)trimethylsilan, Neopentylchlorid und (Chlormethyl)phenylsulfid bei –78 °C zur Reaktion gebracht, was zur so fortigen Entfärbung der tiefbraunen Lösungen – mit Ausnahme des Ansatzes mit Neopentylchlorid (Schwarzfärbung bei ca. –60 °C) – führte. Nach Aufarbeitung durch „Ethertrennungsgänge“^[120] konnten die drei Silane *rac-105*, *rac-106* und *rac-107* erstmal synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die erhaltenen Ausbeuten der Verbindungen unterschieden sich jedoch merklich mit Werten von nur 28 % im Falle von (Chlormethyl)phenylsulfid, besseren 39 % im Fall von Neopentylchlorid sowie guten 86 % bei (Chlormethyl)trimethylsilan (vgl. Schema 4.18).



Schema 4.18 Synthese der α -funktionalisierten Silane *rac-105*, *rac-106* und *rac-107*.

Die unterschiedlichen Ausbeuten lassen sich durch einen genauen Blick auf die Zusammensetzung der jeweiligen Rohprodukte vor der Aufarbeitung verstehen. So konnte mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS-Analyse des Rohproduktes bei der Umsetzung mit (Chlormethyl)trimethylsilan ausschließlich das α -funktionalisierte (Trimethylsilylmethyl)silan *rac-105* und das zu gleichen Anteilen entstehende Nebenprodukt [$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMePh}_2$ (**109**)] identifiziert werden. Diese sehr selektive Bildung des gewünschten Systems führt zu dessen sehr guter Ausbeute nach erfolgter Aufarbeitung. Dem entgegen wurde im Rohprodukt der Umsetzung mit Neopentylchlorid neben der gewünschten Zielverbindung *rac-106* eine Reihe weiterer Komponenten identifiziert (vgl. Abb. 4.17). Neben dem zwangsweise entstehenden zweiten α -funktionalisierten Silan **110** findet man zusätzlich große Mengen des Eduktes der Synthese sowie einem Kopplungsprodukt (**111**), ebenfalls entstanden durch Si–Si-Bindungsknüpfung. Die zusätzlich enthaltenen kleinen Mengen der beiden Silane **112** und **113** lassen sich wahr-

scheinlich auf geringste Spuren von Feuchtigkeit in der Reaktionsmischung zurückführen. Somit ist die geringe Ausbeute von nur 39 % an gewünschtem Produkt *rac*-**106** ein Resultat der großen Menge an entstandenen Nebenprodukten.

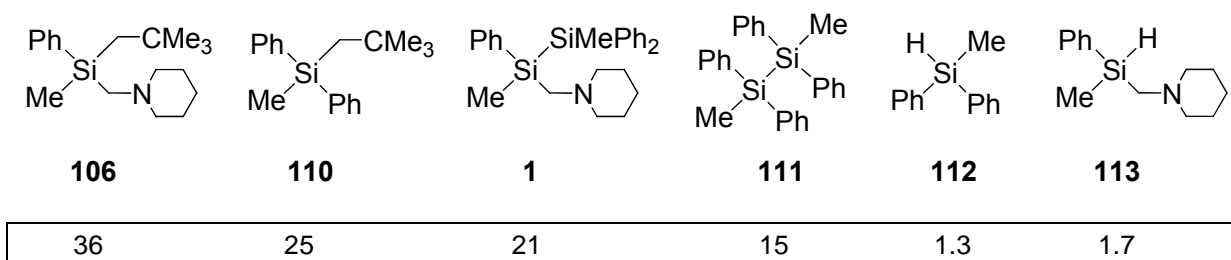
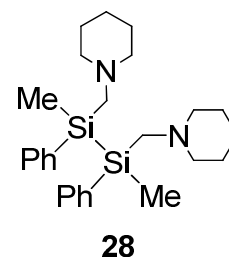


Abb. 4.17 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (auf 100 % bezogen) an der Produktzusammensetzung nach Umsetzung von *rac*-**16** mit Neopentylchlorid.

Auffallend ist, dass neben dem symmetrischen Disilan **111** das weitere mögliche Kopplungsprodukt **28** nicht nachgewiesen werden konnte. Wie *D. Auer* im eigenen Arbeitskreis zeigen konnte, handelt es sich bei **28** um eine stark hydrolyseempfindliche Verbindung.^[44] Demnach könnte das Fehlen dieser Verbindung in der GC/MS-Analyse auf eine schnelle Hydrolyse zurückzuführen sein. Da allerdings keines der möglichen Hydrolyseprodukte identifiziert werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Bildung von **28** ausschlaggebend aufgrund sterischer Effekte unterbunden wird. An dieser Stelle kann schon vorweg genommen werden, dass diese Beobachtung bei den nachfolgenden Systemen wiederholt gemacht wurde.



Schema 4.19 Nicht identifiziertes Kopplungsprodukt **28**.

Die Ausbeute bei der Umsetzung mit (Chlormethyl)phenylsulfid war mit nur 28 % am schlechtesten. Neben der gewünschten Zielverbindung *rac*-**107** und dem zusätzlich entstehenden Nebenprodukt **114** fand sich im Rohprodukt vor allem ein großer Anteil des Eduktes sowie des eben schon beobachteten Si–Si-Kopplungsproduktes **111**. Tatsächlich übersteigt hier die Menge des Eduktdisilans deutlich die des α -funktionalisierten Methylphenylsulfids. Erneut wurden in geringen Mengen die beiden Silane **112** und **113** identifiziert (vgl. Abb. 4.18).

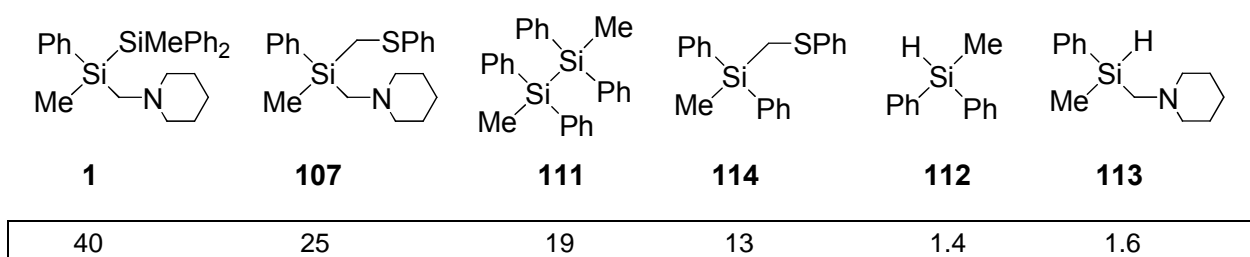


Abb. 4.18 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (auf 100 % bezogen) an der Produktzusammensetzung nach Umsetzung von *rac*-**16** mit Chlormethylphenylsulfid.

Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse von *rac*-**105**, *rac*-**106** und *rac*-**107**

Um bei den im Anschluss folgenden Studien zur Umsetzung des enantiomerenreinen Lithiosilans mit (Halogenmethyl)trimethylsilanen, Neopentylhalogeniden sowie (Chlor-methyl)phenylsulfid die Enantiomerenverhältnisse des jeweils gebildeten Produktes bestimmen zu können, musste zuvor eine geeignete Methode zur Trennung der Stereoisomere gefunden werden. In Anlehnung an die existierenden NMR-Studien an enantiomerenreinen Oligosilanen (vgl. Kap. 4.1.1) sollten die neu synthetisierten α -funktionalisierten Silane mit chiralen Säuren in Diastereomere überführt und so durch Separate Integration im $^1\text{H-NMR}$ unterschieden werden. Im Anschluss wird nun nacheinander auf die NMR-Studien der Silane *rac*-**105**, *rac*-**106** und *rac*-**107** eingegangen.

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses des (Trimethylsilylmethyl)substituierten Silans *rac*-**105** gelang in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] in CDCl_3 . Dabei waren die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der Methylgruppen am stereogenen Silicium für eine separate Integration ausreichend aufgespalten und lieferten, wie erwartet, die beiden Signale in einem Verhältnis von 50:50 (vgl. Abb. 4.19).

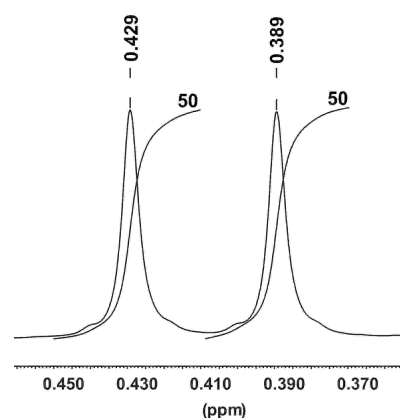
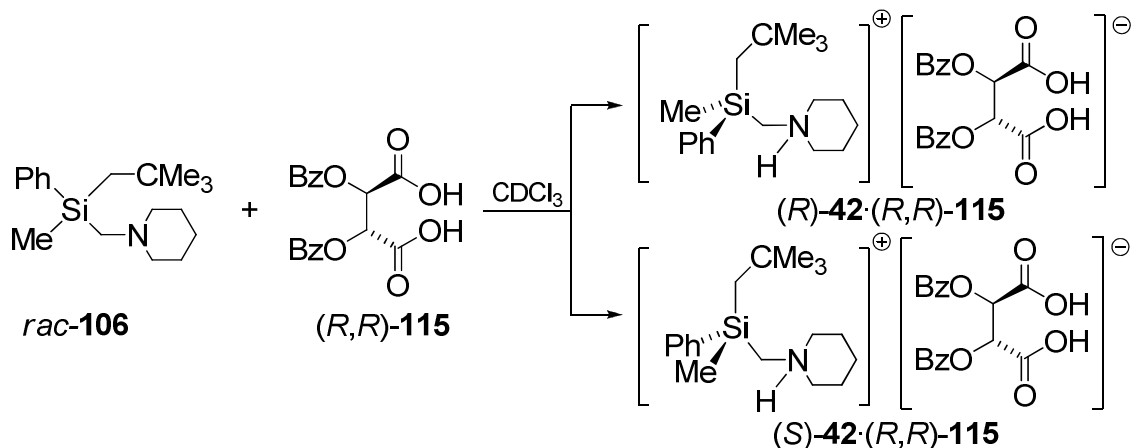


Abb. 4.19 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *rac*-**105** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**].

Zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses des Neopentylsubstituierten Silans *rac*-**106**, wurde eine Probe in CDCl_3 gelöst und mit einem dreifachen Überschuss an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] versetzt. Zwar kam es auf diese Weise zur Aufspaltung von sowohl der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum als auch den Methylgruppen der Neopentyleinheit, doch war keiner der beiden Signalsätze für eine separate Integration ausreichend getrennt. Auch die Variation der Konzentration sowie der Wechsel von CDCl_3 auf C_6D_6 lieferte keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Erst unter Zugabe eines 1.5-fachen Überschusses an (*2R,3R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**] in CDCl_3 konnte schließlich sowohl die separate Integration der Resonanzsignale der Methylgruppen der Neopentyleinheit als auch der Signale für die Methylgruppe erreicht werden, was erwartungsgemäß zu einem e.r.-Wert von 50:50 führte (vgl. Abb. 4.20). Exemplarisch für alle in dieser Dissertation noch folgenden Enantiomerenreinheitsbestimmungen mit (*2R,3R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**] zeigt Schema 4.20 die Bildung der beiden Diastereomere auf.



Schema 4.20 Reaktion des racemischen Silans *rac-106* mit (2*R*,3*R*)-(–)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-115]] unter Ausbildung der beiden diastereomeren Salze (*R*)-106·(*R,R*)-115 und (*S*)-106·(*R,R*)-115).

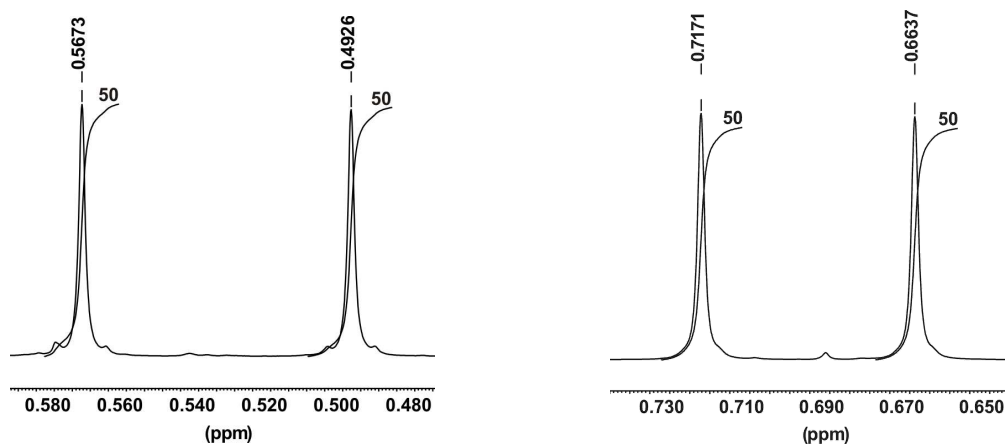


Abb. 4.20 Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *rac-106* in Gegenwart eines 1.5 fachen Überschusses an (*R,R*)-115; links: Resonanzsignale der Methylgruppen am stereogenen Siliciumzentrum; rechts: Resonanzsignale der Methylgruppen der Neopentyleinheit.

Zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses des α -funktionalisierten Methylphenylsulfids *rac-107* wurde eine Probe der Verbindung in CDCl_3 gelöst und mit einem 1.5-fachen Überschuss an (2*R*,3*R*)-(–)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-115] in CDCl_3 versetzt. Jedoch konnte dabei auch nach Änderung des deuterierten Lösungsmittels auf C_6D_6 weder eine Separation der Resonanzsignale der Methylgruppe, noch der CH_2 -Gruppe am stereogenen Siliciumzentrum erreicht werden. Vielmehr gab es deutliche Anzeichen der Zersetzung von *rac-107* in CDCl_3 , was in der Folge schnelle Messungen erforderte. Unter Zugabe eines dreifachen Überschusses

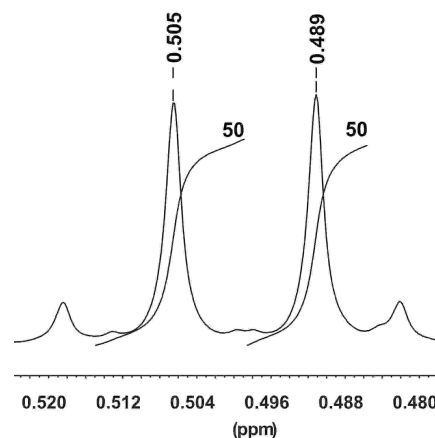
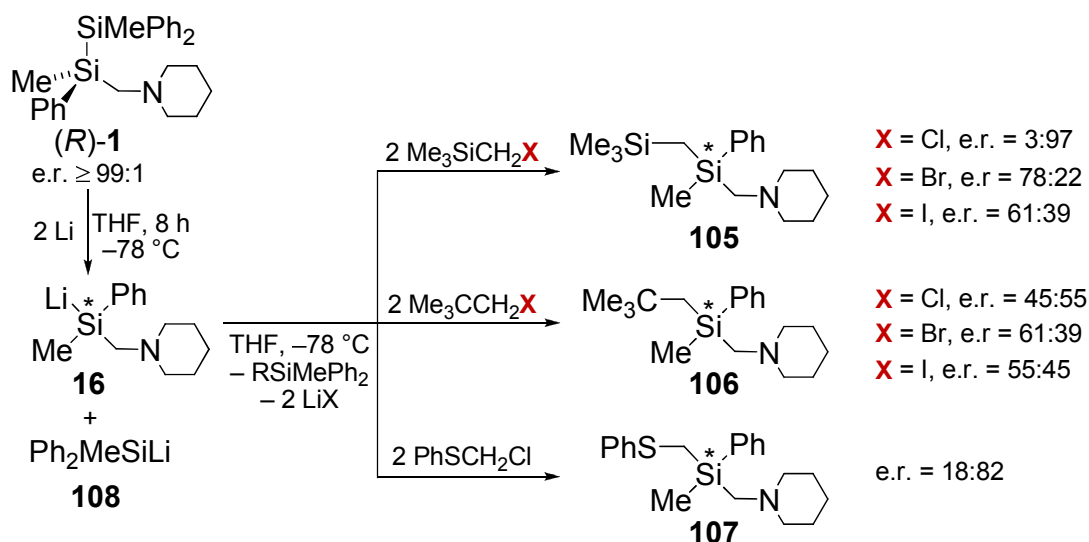


Abb. 4.21 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *rac-107* in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91].

an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] in CDCl₃ konnte schließlich eine ausreichende Separation der Signale der Methylgruppe erreicht werden (e.r.-Wert: 50:50; vgl. Abb. 4.21).

B) Untersuchungen zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans **16**

Analog zur Synthese der racemischen, α-funktionalisierten Silane *rac*-**105**, *rac*-**106** und *rac*-**107** wurde das enantiomerenreine Disilan (*R*)-**1** in drei Ansätzen jeweils mit zwei Äquivalenten elementarem Lithium in THF versetzt und für 8 h bei –78 °C gerührt. Die Erniedrigung der Temperatur diente dazu, die Racemisierung des gebildeten enantiomerenreinen Lithiosilans **16** auszuschließen. Im Anschluss wurden zwei der Ansätze in drei gleiche Portionen aufgeteilt und mit je zwei Äquivalenten (Chlormethyl-), (Brommethyl)- und (Iodmethyl)trimethylsilan bzw. mit je zwei Äquivalenten Neopentylchlorid, -bromid und -iodid bei –78 °C abgefangen. Der dritte Ansatz des enantiomerenreinen Lithiosilans wurde, ebenfalls bei –78 °C, vollständig zu zwei Äquivalenten (Chlormethyl)phenylsulfid gegeben (vgl. Schema 4.21).



Schema 4.21 Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit (Chlormethyl-), (Brommethyl)- und (Iodmethyl)trimethylsilan (rechts oben), Neopentylchlorid, -bromid und -iodid (Mitte rechts) sowie (Chlormethyl)phenylsulfid (rechts unten) und die erhaltenen Enantiomerenverhältnisse (daneben).

Bei nahezu allen Abfangreaktionen kam es unmittelbar nach der Hinzugabe des Halogenids zur vollständigen Entfärbung der Lösung. Als einzige Ausnahme sei hier auf den Reaktionsansatz mit Neopentylchlorid hingewiesen, bei dem sich bei ca. –60 °C die Reaktionsmischung schwarz färbte. Nach Abtrennen von den Salzen durch Aufnahme in *n*-Pentan und anschließender Filtration wurde jeweils die Produktzusammensetzung der Reaktionsmischungen mittels GC/MS-Analyse und NMR-Spektroskopie bestimmt.

Bei den Abfangreaktionen der (Halogenmethyl)trimethylsilane konnte in allen drei Fällen das gewünschte Produkt **105** (sowie das dazugehörige Nebenprodukt **109**) in der Reaktionsmischung als Hauptkomponente identifiziert werden. Entgegen der Abfangreaktion mit (Chlormethyl)trimethylsilan, die ausschließlich die oben genannten Systeme lieferte, finden sich bei der Verwendung des Brom- bzw. Iodderivats zusätzlich beachtliche Anteile des ursprünglichen Eduktes sowie des ebenfalls durch Si–Si-Bindungskopplung gebildeten Disilans **111** in der Reaktionsmischung (vgl. Abb. 4.22).

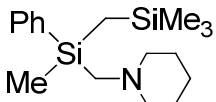
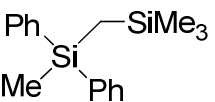
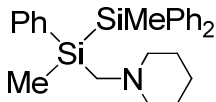
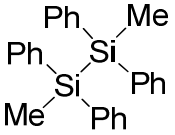
	 105	 109	 1	 111
(Chlormethyl)-trimethylsilan	50	50	nicht nachgewiesen	nicht nachgewiesen
(Brommethyl)-trimethylsilan	36	18	34	12
(Iodmethyl)-trimethylsilan	43	28	23	5.8

Abb. 4.22 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (in 100 %) an der Produktzusammensetzung der Umsetzung von **16** mit (Chlormethyl)trimethylsilan, (Brommethyl)trimethylsilan und (Iodmethyl)trimethylsilan.

Die entscheidende Beobachtung ist somit, dass die Abfangreaktion mit (Chlormethyl)trimethylsilan als einzige ohne die Bildung von Nebenprodukten und somit hochgradig selektiv verläuft. Dies zeigt sich auch durch die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der drei Systeme. Bei der Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit (Chlormethyl)trimethylsilan wird mit einem e.r.-Wert von 3:97 nahezu nur ein Enantiomer gebildet, während bei der Abfangreaktion mit dem Bromanalogon mit einem Wert von 78:22 nur noch von einer Bevorzugung eines Enantiomer gesprochen werden kann. Bei der Reaktion des Lithiosilans mit (Iodmethyl)trimethylsilan erfolgte der Umsatz mit deutlicher Tendenz zur Racemisierung der Stereoinformation des zuvor enantiomerenreinen Siliciumzentrums (e.r.-Wert von 61:39). Des Weiteren wird – obgleich hier nicht ermittelt werden kann, um welches Stereoisomer es sich handelt – bei der Abfangreaktion mit (Chlormethyl)trimethylsilan das andere Enantiomer als Hauptisomer im Vergleich zum Brom- und Iodanalogon gebildet. Beide Punkte sprechen für unterschiedlich ablaufende, und im Falle der Brom- und Iodspezies, für z.T. stark miteinander konkurrierende Reaktionsmechanismen. Eine ausführliche Diskussion folgt später. Abb. 4.23 zeigt zusammenfassend die relevanten Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Ermittlung der Enantiomerenverhältnisse. Der besseren Übersicht halber ist der Spektrenausschnitt der Umsetzung von *rac*-**16** mit (Chlormethyl)trimethylsilan mit aufgenommen.

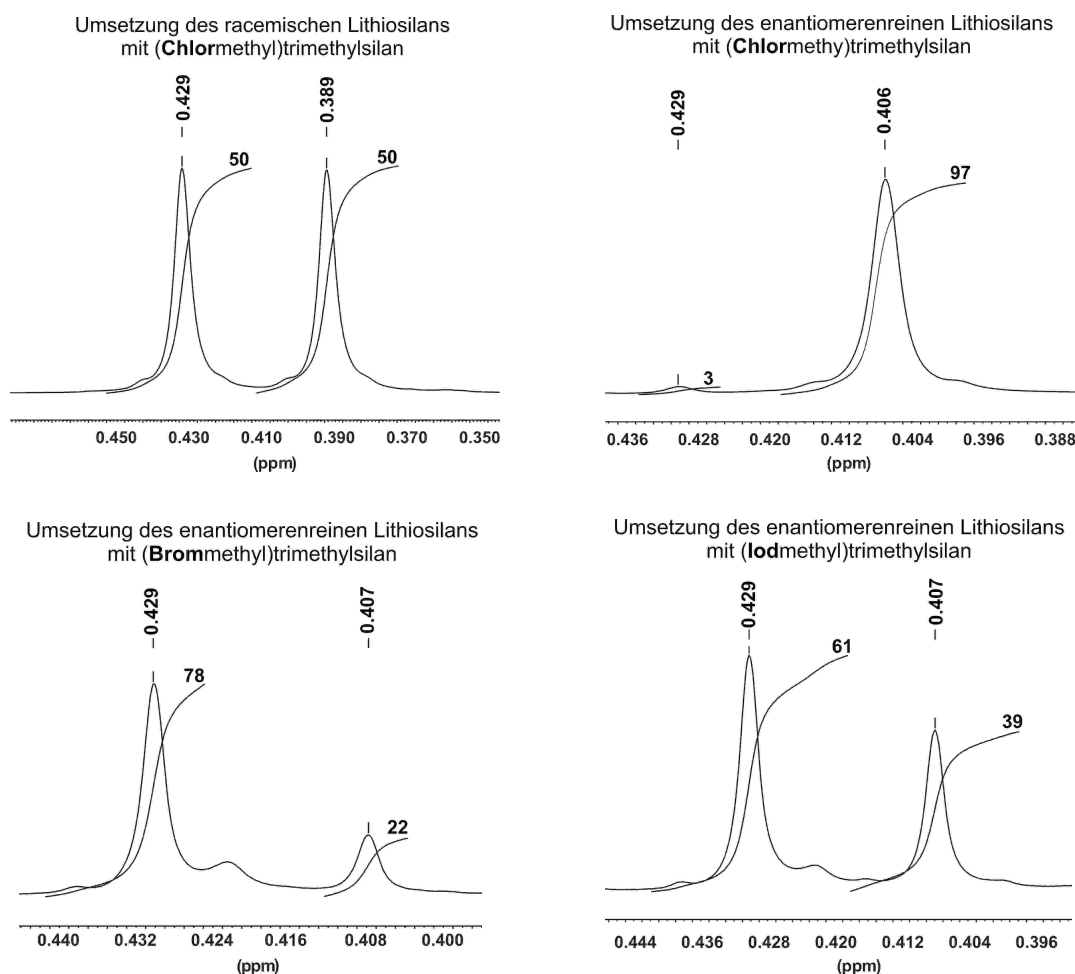


Abb. 4.23 Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzungen des racemischen Lithiosilans *rac*-**16** mit (Chlormethyl)trimethylsilan (oben links), sowie des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit (Chlormethyl)- (oben rechts), (Brommethyl) (unten links) und (Iodmethyl)trimethylsilan (unten rechts), jeweils in Gegenwart von drei Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**].

Auch bei den Abfangreaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Neopentylchlorid, -bromid und -iodid konnte in allen drei Fällen das gewünschte Zielprodukt **106** in der Reaktionsmischung mittels GC/MS-Analyse sowie NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Wie jedoch schon bei der Abfangreaktion des racemischen Lithiosilans mit Neopentylchlorid beobachtet, finden sich auch bei den homologen Brom- und Iodanaloga merkliche Anteile von Si–Si Kopplungsprodukten (vgl. Abb. 4.24). Dabei steigt der Anteil des ursprünglichen Eduktedisilans von Neopentylchlorid über Neopentylbromid bis hin zu Neopentyljodid, in welchem es nahezu die Hälfte des gebildeten Rohmaterials ausmacht. Zudem konnten erneut in geringen Mengen die Silane **112** und **113** nachgewiesen werden. Da diese aber nur unter Verwendung der Chlor- bzw. Iodspezies entstanden, kann ihre Bildung auf die Qualität der Abfangreagenzien zurückgeführt werden. Somit lässt sich festhalten, dass unter Verwendung von keinem der Neopentylhalogenide der Ablauf einer selektiven Reaktion nachgewiesen werden konnte.

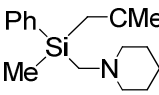
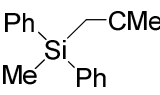
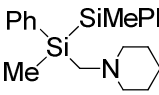
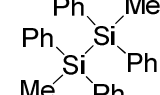
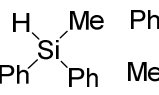
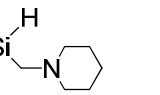
	 106	 110	 1	 111	 112	 113
Neopentylchlorid	36	25	21	15	1.4	1.6
Neopentylbromid	32	9	37	22	-	-
Neopentyljodid	29	in Spuren	49	17	2.6	2.3

Abb. 4.24 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (in 100 %) an der Produktzusammensetzung der Umsetzung von **16** mit Neopentylchlorid, -bromid und -jodid.

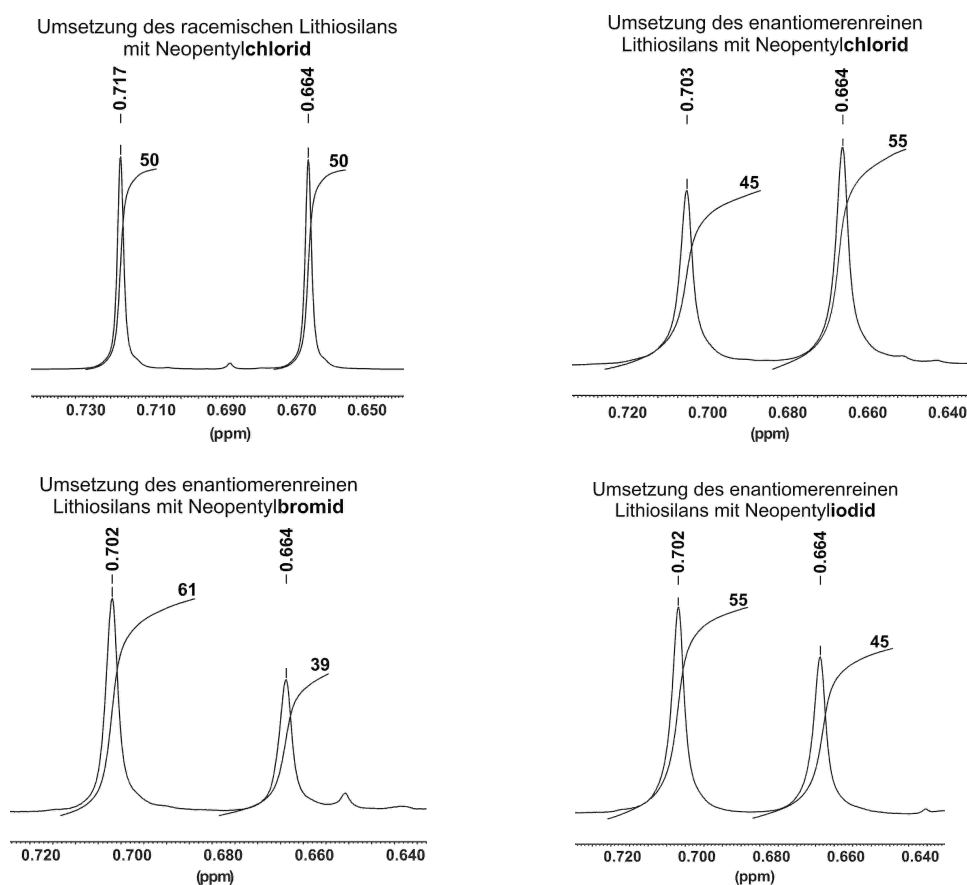


Abb. 4.25 Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Umsetzungen von *rac*-**16** mit Neopentylchlorid (oben links), sowie des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Neopentylchlorid (oben rechts), -bromid (unten links) sowie -jodid (unten rechts), jeweils in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten an (2*R*,3*R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**].

Ein genauer Blick auf die ^1H -NMR-Spektren der drei Systeme (vgl. Abb. 4.25) lieferte ein deutlich schlechteres Ergebnis bezüglich der Stereochemie im Vergleich zur Synthese mit den (Halogenmethyl)trimethylsilanen. Mit Enantiomerenverhältnissen von 45:55 (Neopentylchlorid), 61:39 (-bromid) bzw. 55:45 (-jodid) weisen alle drei Abfangreagenzien deutliche Tendenz zur Racemisierung auf. Dies untermauert die bereits mittels GC/MS-Analyse beobachtete geringe Selektivität der Abfangreaktionen und deutet wieder auf die Konkurrenz zwischen verschiedenen Mechanismen hin. Erneut weisen das Brom- und Iodorganyl die umgekehrte Stereoselektivität als das Chlor-

organyl auf. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit den Resultaten der Abfangreaktionen der (Halogenmethyl)trimethylsilane, obgleich auch hier keine Aussage bezüglich der absoluten Konfiguration des bevorzugten Isomers getroffen werden kann (Diskussion folgt). Folglich kann auch hier – mit insgesamt viel geringerer Selektivität – auf generell unterschiedliche Mechanismen beim Wechsel vom Chlorid zum Bromid bzw. Iodid geschlossen werden.

Die Abfangreaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit (Halogenmethyl)phenylsulfiden wurde nur mit dem entsprechenden Chlorid durchgeführt. Wie bereits weiter oben im Fall der racemischen Verbindung beschrieben, fanden sich neben der gewünschten Zielverbindung und dem ebenfalls entstehenden Nebenprodukt vor allem große Teile des ursprünglichen Eduktes sowie des Disilans **111**. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte ein Enantiomerenverhältnis von 18:82 nachgewiesen werden. Somit ist die Abfangreaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans mit (Chlormethyl)phenylsulfid qualitativ zwischen der mit (Chlormethyl)trimethylsilan und Neopentylchlorid anzusiedeln (vgl. Abb. 4.26).

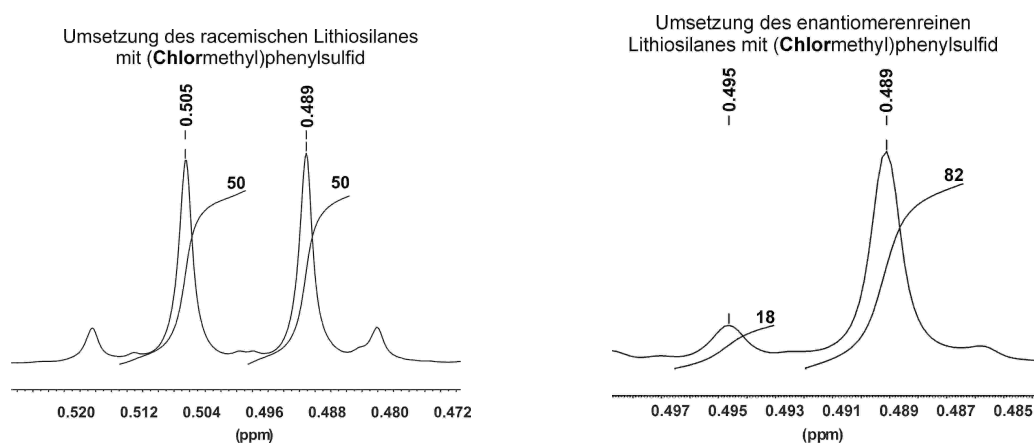


Abb. 4.26 Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzungen des racemischen Lithiosilans *rac*-**16** (links) sowie des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit (Chlormethyl)phenylsulfid (rechts), jeweils in Gegenwart von drei Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**].

C) Vergleichende Diskussion und Mechanistische Betrachtungen der Reaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit aliphatischen Halogeniden

Die hier verwendeten Abfangreagenzien [(Halogenmethyl)trimethylsilane, Neopentylhalogenide und (Chlormethyl)phenylsulfid] wurden bewusst aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu den in den Untersuchungen von *J. Hörnig* verwendeten Benzylhalogeniden gewählt (vgl. Kap. 2.3 sowie Lit. 61 und 62). Dabei ist die Gemeinsamkeit aller Systeme die Fähigkeit zur Stabilisierung einer negativen Ladung über die funktionelle Gruppe ($\text{X-CH}_2\text{-R}$, $\text{X} = \text{Halogen}$; $\text{R} = \text{funktionelle Gruppe} = \text{SiMe}_3, \text{CMe}_3, \text{SPh}, \text{Ph}$). Da diese aber

in allen vieren unterschiedlich stark ausgeprägt ist, lag besonderes Augenmerk auf den eventuell zu beobachtenden unterschiedlichen Stereoselektivitäten der Reaktionen und der entscheidenden Frage danach, ob ein Trend beim Wechsel von den Benzylhalogeniden zu den hier verwendeten Systemen festgestellt werden kann. Damit zusammenhängend ist selbstverständlich auch die Frage, welche Mechanismen als Erklärung für die experimentell erhaltenen Ergebnisse herangezogen werden können. Tab. 4.11 stellt die Ergebnisse zur Enantiodivergenz der hier durchgeführten Studien, sowie der Untersuchung von J. Hörnig, nach Abfangreaktion von **16** mit anionstabilisierenden Alkylhalogeniden in einer Übersicht zusammen:

Tab. 4.11 Enantiomerenverhältnisse der Abfangreaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Benzylhalogeniden^[1], (Halogenmethyl)trimethylsilanen, (Chlormethyl)phenylsulfid und Neopentylhalogeniden.^[1] nach J. Hörnig, **2004**.^[61]

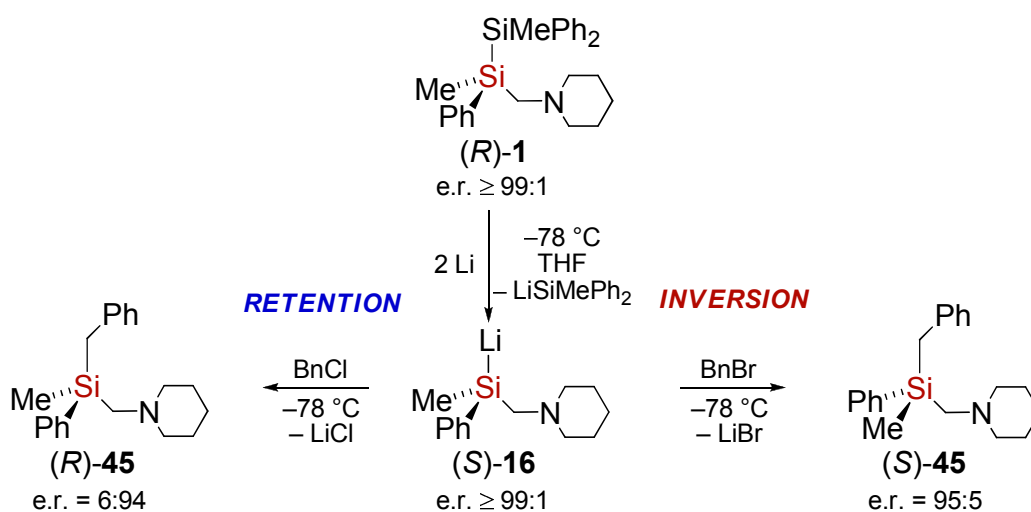
Abfangreagenz	e.r.-Wert nach Abfangreaktion mit der Chlorspezies	e.r.-Wert nach Abfangreaktion mit der Bromspezies	e.r.-Wert nach Abfangreaktion mit der Iodspezies
Benzylhalogenide ^[1]	6:94 ^[1]	95:5 ^[1]	nicht untersucht ^[1]
(Halogenmethyl)trimethylsilane	3:97	78:22	61:39
(Halogenmethyl)phenylsulfide	18:82	nicht untersucht	nicht untersucht
Neopentylhalogenide	45:55	61:39	55:45

Die wichtigsten Beobachtungen können wie folgt formuliert werden:

- Bei allen Abfangreaktionen lieferten die **Chlorspezies eine den Brom- und Iodanaloga** (sofern durchgeführt) **entgegengesetzte Konfiguration am stereogenen Silicium**, was auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zurückzuführen ist.
- Beginnend mit den Benzylhalogeniden nimmt über die (Halogenmethyl)trimethylsilane und (Halogenmethyl)phenylsulfide bis hin zu den Neopentylhalogeniden die Stereoselektivität unabhängig vom verwendeten Halogen stetig ab.
- Die **besten Enantiomerenwerte werden i.A. bei den Chlorspezies** erhalten, mit abnehmender Tendenz über das Brom- bis hin zum Iodanalogon.
- Sehr **hohe Stereoselektivitäten** [Benzylchlorid, Benzylbromid, (Chlormethyl)trimethylsilan] **sprechen für die Dominanz eines Reaktionsmechanismus**; dies wird untermauert durch die Ergebnisse der GC/MS-Analyse, welche nur für diese drei Reaktionen keine zusätzlichen Nebenprodukte zeigte.
- Bei allen anderen Systemen spielen zunehmend weitere Mechanismen eine wichtige Rolle was sich auch an der zunehmenden Zahl weiterer Reaktionsprodukte zeigt.

Grundsätzlich müsste der jeweils ablaufende Mechanismus, bzw. müssten die miteinander konkurrierenden Mechanismen bei den genannten, hinsichtlich ihrer chemischen

Reaktivität vergleichbaren Abfangreagenzien identisch sein. Somit dienen als Grundlage der nachfolgenden Überlegungen die von *J. Hörnig* an Benzylsilanen durchgeführten Studien.^[61] Ihm gelang während seiner Dissertation mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse die Bestimmung der absoluten Konfigurationen der Abfangprodukte des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Benzylchlorid und -bromid und somit auch die Bestimmung des stereochemischen Verlaufs der Reaktion. Unter der Annahme einer Si–Si-Spaltung im Eduktdisilan (*R*)-**1** unter Retention^[18] verlief die anschließende Abfangreaktion mit Benzylchlorid ebenfalls unter Retention mit einem Enantiomerenverhältnis von 6:94, wohingegen die Abfangreaktion mit Benzylbromid unter Inversion der absoluten Konfiguration und einem Enantiomerenverhältnis von 95:5 primär das andere Stereoisomer lieferte (wichtige Anmerkung: Obwohl die Bildung des Lithiosilans unter Retention der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum abläuft, dreht sich die absolute Konfiguration am Chiralitätszentrum infolge der Umkehrung der Prioritäten der CIP-Nomenklatur um; die Prioritätsumkehr erfolgt auch bei den Abfangreaktionen und muss auf den folgenden Seiten beachtet werden). Schema 4.22 gibt die geschilderten Reaktionen zusammenfassend wieder (vgl. auch Kap. 2.3).

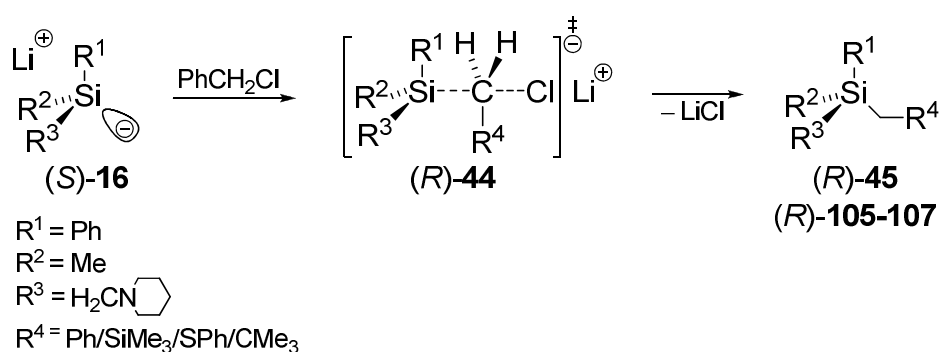


Schema 4.22 Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Benzylchlorid und -bromid nach *J. Hörnig*;^[61] die angenommene absolute Konfiguration des Lithiosilans (*S*)-**16** ist experimentell bislang nicht bestätigt.

Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen postulierte er bei der Reaktion des Lithiosilans **16** mit Benzylchlorid (Retention) einen nucleophilen Angriff des Siliciumzentrums von **16** am elektrophilen Kohlenstoffatom des Benzylchlorids. Diese Reaktion über einen penta-koordinierten Übergangszustand ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion am Kohlenstoff) führt unter Substitution des Chlorids am benzylicen Kohlenstoff zur Bildung des Disilans unter Retention der Konfiguration.

Die hier erhaltenen Werte der Enantiomerenverhältnisse der Chloride sind in guter Übereinstimmung mit den Werten des Benzylchlorids. So kann davon ausgegangen

werden, dass auch für die Reaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit (Chlormethyl)trimethylsilan, Neopentylchlorid sowie (Chlormethyl)phenylsulfid ein S_N2 -Mechanismus stattfindet. Allerdings scheint diese nur im Falle von (Chlormethyl)trimethylsilan mit einem sehr hohen e.r.-Wert von 3:97 selektiv zu verlaufen. Dem entgegen kommt es bei der Abfangreaktion mit (Chlormethyl)phenylsulfid (e.r.-Wert: 18:82) und vor allem bei Neopentylchlorid (e.r.-Wert: 45:55) in zunehmenden Maße zu zusätzlich stattfindenden und mit dem S_N2 -Mechanismus konkurrierenden Reaktionsmechanismen und dadurch zum Verlust der Stereoinformation (durch diese konkurrierenden Reaktionsmechanismen kommt es in der Folge auch zu den bei den GC/MS-Analysen identifizierten Nebenprodukten) (vgl. Schema 4.23).



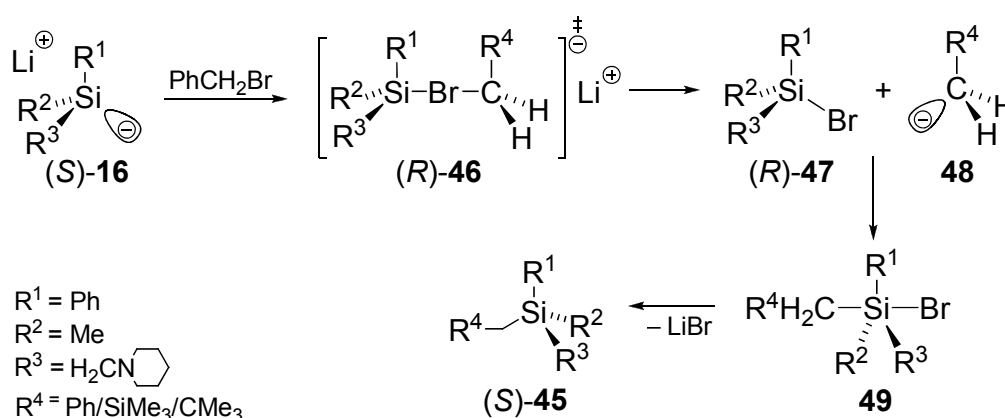
Schema 4.23 S_N2 -Mechanismus für die Reaktionen des Lithiosilans (S)-**16** mit (Chlormethyl)trimethylsilan, Benzylchlorid, (Chlormethyl)phenylsulfid bzw. Neopentylchlorid unter Retention der Konfiguration am stereogenen Siliziumzentrum.

Dieser Gang entspricht zugleich der abnehmenden Fähigkeit des eingesetzten Halogenorganyls zur Stabilisierung negativer Ladungen im Übergangszustand des S_N2 -Mechanismus: Sowohl die Stabilisierung der negativen Ladung über das mesomere π -Elektronensystem des aromatischen Restes im Benzylchlorid als auch deren Stabilisierung durch den α -Effekt des Siliciums bei (Chlormethyl)trimethylsilan ist deutlich stärker ausgeprägt als im Thiophenylsystem, in dem aber immer noch negative Hyperkonjugation sowie die Polarisierbarkeit des Schwefelatoms die Energie des Übergangszustandes absenken. Dem entgegen besitzt das Neopentylsystem durch den $+I$ -Effekt der Alkylgruppen nahezu keine stabilisierende Wirkung mehr auf den Übergangszustand. Somit kann folgendes wichtiges Ergebnis festgehalten werden: **Funktionalisierte, anionenstabilisierende Methylenechloride reagieren mit enantiomerenreinen Lithiosilanen bevorzugt über einen S_N2 -Mechanismus; diese Bevorzugung nimmt mit abnehmender Fähigkeit des Abfangreagenzes zur Stabilisierung der negativen Ladung im penta-kordinierten Übergangszustand ab und führt zum Verlust der Stereoinformation sowie zur Bildung von Nebenprodukten.**

Im Gegensatz dazu zeigten die Studien von *J. Hörnig*, dass es bei der Reaktion des Lithiosilans **16** mit Benzylbromid primär zu einem unter Retention ablaufenden Brom-

Lithium-Austausch kommt, welcher über den Übergangszustand von der Gestalt eines *at*-Komplexes zur Bildung eines enantiomerenreinen Bromsilans und eines Lithiumorganyls führt. Anschließend erfolgt unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum eine Additions-Eliminierungs-Reaktion über eine penta-kordinierte Zwischenstufe, wodurch der Gesamtprozess unter Inversion verläuft.

Obgleich hier nur noch die Abfangreaktion mit (Brommethyl)trimethylsilan eine relativ gute Stereoselektivität aufzeigt (e.r.-Wert: 78:22) und bei Neopentylbromid deutliche Tendenzen zur Racemisierung zu erkennen sind (e.r.-Wert: 61:39), so sind die Werte doch grundsätzlich mit denen des Benzylbromids zu vergleichen. Wie eben bei der Diskussion zur abnehmenden Enantiodivergenz bei der Verwendung der Chlororganyle fallen auch hier wieder die abnehmenden e.r.-Werte mit abnehmender Fähigkeit des eingesetzten Bromorganyls zur Stabilisierung negativer Ladungen im Übergangszustand auf (die Erklärung der unterschiedlich stark ausgeprägten Stabilisierungen ist identisch zu der bei den Chloriden gegeben; allerdings ist hier die entscheidende Spezies der *at*-Komplex) (vgl. Schema 4.24).



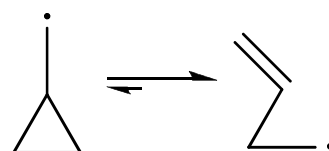
Schema 4.24 Mechanismus über den Übergangszustand von der Gestalt eines *at*-Komplexes für die Reaktionen des Lithiosilans (S)-16 mit (Brommethyl)trimethylsilan, Benzylbromid, (Brommethyl)phenylsulfid bzw. Neopentylbromid unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Siliziumzentrum.

Das führt auch hier zu folgendem wichtigen Ergebnis: **Funktionalisierte, anionenstabilisierende Methylenebromide reagieren mit enantiomerenreinen Lithiosilanen bevorzugt über einen *at*-Komplex bildenden Halogen-Lithium-Austausch; diese Bevorzugung nimmt mit abnehmender Fähigkeit des Abfangreagenzes zur Stabilisierung der negativen Ladung im *at*-Komplex ab** und führt auch hier zum Verlust der Stereoinformation sowie zur Bildung von Nebenprodukten.

Hierzu sei noch angemerkt, dass der Mechanismus für Halogen-Lithium-Austauschreaktionen zum Teil noch immer kontrovers diskutiert wird. So finden sich auch Erklärungsansätze, die von einem Ein-Elektronen-Transfer (single-electron-transfer, SET)

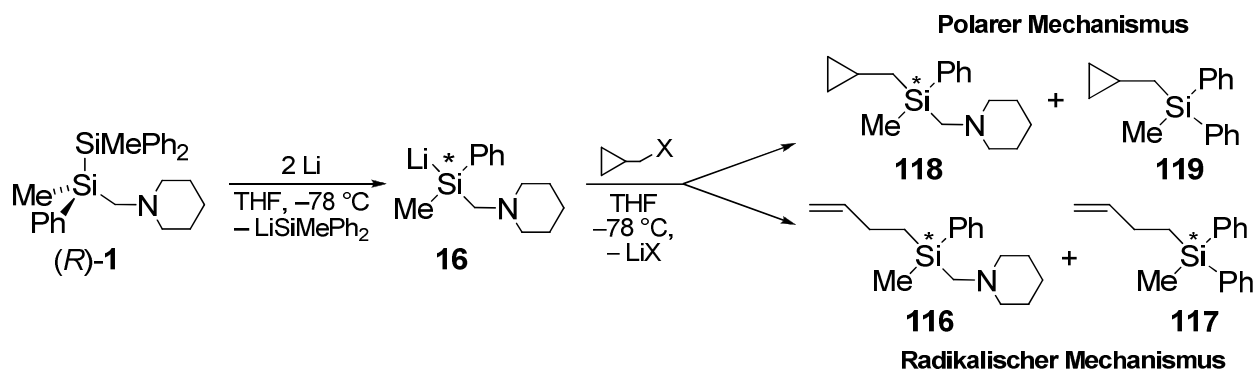
vom Lithiumalkyl zum Halogenid ausgehen.^[134] Allerdings kann dabei die oftmals beobachtete Retention am Kohlenstoffatom, an dem das Halogen gebunden war, nicht erklärt werden.^[135,136] Der vorgeschlagene Mechanismus über at-Komplex hingegen wird durch die erhaltenen Ergebnisse zusätzlich gestützt und scheint somit wahrscheinlicher.

Betrachtet man die Ergebnisse der Abfangreaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit (Iodmethyl)trimethylsilan und Neopentyljodid, so erkennt man die deutliche Tendenz zur Racemisierung [(Iodmethyl)trimethylsilan: 61:39; Neopentyljodid: 55:45]. Offensichtlich laufen bei Iod – noch ausgeprägter als bei Brom – zusätzliche, konkurrierende Reaktionsmechanismen ab. Diese These wurde bereits von *J. Hörnig* während seiner Dissertation genauer untersucht.^[61] Zur Aufklärung der konkurrierenden Reaktionsmechanismen studierte er die Reaktivität des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** gegenüber (Cyclopropylmethyl)chlorid, -bromid und -iodid, welche in der Literatur häufig als „Radikalfänger“ eingesetzt werden. Dadurch lassen sich radikalische Zwischenstufen nachweisen bzw. lässt sich ein Einblick in den Mechanismus radikalischer Reaktionsabläufe gewinnen, da bei Involvierung von Radikalen die in Schema 4.25 gezeigte Bildung des 3-Butenyl-Radikals nahezu irreversibel abläuft.^[137]



Schema 4.25 Ringöffnung des Cyclopropyl-Ringes und anschließende Umlagerung zum 3-Butenyl-Fragment bei radikalischem Reaktionsablauf.

Neben Si–Si-Kopplungsprodukten konnte er die in Schema 4.26 dargestellten Verbindungen nachweisen. Basierend auf der gezeigten, radikalischen Bildung des 3-Butenyl-Fragmentes, mussten die Produkte **116** und **117** unter einem radikalischem Reaktionsmechanismus gebildet worden sein, die Verbindungen **118** und **119** hingegen durch einen polaren (vgl. Schema 4.26). Die Konkurrenz dieser parallel ablaufenden Mechanismen konnte auch bereits zuvor von *Krusic et al.* an Reaktionen von (Cyclopropylmethyl)halogeniden mit Natrium(cyclopentadienyl)(dicarbonyl)eisen nachgewiesen werden.^[138]



Schema 4.26 Experiment nach *J. Hörnig*^[61] zur Aufklärung konkurrierender Reaktionsmechanismen bei der Umsetzung des Lithiosilans **16** mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden

Die GC-Analysen der Produktgemische zeigten, dass der Anteil radikalischer Komponenten bei (Cyclopropylmethyl)chlorid am kleinsten und bei (Cyclopropylmethyl)bromid am größten war. Dieses Ergebnis stand im geringen Widerspruch zu den Redoxpotentialen^[139] des Modellsystems für Alkylhalogenide (MeX, X = Cl, Br, I; vgl. Tab. 4.12), welches den größten Anteil radikalischer Reaktionen für (Cyclopropylmethyl)iodid erwarten lies. *J. Hörnig* erklärte diese Divergenz mit einem im Gegensatz zum Brom-at-Komplex vermutlich stabileren Iod-at-Komplex bei den Reaktionen mit den (Cyclopropylmethyl)halogeniden.

Tab. 4.12 Redoxpotentiale für Methylhalogenide in 1,4-Dioxan.

Alkylhalogenid	E [Volt]
CH ₃ -Cl	2.23
CH ₃ -Br	2.01
CH ₃ -I	1.63

Die von *J. Hörnig* beobachteten Enantiomerenverhältnisse bezüglich der zunehmenden Racemisierung des stereogenen Siliciumzentrums beim Wechsel von Chlororganylen zu den Brom- und schließlich Iodanaloga wird durch die hier erhaltenen Ergebnisse bestätigt. Somit lässt sich prinzipiell festhalten, dass bei der **Abfangreaktion von enantiomerenreinen Lithiosilanen mit Halogenorganylen neben polaren (S_N2-Mechanismus, at-Komplex) v.a. radikalische Reaktionsmechanismen beim Wechseln von Chlor über Brom bis hin zu Iod zunehmend an Bedeutung gewinnen.**

Abschließend zu diesem Kapitel lassen sich die entscheidenden Ergebnisse wie folgt zusammenfassen (vgl. Tab. 4.13):

Tab. 4.13 Zusammenschau der konkurrierenden Mechanismen bei den Abfangreaktionen des Lithiosilans **16** mit aliphatischen Chlor-, Brom- bzw. Iodorganylen; die Fähigkeit des eingesetzten Elektrophils zur Stabilisierung der Zwischenstufen erhöht die Selektivität des S_N2-Mechanismus (Chloride) bzw. des at-Komplexes (Bromide).

Abfangreagenz	S _N 2	Halogen-Lithium-Austausch über at-Komplex	radikalischer Mechanismus
Chlororganyl	vorherrschend	unterdrückt	Konkurrenz zu S _N 2
Bromorganyl	Konkurrenz zu at-Komplex	vorherrschend	Konkurrenz zu at-Komplex
Iodorganyl	unterdrückt	vorherrschend	Konkurrenz zu at-Komplex

- Die **Enantiodivergenzen sowie die Produktverteilungen** der Abfangreaktionen von Lithiosilanen mit aliphatischen Halogenorganylen werden bestimmt durch ein **Wechselspiel verschiedener, miteinander konkurrierender Mechanismen.**
- Die Reaktion von Lithiosilanen mit aliphatischen **Chlororganylen** verläuft dabei bevorzugt über einen **S_N2-Mechanismus**, wohingegen aliphatische **Bromorganyle** den **Halogen-Lithium-Austausch** über einen at-Komplex bevorzugen; bei

den **Iodspezies** spielt zunehmend ein **radikalischer Mechanismus** eine tragende Rolle.

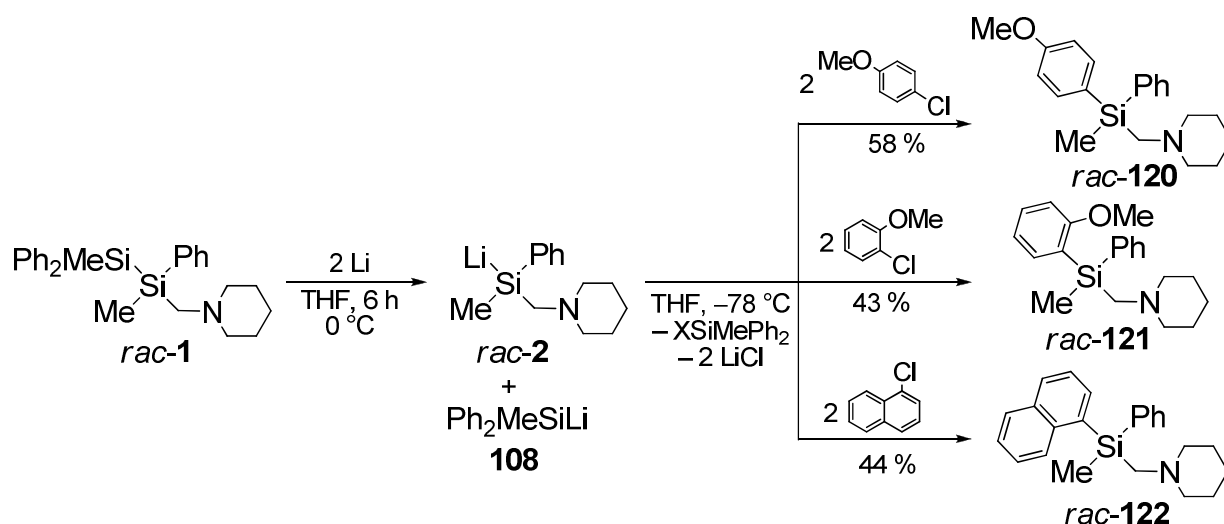
- **Je stärker die anionische Zwischenstufe des S_N2-Mechanismus bzw. des at-Komplexes durch das verwendete Elektrophil stabilisiert wird, desto selektiver die Reaktion und desto höher die Enantiomerenverhältnisse** [Benzylhalogenide ≥ (Halogenmethyl)trimethylsilane > (Chlormethyl)phenylsulfid > Neopentylhalogenide].

4.1.7.3 Studien zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans 16 mit aromatischen Halogenorganen

Aufgrund der interessanten Ergebnisse bei den Abfangreaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit aliphatischen Halogenelektrophilen sollte die Reaktion auch auf die Studie von aromatischen Systemen ausgeweitet werden. Das denkbar einfachste Abfangreagenz, Halogenbenzol, war dabei jedoch aufgrund der Synthese eines Racemats nicht verwendbar. Anstelle dessen wurde die Reaktion mit 2- bzw. 4-Halogenanisolen und Naphthylhalogeniden durchgeführt. Der besseren Übersicht halber wird erneut zuerst auf die Umsetzungen des racemischen Lithiosilans und im Anschluss auf die des enantiomerenreinen eingegangen. Abschließend erfolgt eine vergleichende Diskussion bezüglich der beobachteten Stereoselektivitäten und Reaktivitäten.

A) Vorausgehende Untersuchungen bezüglich der Reaktivität des racemischen Lithiosilan *rac*-16

Das racemische Disilan *rac*-1 wurde auf die bekannte Weise mit Lithium in THF für 6 h bei 0 °C gerührt und daraufhin mit jeweils einem zweifachen Überschuss an 4- bzw. 2-Chloranisol sowie 1-Chlornaphthalin bei –78 °C abgefangen. Im Falle von 4-Chloranisol und 1-Chlornaphthalin führte das anschließende Auftauen auf RT zur Schwarzfärbung der Reaktionsmischung wohingegen es bei 2-Chloranisol zur vollständigen Entfärbung kam. Nach erfolgter Aufarbeitung durch „Ethertrennungsgänge“^[120] konnten die drei Silane *rac*-120, *rac*-121 und *rac*-122 erstmals synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Ausbeuten der Verbindungen lagen bei allen drei Systemen mit Werten von 58 % (4-Chloranisol), 43 % (2-Chloranisol) und 44 % in einem vergleichbaren Bereich (vgl. Schema 4.27).



Schema 4.27 Synthese der funktionalisierten Silane *rac-120*, *rac-121* und *rac-122*.

Die Zusammensetzungen der Rohprodukte wurden vor der Aufarbeitung mittels GC/MS-Analyse sowie NMR-Spektroskopie bestimmt. Dabei zeigte sich in allen drei Fällen, dass zusätzlich zum gewünschten Hauptprodukt unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Im Fall der Umsetzung mit 4-Chloranisol konnte nur das über Si-Si-Kopplung gebildete symmetrische Disilan 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**111**) als zusätzliche Komponente identifiziert werden (vgl. Abb. 4.27). Wie schon bei den Umsetzungen mit den aliphatischen Halogenelektrophilen konnte das symmetrische, 1,2-Bis(piperidinomethyl)substituierte Disilan **28** nicht nachgewiesen werden.

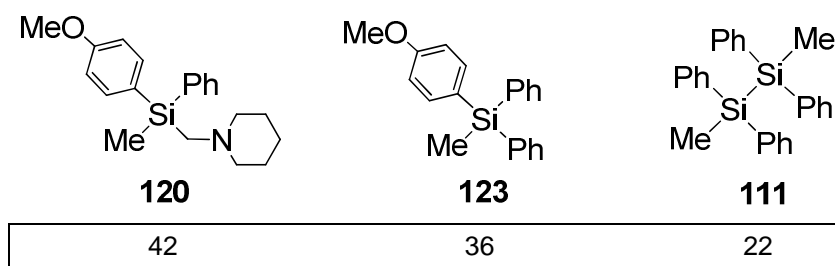


Abb. 4.27 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (in 100 %) an der Produktzusammensetzung der Umsetzung von *rac-16* mit 4-Chloranisol.

Ogleich der großen Ähnlichkeit der Abfangreagenzien (2- bzw. 4-Chloranisol) kommt es bei der Verwendung von 2-Chloranisol zur Bildung weiterer Nebenprodukte (vgl. Abb. 4.28). Neben dem auch bei der Umsetzung mit 4-Chloranisol entstehenden 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**111**), konnte hier das ursprüngliche Disilan **1** in größerer Menge in der Reaktionsmischung identifiziert werden. Besondere Beachtung sollte jedoch das aromatische Kopplungsprodukt des Chloranisols (**124**) finden: dessen Entstehen ist nur durch i) die Reaktion von zwei Arylradikalen oder ii) die Reaktion von 2-Chloranisol mit 2-Lithioanisol (entstanden über Chlor-Lithium-Austausch) möglich. Seine Bildung deutet somit klar auf den Ablauf von einem oder sogar beiden

Mechanismen bei der Umsetzung des Lithiosilans **16** mit 2-Chloranisol hin (eine genauere Diskussion folgt).

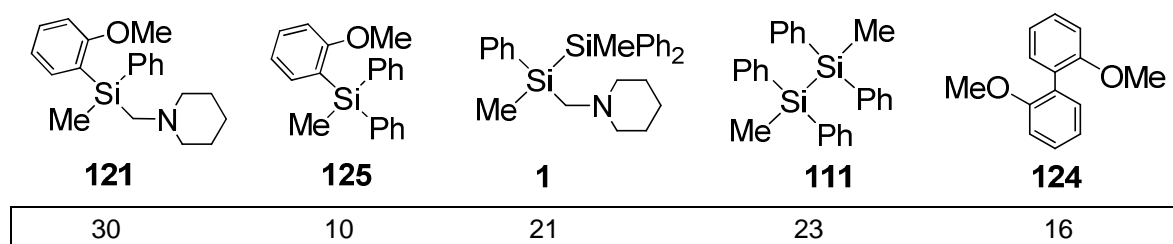


Abb. 4.28 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (in 100 %) an der Produktzusammensetzung der Umsetzung von *rac*-**16** mit 2-Chloranisol.

In der GC/MS-Analyse der Umsetzung mit 1-Chlornaphthalin kommt es bevorzugt zur Bildung des gewünschten Reaktionsproduktes *rac*-**122** (inklusive dem entstehenden Nebenprodukt **126**). Doch auch hier konnten in der Reaktionsmischung sowohl 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**111**) als auch das ursprüngliche Eduktedisilan **1** in größeren Mengen identifiziert werden. Die Bildung von geringen Mengen unsubstituiertem Naphthalin (**127**) lassen auch hier die Vermutung auf einen radikalischen Mechanismus und/oder die Entstehung von 1-Lithionaphthalin durch einen Chlor-Lithium-Austausch zu.

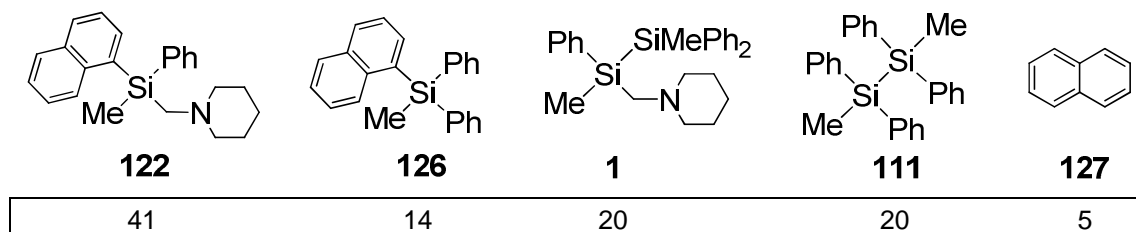


Abb. 4.29 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (in 100 %) an der Produktzusammensetzung der Umsetzung von *rac*-**16** mit 1-Chlornaphthalin.

*Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse von *rac*-120, *rac*-121 und *rac*-122*

Analog zu den Studien der Umsetzungen des racemischen Lithiosilans *rac*-**16** mit aliphatischen Halogenelektrophilen (vgl. Kap. 4.1.6.2.1) sollte auch hier eine geeignete Methode zur Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse der jeweils gebildeten Primärprodukte als Grundlage für die folgenden Studien am enantiomerenreinen Lithiosilan gefunden werden. Erneut wurden dabei die racemischen Silane *rac*-**120**, *rac*-**121** und *rac*-**122** durch Reaktion mit chiralen Säuren in Diastereomere überführt und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht.

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses des *para*-Anisol-substituierten Silans *rac*-**120** erfolgte in Gegenwart eines 1.5-fachen Überschusses an (2*R*,3*R*)-(–)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**] in CDCl₃. Dabei waren die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der Methoxygruppen des Anisolsubstituenten für eine separate Integration ausreichend aufgespaltet und lieferten, wie erwartet, die beiden Signale in einem Verhältnis von 50:50 (vgl. Abb. 4.30). Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die genaue Einhaltung der angegebenen Äquivalente der chiralen Säure entscheidend ist, da sowohl eine geringfügige Unterschreitung als auch Überschreitung die relevanten Signale der Diastereomere genauso ununterscheidbar macht, wie ein Wechsel zu C₆D₆. Auch der Einsatz von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] oder (1*S*)-(+)-Campher-10-sulfonsäure führte weder in CDCl₃ noch in C₆D₆ zur Aufspaltung der Signale.

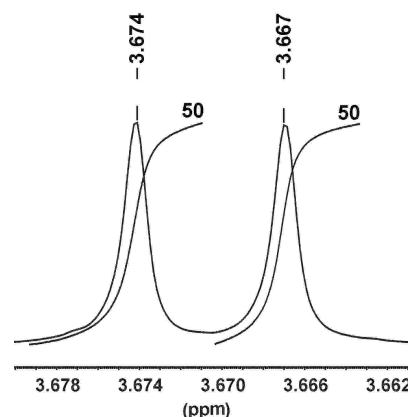


Abb. 4.30 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von *rac*-**120** in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten (2*R*,3*R*)-(–)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**].

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses des *ortho*-Anisol-substituierten Silans *rac*-**121** erfolgte – analog zum *para*-Anisol-substituierten System – in Gegenwart eines 1.5-fachen Überschusses an (2*R*,3*R*)-(–)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**] in CDCl₃, obgleich die Aufspaltung der Signalsätze nicht so sensibel auf die Menge der Säure reagierte. Auch hier waren die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der Methoxygruppen des Anisolsubstituenten für eine separate Integration ausreichend aufgespaltet (e.r.-Wert: 50:50; vgl. Abb. 4.31, links). Die Verwendung von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] oder (1*S*)-(+)-Campher-10-sulfonsäure lieferte erneut keine Aufspaltung.

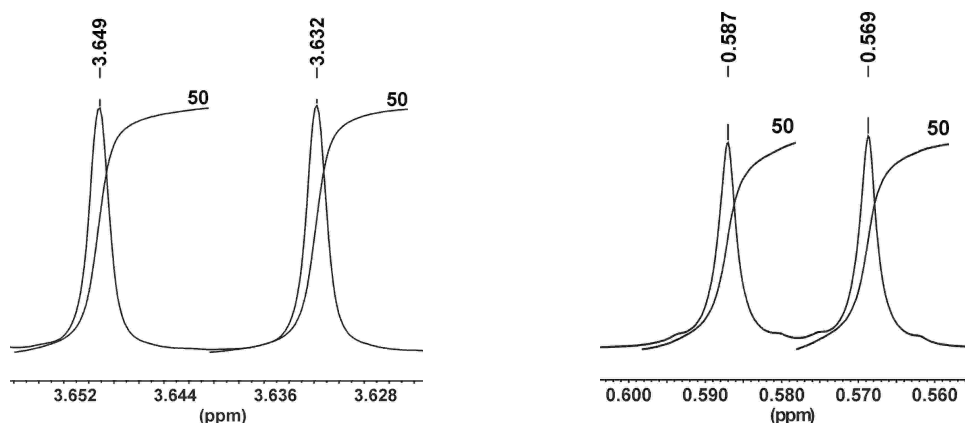
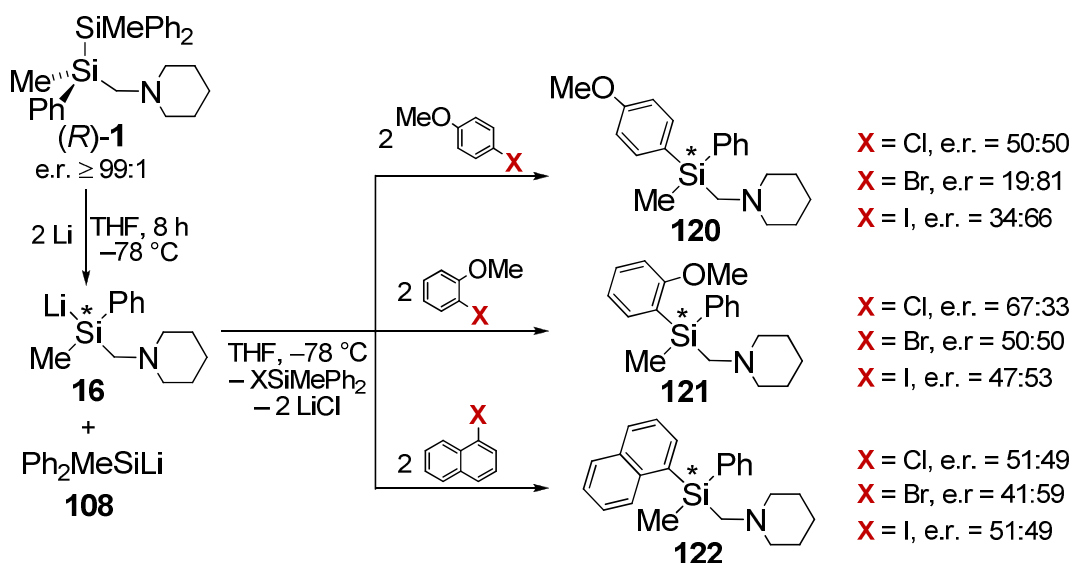


Abb. 4.31 (links) Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von *rac*-**121** in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten (2*R*,3*R*)-(–)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**]; (rechts) Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von *rac*-**122** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**].

Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit des naphthylsubstituierten Silans erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] in CDCl_3 , wobei die chemische Verschiebung der Resonanzsignale der Methylgruppen der gebildeten Diastereomere für eine separate Integration ausreichend waren (e.r.-Wert: 50:50; vgl. Abb. 4.31, rechts).

B) Untersuchungen zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans **16**

Zur Studie der Reaktivität und Selektivität aromatischer Halogenelektrophile gegenüber enantiomerenreinen Lithiosilanen wurde das enantiomerenreine Disilan (*R*)-**1** bei -78°C in drei Ansätzen mit je zwei Äquivalenten elementarem Lithium in THF zum enantiomerenreinen Lithiosilan **16** gespalten. Daraufhin wurde jede der tiefbraunen Lösungen in drei gleiche Portionen aufgeteilt und mit je zwei Äquivalenten 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Iodanisol bzw. 4-Chlor-, 4-Brom- und 4-Iodanisol sowie 1-Chlor-, 1-Brom- und 1-Iodnaphthalin bei -78°C abgefangen (Schema 4.28).

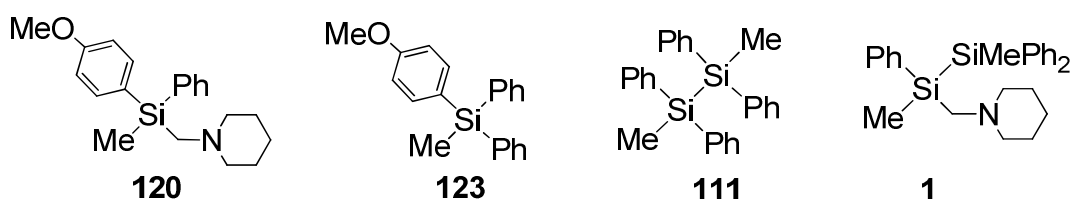


Schema 4.28 Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit 4-Chlor-, 4-Brom- und 4-Iodanisol (rechts oben), 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Iodanisol (Mitte rechts) sowie 1-Chlor-, 1-Brom- und 1-Iodnaphthalin (rechts unten) und die erhaltenen Enantiomerenverhältnisse (daneben).

Bei der überwiegenden Zahl der Ansätze erfolgte unmittelbar auf die Zugabe des Elektrophils die für diese Reaktionen bekannte Entfärbung der Reaktionsmischung. Bei den Chlorelektrophilen kam es hingegen zu keiner Entfärbung, sondern vielmehr zu einem Farbwechsel nach Schwarz (bei ca. -50°C). Diese Beobachtung der Farbänderung nach Schwarz wurde bereits weiter oben bei der Verwendung von Neopentylchlorid als Abfangreagenz gemacht [die Umsetzungen mit (Chlormethyl)trimethylsilan

sowie (Chlormethyl)phenylsulfid resultierten hingegen ebenfalls in der Entfärbung der Reaktionsmischung]. Die Ursache dafür ist nicht bekannt, doch sei vorweg genommen, dass bei der unten folgenden Diskussion bezüglich den bei den Abfangreaktionen mit den Chlorelektrophilen erhaltenen Enantiomerenverhältnissen eine gewisse Systematik festgestellt werden konnte.

Nach Abtrennen von den Salzen durch Aufnahme in *n*-Pentan und anschließender Filtration wurde jeweils die Zusammensetzung der Rohprodukte mittels GC/MS-Analyse und NMR-Spektroskopie bestimmt. Bei den Abfangreaktionen mit den 4-Halogenanisolen konnte jeweils das gewünschte Produkt **120** in der Reaktionsmischung als Hauptkomponente identifiziert werden. Zusätzlich entstand bei allen drei Elektrophilen ein beachtlicher Teil des gekoppelten Disilans **111**. Nicht in der Reaktionsmischung im Falle von 4-Chloranisol enthalten, jedoch sowohl bei 4-Brom- als auch bei 4-Iodanisol mengenmäßig zweitgrößte Komponente war das ursprüngliche Eduktdisilan **1** (vgl. Abb. 4.32).



4-Chloranisol	42	36	22	nicht nachgewiesen
4-Bromanisol	36	19	12	33
4-Iodanisol	37	16	13	34

Abb. 4.32 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (in 100 %) an der Produktzusammensetzung der Umsetzung von **16** mit 4-Chlor-, 4-Brom- und 4-Iodanisol.

Folglich läuft keine der beschriebenen Abfangreaktionen mit 4-Halogenanisolen selektiv ab. Dies zeigt sich v.a. auch bei einem genauen Blick auf die bei den Umsetzungen erhaltenen Enantiomerenverhältnisse im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum: in keinem Fall konnte nur eines der jeweiligen Enantiomere mit hoher Selektivität dargestellt werden. Bemerkenswert ist aber die Tatsache, dass die Abfangreaktion mit 4-Chloranisol unter Racemisierung des stereogenen Siliciumzentrums abläuft, wohingegen bei der Verwendung von 4-Iodanisol ein Enantiomerenverhältnis von 34:66 erreicht wurde. Noch besser ist das erhaltene Enantiomerenverhältnis unter Verwendung von 4-Bromanisol: hier konnte mit einem e.r.-Wert von 19:81 eines der beiden Enantiomere bevorzugt gebildet werden. Aufgrund der Racemisierung der Chlorspezies lässt sich an dieser Stelle zwar nicht sagen, ob sich analog zu den Reaktionen der aliphatischen Halogenorganyle mit dem Lithiosilan **16** das entgegengesetzte Enantiomer im Vergleich zu Brom- bzw. Iodverbindung bildet, doch besitzt zumindest bei den beiden letzteren das Hauptenantio-

mer die selbe Konfiguration am Silicium. Abb. 4.33 zeigt zusammenfassend die relevanten Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Ermittlung der Enantiomerenverhältnisse (der Spektrenausschnitt der Umsetzung von *rac*-**16** mit 4-Chloranisol ist mit aufgenommen).

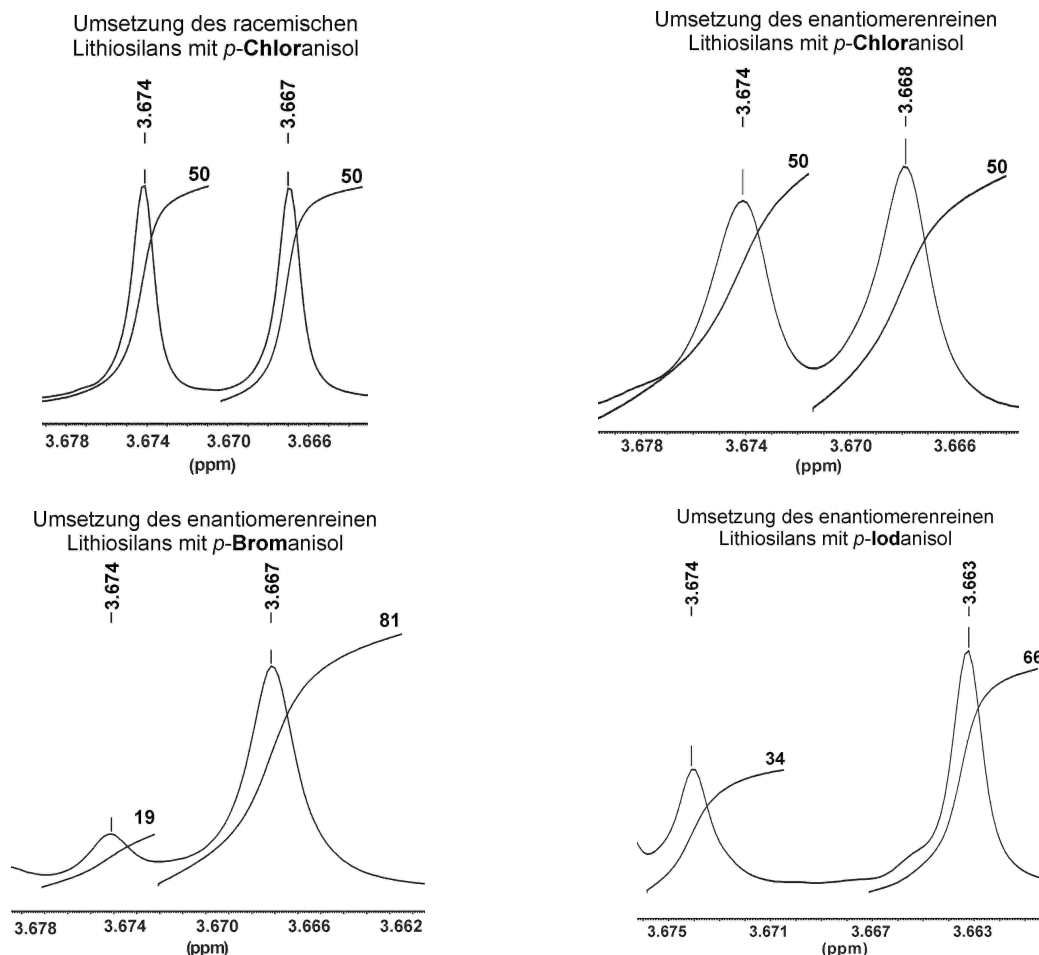


Abb. 4.33 Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzungen des racemischen Lithiosilans *rac*-**16** mit 4-Chloranisol (oben links), sowie des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit 4-Chlor- (oben rechts), 4-Brom- (unten links) sowie 4-Iodanisol (unten rechts), jeweils in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten an (2*R*,3*R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure.

Auch bei den Abfangreaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit 2-Halogenanisolen konnte in allen drei Fällen das gewünschte Zielprodukt in der Reaktionsmischung mittels GC/MS-Analyse sowie NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Weiterhin befanden sich aber jeweils in relativ hohen Anteilen die beiden Disilane **1** und **111** in den Rohprodukten. Nur im Falle der Umsetzung mit 2-Chloranisol konnte zusätzlich die bereits gezeigte, durch C–C-Bindungsknüpfung entstandene, gekoppelte Anisolverbindung **124** identifiziert werden (vgl. Abb. 4.34).

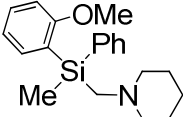
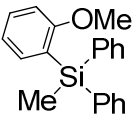
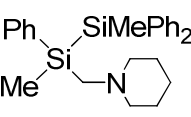
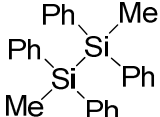
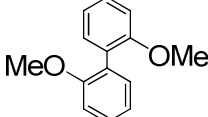
					
	121	125	1	111	124
2-Chloranisol	30	10	21	23	16
2-Bromanisol	22	11	46	21	nicht nachgewiesen
2-Iodanisol	27	14	38	21	nicht nachgewiesen

Abb. 4.34 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (in 100 %) an der Produktzusammensetzung der Umsetzung von **16** mit 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Iodanisol.

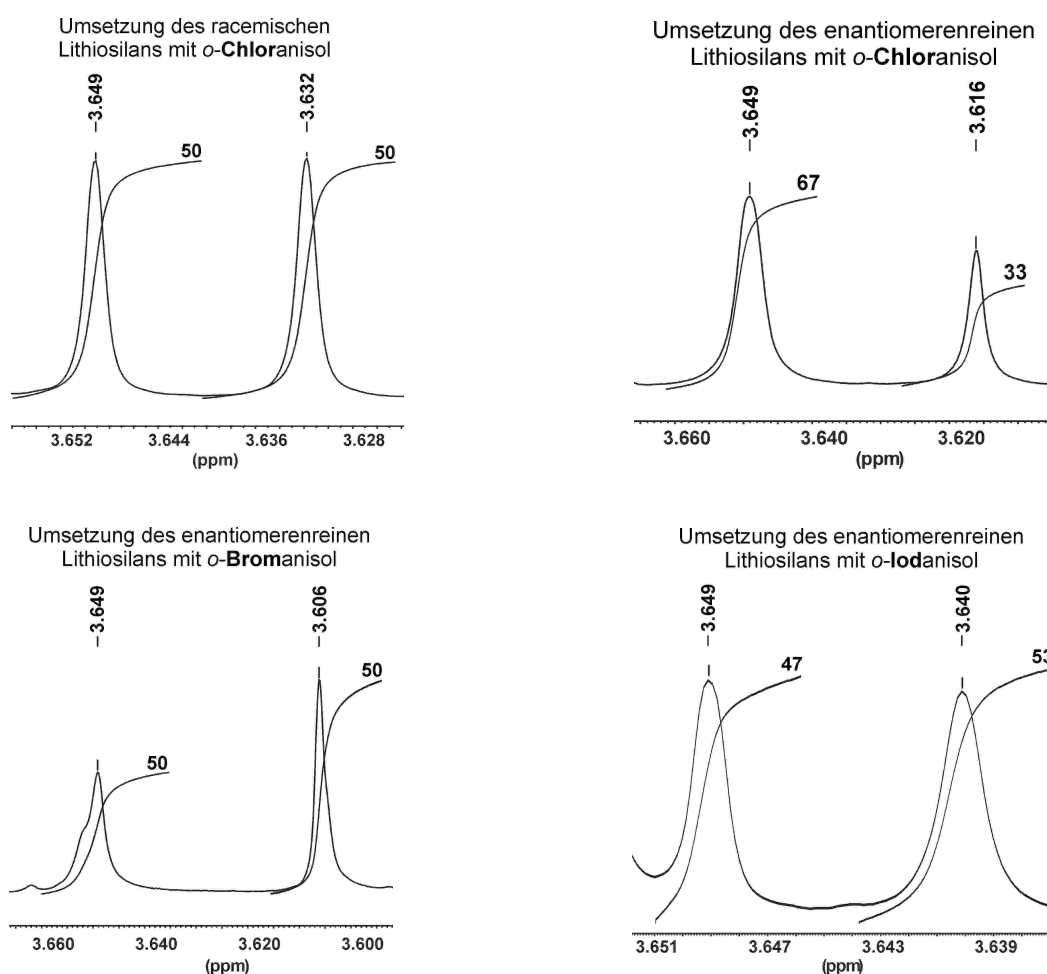
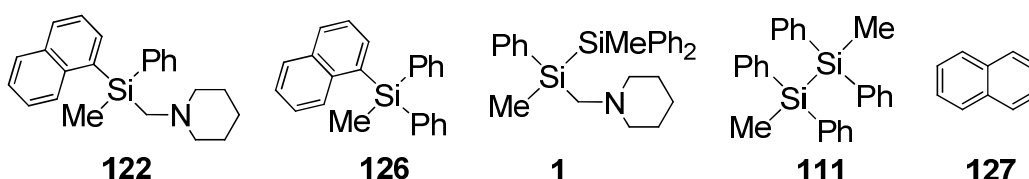


Abb. 4.35 Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Umsetzungen des racemischen Lithiosilans *rac*-**16** mit 2-Chloranisol (oben links), sowie des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit 2-Chlor- (oben rechts), 2-Brom- (unten links) sowie 2-Iodanisol (unten rechts), jeweils in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten an (2*R*,3*R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**].

Die NMR-Studien bezüglich der Enantiomerenverhältnisse (vgl. Abb. 4.35; der Spektrenausschnitt der Umsetzung von *rac*-**16** mit 2-Chloranisol ist mit aufgenommen) lieferten insgesamt ein noch schlechteres Ergebnis als die der Umsetzung des Lithiosilans **16** mit 4-Halogenanisolen: zwar wurde bei der Abfangreaktion der Chlorspezies

nun ein e.r.-Wert von 67:33 erreicht (was zwar immer noch sehr schlecht, doch zumindest besser als die erhaltene Racemisierung bei 4-Chloranisol ist), doch racemisierte sowohl der Ansatz mit 2-Bromanisol (e.r.-Wert 50:50) als auch der mit 2-Iodanisol (e.r.-Wert 47:53) vollständig bzw. nahezu vollständig. Dennoch lässt sich beim Vergleich der Chlor- und Iodspezies die Bildung der verschiedenen Enantiomere erahnen. Es sei darauf hingewiesen, dass es im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung mit 2-Bromanisol zu einer geringen Signalverbreiterung der Methoxygruppe eines der beiden Diastereomere kommt. Diese Verbreiterung ist auf die eingeschränkte Rotation der Protonen der Methoxygruppe zurückzuführen, was zur Inäquivalenz dieser Wasserstoffatome auf der NMR-Zeitskala aufgrund unterschiedlicher räumlicher Umgebungen führt.

Das gewünschte naphthylsubstituierte Silan **122** konnte nur im Falle der Umsetzung mit 1-Chlornaphthalin als Hauptkomponente des Rohproduktes identifiziert werden. Zwar ist es auch sowohl beim Ansatz der Abfangreaktion mit 1-Brom- als auch beim Ansatz mit 1-Iodnaphthalin Bestandteil der Abfangreaktion, doch entsteht hier vermehrt das ursprüngliche Eduktdisilan **1** sowie 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**111**). Zudem befindet sich in allen drei Fällen – ebenfalls vermehrt über Chlor und Brom bis hin zu Iod – freies, unsubstituiertes Naphthalin (**127**) im Produktgemisch (vgl. Abb. 4.36).



	122	126	1	111	127
1-Chlornaphthalin	41	14	20	20	5
1-Bromnaphthalin	12	8	53	16	11
1-Iodnaphthalin	9	6	54	19	12

Abb. 4.36 Identifizierte Produkte und prozentuale Anteile (in 100 %) an der Produktzusammensetzung der Umsetzung von **16** mit 1-Chlor-, 1-Brom- und 1-Iodnaphthalin.

Die sehr schlechten, auf ablaufende Nebenreaktionen hindeutenden Ausbeuten des gewünschten Primärproduktes werden auch durch die bislang schlechtesten Enantiomerenverhältnisse im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum gestützt (vgl. Abb. 4.37; der Spektrenausschnitt der Umsetzung von *rac*-**16** mit 1-Chlornaphthalin ist mit aufgenommen). Sowohl die Abfangreaktion mit 1-Chlor- als auch die mit 1-Iodnaphthalin verläuft unter völliger Racemisierung der Stereoinformation der Siliciumzentren und nur bei Verwendung von 1-Bromnaphthalin lässt sich mit einem e.r.-Wert von 41:59 eine geringe Stereoselektivität erkennen. Aussagen hinsichtlich der Frage welches Stereoisomer im einzelnen Fall bevorzugt gebildet wird, können nicht getroffen werden.

Bei den verwendeten aromatischen Abfangreagenzien sind die Anteile des ursprünglichen Eduktdisilans z.T. beachtlich. Im Falle der Naphthalindirevate konnte dabei durch

eine zusätzliche Integration der relevanten Gruppen leicht festgestellt werden [da die Reinheitsbestimmung unter Verwendung von (*R*)-**91** durchgeführt wurde] das auch das zuvor enantiomerenreine Disilan **1** mit deutlicher Tendenz zur Racemisierung im Rohprodukt wieder erhalten wurde (e.r.: Chlorid ~50:50, Bromid: ~50:50, Iodid: ~65:35).

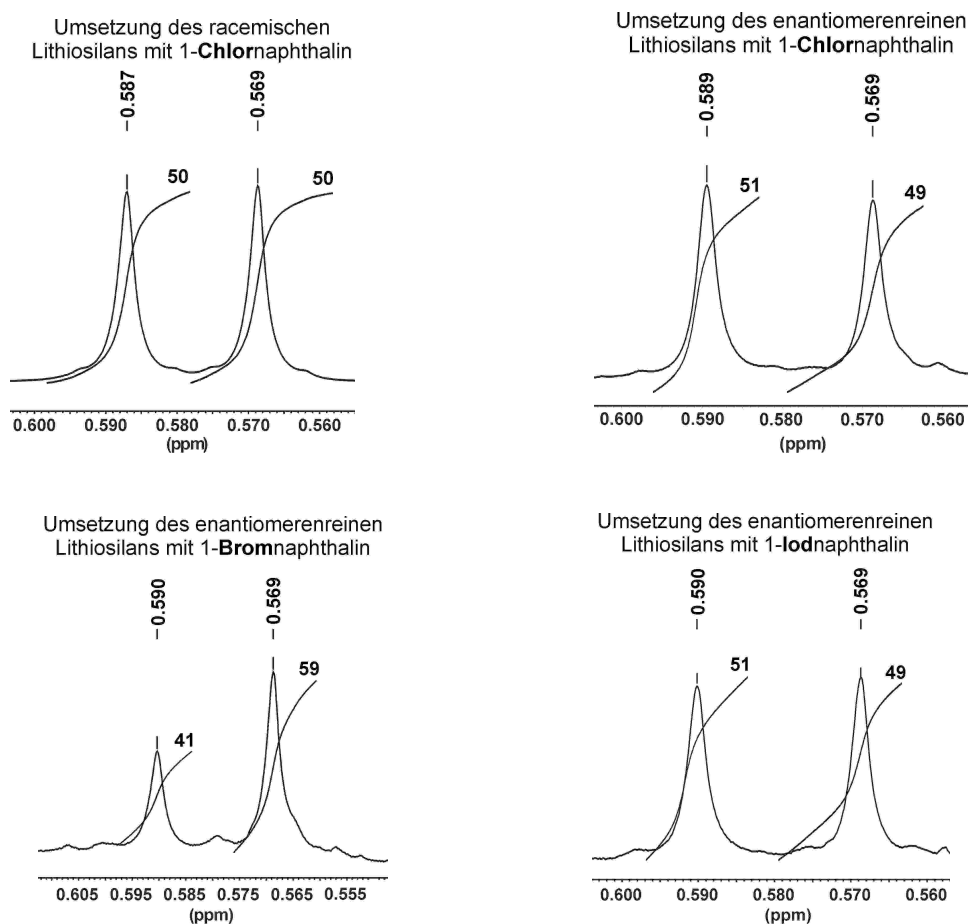


Abb. 4.37 Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Umsetzungen des racemischen Lithiosilans *rac*-**16** mit 1-Chlornaphthalin (oben links), sowie des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit 1-Chlor- (oben rechts), 1-Brom- (unten links) sowie 1-Iodnaphthalin (unten rechts) jeweils in Gegenwart von drei Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**].

C) Vergleichende Diskussion und Mechanistische Betrachtungen der Reaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit aromatischen Halogeniden

Insgesamt lieferten die Umsetzungen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit aromatischen Halogenelektrophilen sowohl hinsichtlich erhaltener Produktausbeuten als auch hinsichtlich erhaltener Enantiomerenverhältnisse signifikant schlechtere Ergebnisse als die der Umsetzungen mit den aliphatischen Elektrophilen des vorangegangenen Überkapitels. Tab. 4.14 stellt die Ergebnisse zur Enantiodivergenz der Studien an den 2-Halogenanisolen, 4-Halogenanisolen und 1-Halogenaphthalinen in einer Übersicht zusammen:

Tab. 4.14 Zusammenschau der Ergebnisse zur Enantiodivergenz von Abfangreaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit 4-Halogenanisolen, 2-Halogenanisolen bzw. 1-Halogenaphthalinen.

Abfangreagenz	e.r.-Wert nach Abfangreaktion mit der Chlorspezies	e.r.-Wert nach Abfangreaktion mit der Bromspezies	e.r.-Wert nach Abfangreaktion mit der Iodspezies
4-Halogenanisol	50:50	19:81	34:66
2-Halogenanisol	67:33	50:50	47:53
1-Halogenaphthalin	51:49	41:59	51:49

Zusammenfassende Trends lassen sich aufgrund der bei gut der Hälfte der verwendeten Abfangreagenzien auftretenden Racemisierung nur schwer formulieren. Sowohl die schlechten Produktausbeuten als auch die schlechten Enantiodivergenzen lassen vielmehr in allen Beispielen auf den Ablauf verschiedener, miteinander konkurrierender Reaktionsmechanismen schließen. In den Fällen mit geringer Enantiodivergenz lässt sich zum Teil jedoch erkennen, dass die Brom- bzw. Iodspezies das andere Enantiomer als Hauptstereoisomer im Vergleich zum entsprechenden Chlorid lieferte.

Eine Diskussion zur Reaktion der **Chloride** über einen S_N2 -Mechanismus (vgl. Kap. 4.1.7.2) macht bei den Aromaten keinen Sinn. Weiterhin kann die Reaktion – bedingt dadurch, dass die reaktive Spezies (das Lithiosilan) ein „anionisches“ Silicium besitzt – nicht als elektrophile aromatische Substitution diskutiert werden. Vorstellbar wäre hingegen eine nucleophile aromatische Substitutionsreaktion ($Ar-S_N$) über Meisenheimer-Komplex-analoga Zwischenstufen, wobei im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das nucleophile Siliciumatom des Lithiosilans am chlorierten Kohlenstoffatom des Aromaten angreift und ein Meisenheimer-Komplex-analoges Anion entsteht. Unter dieser Annahme wäre der Unterschied zwischen der Reaktion mit 2-Chlor- bzw. 4-Chloranisol damit zu verstehen, dass zwar in keinem der Fälle eine mesomere Stabilisierung der negativen Ladung möglich ist, doch zumindest bei 2-Chloranisol, wo der stark elektronegative Sauerstoff in *ortho*-Stellung steht es zu einer gewissen induktiven Stabilisierung der negativen Ladung kommt. Diese kommt mit *para*-Stellung der Methoxygruppe nicht mehr zum tragen. Mit dieser induktiven Stabilisierung im Einklang stünde auch die vollständige Racemisierung bei Verwendung von 1-Chloraphthalin, wo aufgrund der fehlenden Substitution kein solcher Effekt vorliegt. Bei Chlorelektrophilen zwar i.A. weniger wahrscheinlich, aber dennoch möglich wäre auch eine Reaktion über einen π -Komplex mit dadurch hervorgerufenem Halogen-Lithium-Austausch. Genaue Aussagen bezüglich des eingeschlagenen Mechanismus und daraus resultierend, des stereochemischen Verlaufs lassen sich jedoch aufgrund der fehlenden Kenntnis der absoluten Konfigurationen der Produkte bislang nicht eindeutig treffen (eine weiterführende Diskussion hierzu folgt im nächsten Kapitel). Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Vielzahl der mittels GC/MS-Analyse

identifizierten Nebenprodukte aber in allen Fällen deutlich auf verschiedene, miteinander konkurrierende Reaktionsmechanismen hindeuten.

Wie zuvor angesprochen, wurde durch die Abfangreaktion auch jeweils eine Schwarzfärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Vergleicht man diesen Punkt mit den Reaktionen des Lithiosilans **16** mit Benzylchlorid, (Chlormethyl)trimethylsilan, Neopentylchlorid und (Chlormethyl)phenylsulfid, lässt sich zumindest erkennen, dass offensichtlich stärker bzw. hoch enantioselektive Reaktionen diese Schwarzfärbung nicht aufweisen. Nur bei der Verwendung des ebenfalls nahezu unter Racemisierung ablaufenden Neopentylchlorids zeigte sich bei den aliphatischen Elektrophilen diese – bei den aromatischen Chlorsystemen systematische – Farbänderung. Die Gründe hierfür sind unbekannt.

Da die Ergebnisse zur Enantiodivergenz der Abfangreaktionen der aromatischen **Bromelektrophile** im Vergleich zu den Chlorspezies das entgegengesetzte Stereoisomer als „Hauptisomer“ aufzeigten, sollte hier prinzipiell ein anderer Mechanismus mehr oder weniger stark dominieren. Wahrscheinlich erscheint für die Reaktion der bromierten Aromaten ebenfalls der in Kap. 4.1.7.2 für aliphatische Bromide diskutierte Mechanismus über einen *at*-Komplex (Halogen-Lithium-Austausch). Der relativ hohe e.r.-Wert von 19:81 für das Abfangprodukt der Umsetzung mit 4-Bromanisol könnte dabei aus einem relativ stark stabilisierten *at*-Komplex resultieren, wodurch der Anteil anderer Mechanismen zugunsten des Halogen-Lithium-Austausches sinkt. Dies lässt sich aber aufgrund der vollständigen Racemisierung im Fall der Umsetzung mit 2-Bromanisol und 1-Bromnaphthalin an dieser Stelle nur vermuten und nicht weiter untermauern (eine weiterführende Diskussion hierzu folgt im nächsten Kapitel). Auch hier wäre zusätzlich ein Mechanismus über eine Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufen denkbar (obgleich insgesamt weniger wahrscheinlich als bei den Chloriden).

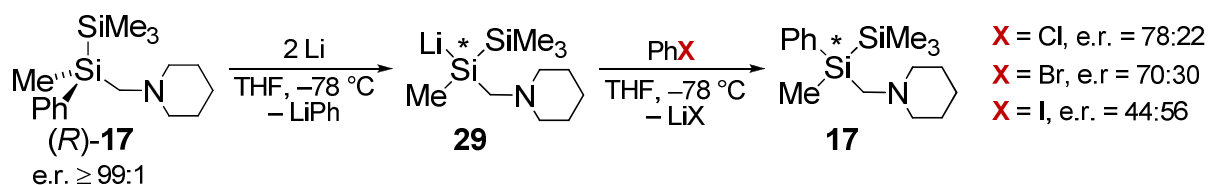
Die Reaktionen mit den **iodierten** Systemen deuten auf eine den Chlorspezies entgegengesetzte absolute Konfiguration der Siliciumzentren hin. Die bei den drei Systemen „höchste“ beobachtete Enantiodivergenz bei der Umsetzung mit 4-Iodanisol (34:66) könnte ebenfalls mit der leichten Bevorzugung eines *at*-Komplexes verstanden werden, doch lässt auch hier die vollständige bzw. nahezu vollständige Racemisierung der anderen beiden Ansätze verstärkt auf das ablaufen anderer Mechanismen schließen. Wie bereits in Kap. 4.1.7.2 diskutiert, sollten auch bei den Iodaromaten vermehrt radikalische Mechanismen zum tragen kommen.

Somit kann abschließend festhalten werden, dass die Reaktionen des Lithiosilans **16** mit aromatischen Halogenelektrophilen durchwegs mit deutlich geringeren Selektivitäten, und daraus resultierend, deutlich geringeren Enantiomerenverhältnissen ablaufen, als die aliphatischer Verbindungen. Genaue Aussagen bezüglich des bevorzugten

Mechanismus und somit des stereochemischen Verlaufs dieser Reaktionen lassen sich jedoch aufgrund der Vielzahl an Reaktionsprodukten sowie der fehlenden Kenntnis der absoluten Konfigurationen der Produkte bislang nicht eindeutig treffen. Zukünftig Studien sollten sich speziell mit der Bestimmung der Konfigurationen der Reaktionsprodukte zum besseren Verständnis der möglichen Reaktionspfade befassen. Auch die Umsetzung des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit anionstabilisierenden Aromaten (wie z.B. nitrosubstituierten Aromaten) könnte tiefere Einblicke in das Verständnis der Reaktivitäten dieser Systeme liefern.

4.1.7.4 Studien zur Reaktivität und Stereoselektivität des enantiomerenreinen Lithiosilans **29** mit Halogenbenzolen

Abschließend zu den Studien zur Reaktivität und Selektivität enantiomerenreiner Lithiosilane gegenüber organischen Elektrophilen wurde die Reaktion des Lithiosilans **29** mit Chlor-, Brom- und Iodbenzol untersucht. Aufgrund der verringerten Reaktivität des Disilans (*R*)-**17** gegenüber elementarem Lithium fand die Spaltung der Si–C-Bindung zum Phenylring bei einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt.^[8] Zur Kontrolle der Vollständigkeit der Reaktion wurde ein kleiner Teil der Reaktionsmischung mit Pentamethylchlor-disilan abgefangen. Anschließend wurde die braune Lösung des Lithiosilans **29** in drei gleiche Portionen aufgeteilt und mit je einem 2.2-fachen Überschuss an Chlor-, Brom- bzw. Iodbenzol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgefangen (vgl. Schema 4.29).



Schema 4.29 Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **29** mit Chlor-, Brom- und Iodbenzol.

Die anschließende GC/MS-Analyse des Rohproduktes zeigte für die drei Abfangreagenzien die gleiche Zusammensetzung auf. In allen Fällen entstand nahezu ausschließlich das gewünschte trimethylsilylsubstituierte Disilan **17** sowie das zusätzlich entstehende, aromatische Biphenyl (**128**). Überdies konnte in allen drei Rohprodukten in geringen Mengen als dritte Komponente eine Verbindung mit dem Molekülionpeak bei $m/z = 367$ identifiziert werden. Dieses Molekülion würde prinzipiell zu dem in Abb. 4.38 dargestellten Disilan **129** passen, welches durch eine in der Reaktionslösung stattfindende Ummetallierung entstan-

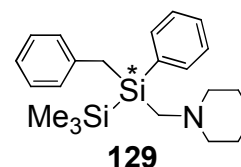


Abb. 4.38 Mögliches Nebenprodukt bei der Reaktion des Lithiosilans **29** mit Chlor-, Brom- und Iodbenzol.

den sein könnte. Obgleich noch weitere der gefundenen Fragmente mit diesem System übereinstimmen, fehlt der für (piperidinomethyl)substituierten Silane typische Basispeak bei $m/z = 98$ ($\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10}$). Somit ist nicht völlig klar, ob es sich tatsächlich um dieses Disilan handelt, wenngleich dessen Bildung in der Reaktionsmischung möglich erscheint. Weitere Kopplungsprodukte oder zusätzliche Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden. Somit ist ein erstes wichtiges Ergebnis, dass die Produktbildung in diesen Reaktionen mit hoher Selektivität abläuft.

Die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse der Produkte erfolgte nach der bekannten Methode durch das Versetzen des Disilans mit drei Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] in C_6D_6 und der dadurch hervorgerufenen, hinreichenden Separation der Resonanzsignale der Protonen der SiMe-Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum (vgl. Abb. 4.39). Als wichtigstes Ergebnis der NMR-Studien kann festgehalten werden, dass es unter Verwendung von keinem der Halogenbenzole zu einer hochgradig stereoselektiven Reaktion kam. Dennoch sind die Enantiomerenanreicherungen mit e.r.-Werten von 78:22 (Chlorbenzol), 70:30 (Brombenzol) und 44:56 (Iodbenzol) insgesamt als deutlich besser anzusehen als bei den in Kap. 4.1.7.3 beschriebenen Umsetzungen.

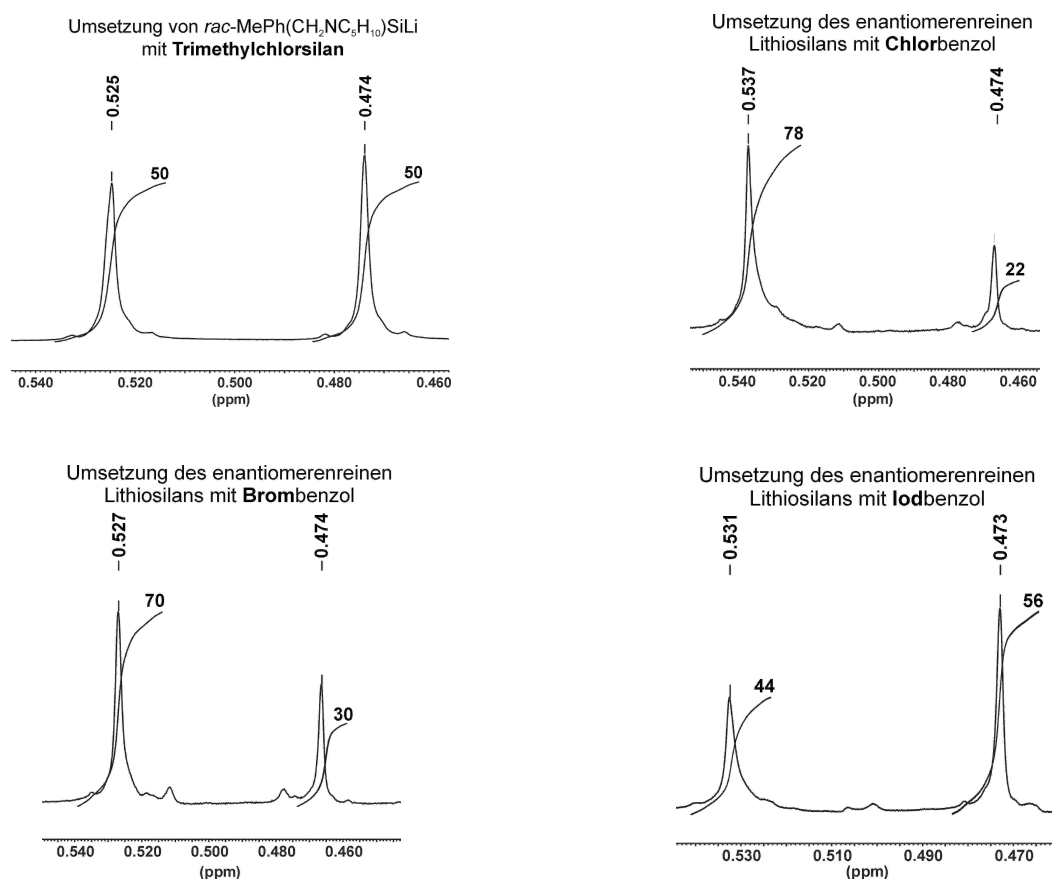


Abb. 4.39 Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Umsetzungen von *rac*-**29** mit Trimethylchlorsilan (oben links), sowie des enantiomerenreinen Lithiosilans **29** mit 1-Chlor- (oben rechts), 1-Brom- (unten links) sowie 1-Iodnaphthalin (unten rechts), jeweils in Gegenwart von drei Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**].

Besonders überraschend in Anbetracht der bislang erhaltenen Ergebnisse zu den Abfangreaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Halogenelektrophilen (vgl. vorherige Kapitel) erscheint die Tatsache, dass hier nun erstmals die Abfangreaktion der Bromspezies dasselbe Stereoisomer als Hauptisomer der Umsetzung aufweist wie die der Chlorspezies. Die Verwendung von Iodbenzol lieferte hingegen nahezu die racemische Verbindung, weshalb diese Reaktion über andere Mechanismen verlaufen muss (wahrscheinlich erscheint erneut ein dominierender radikalischer Mechanismus). Da die absolute Konfiguration des Disilans **17** durch dessen Überführung ins entsprechende Hydrochlorid durch die Arbeiten in der eigenen Diplomarbeit bekannt ist^[8,47] (und dadurch auch die Zugehörigkeit der Resonanzsignale im NMR zu den jeweiligen Enantiomeren) lässt sich weiterhin festhalten, dass die Reaktionen mit Chlor- und Brombenzol bevorzugt unter Inversion der absoluten Konfiguration am stereogenen Silicium ablaufen (Abb. 4.39 gibt alle relevanten Spektrenausschnitte wieder).

Quantenchemische Studien zum Reaktionsmechanismus

Die Kenntnis der absoluten Konfigurationen der Reaktionsprodukte bei den Umsetzungen von **29** mit Halogenbenzolen ermöglicht detailliertere Betrachtungen hinsichtlich des bevorzugt ablaufenden Mechanismus. Wie in Kapitel 4.1.7.3 beschrieben, stehen als wahrscheinlichste mögliche Varianten bei den Halogenaromaten der Reaktionsverlauf über einen σ -Komplex sowie über eine Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufe zur Verfügung. Unter der allgemein geläufigen Annahme der Bildung von (*S*)-**29** aus dem Disilan (*R*)-**17** mit elementarem Lithium unter Retention würde eine anschließende Umsetzung des Lithiosilans mit dem Halogenbenzol im Falle des σ -Komplexes unter Inversion ablaufen (vgl. hierzu auch Kap. 2.3). Dies stünde mit dem bei der Reaktion von **29** mit Chlor- und Brombenzol experimentell vorgefundenen Hauptenantiomer im Einklang. Eine Reaktion über eine Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufe müsste hingegen unter Retention der absoluten Konfiguration ablaufen. Abb. 4.40 fasst dies in einer Übersicht zusammen (es sei – wie bereits weiter oben – nochmals auf die sich umkehrenden Prioritäten bei der Bildung des Lithiosilans **29** aus dem Disilan **17**, sowie bei dessen Reaktion mit Halogenbenzolen zu den beiden stationären Punkte hingewiesen).

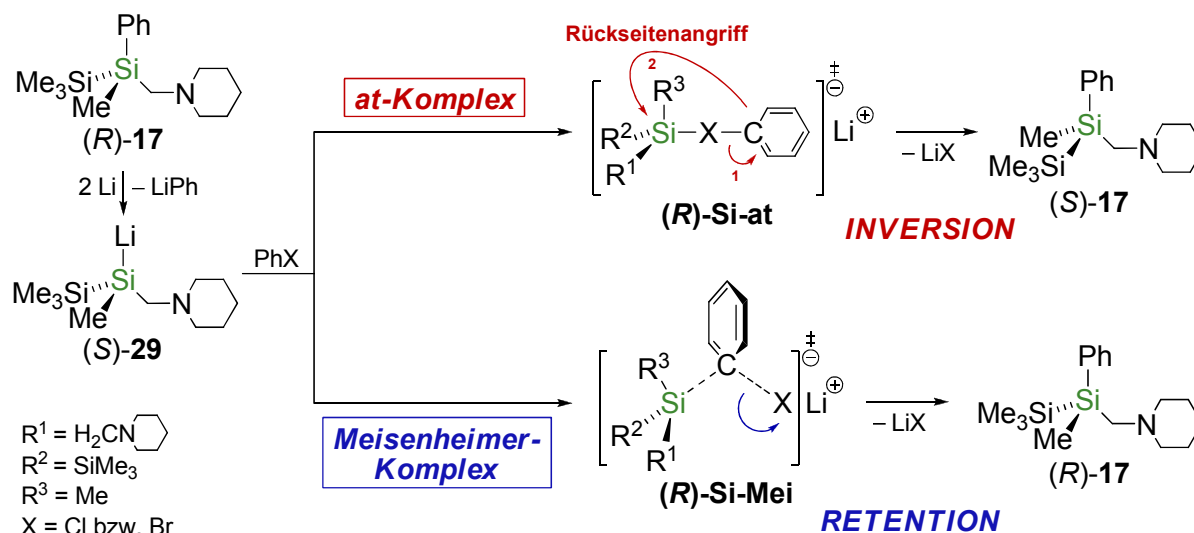


Abb. 4.40 Zusammenfassende Darstellung der Reaktion des Lithiosilans **29** über einen at-Komplex (oben) und über eine Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufe (unten); die absolute Konfiguration von **(S)-29** ist bislang experimentell nicht belegt.

Zum besseren Verständnis dieser Verhältnisse wurden DFT-Studien [B3LYP/6-31+G(d)]^[127] für die möglichen Übergangszustände der Reaktion von **29** mit Chlor- und Brombenzol durchgeführt (die Bildung des at- bzw. des Meisenheimer-Komplexes wurde als geschwindigkeitsbestimmend angesehen; auf die Berechnung der Umsetzung mit Iodbenzol wurde aufgrund der geringen, auf einen überwiegend radikalischen Mechanismus hindeutenden Selektivität verzichtet). Hierbei wurden an den Modellsystemen $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{ClPh}$ und $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{BrPh}$ die stationären Punkte untersucht. Da „einfache“ quantenchemische Optimierungen nur die Situation in der Gasphase wiedergeben,^[140] bei mechanistischen Betrachtungen in Lösung jedoch Solvenseffekte eine entscheidende Rolle spielen, wurden die stationären Punkte mittels der *Self-Consistent Reaction Field* (SCRF) Methode im Solvens THF energieoptimiert und für die erhaltenen Strukturen die Energien zusätzlich mit dem *Polarizable Conductor Calculation Model* (CPCM) berechnet.^[141] Bei beiden Umsetzungen liegt in den quantenchemischen Rechnungen der Übergangszustand für die mögliche Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufe energetisch signifikant über der alternativen Zwischenstufe des at-Komplexes ($\text{H}_3\text{Si}^-/\text{ClPh}$: $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{BrPh}$: $66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; vgl. Abb. 4.41).

Demnach bestätigen die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen in ihrer Tendenz die experimentellen Beobachtungen eines Mechanismus über einen at-Komplex mit bevorzugter Inversion bei der Umsetzung des Lithiosilans mit Chlor- und Brombenzol. Dabei fällt auf, dass entsprechend dem größeren Energieunterschied im Falle des Brombenzols, dieses auch die höhere Selektivität im Experiment aufweisen sollte. Der dennoch beobachtete, etwas geringere e.r.-Wert lässt sich vermutlich durch einen zusätzlich konkurrierenden radikalischen Mechanismus für Brombenzol erklären (ein radikalischer Mechanismus dürfte auch für die nicht völlig stereoselektive Reaktion des Chlorbezols verantwortlich sein).

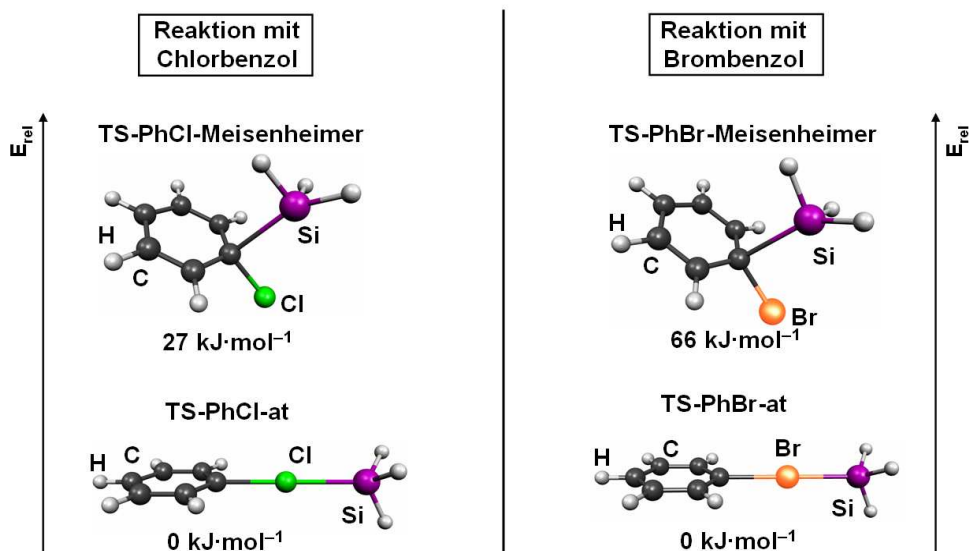


Abb. 4.41 Berechnete stationäre Punkte [at-Komplex (unten) und Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufe (oben)] bei der Reaktion des Silylanions SiH_3^- mit Chlorbenzol (links) und Brombenzol (rechts); *Molekel-Darstellung*^[128].

Abschließend zu diesen Studien stellt sich die Frage, weshalb bei der Umsetzung von **29** mit Chlor- und Brombenzol beide Halogene denselben stereochemischen Verlauf aufweisen, wohingegen bei der Umsetzung des analogen Lithiosilans **16** mit Chlor- bzw. Bromanisolen im vorherigen Kapitel 4.1.7.3 die entgegengesetzte Konfiguration im Experiment gefunden wurde (es sei nochmals die hohe Selektivität von e.r. = 19:81 bei der Umsetzung mit *p*-Bromanisol genannt). Aufgrund dessen wurden die eben beschriebenen Berechnungen auf völlig analoge Weise an den Modellsystemen $\text{H}_3\text{Si}^-/p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OMe}$ und $\text{H}_3\text{Si}^-/p\text{-Br}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OMe}$ (als Modelle für die Umsetzungen mit *p*-Chlor- und *p*-Bromanisol) durchgeführt. Abb. 4.42 zeigt die optimierten stationären Punkte.

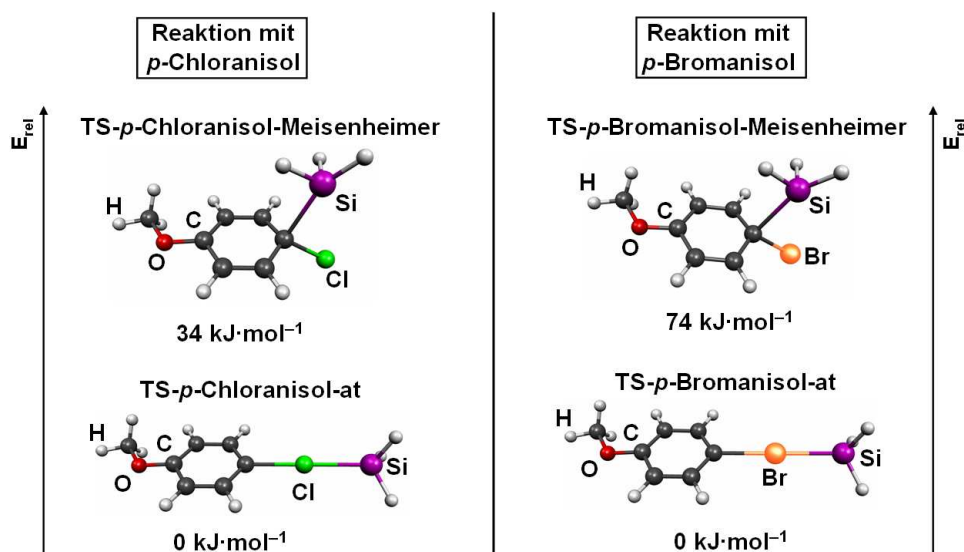


Abb. 4.42 Berechnete stationäre Punkte [at-Komplex (unten) und Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufe (oben)] bei der Reaktion des Silylanions SiH_3^- mit *p*-Chloranisol (links) und *p*-Bromanisol (rechts); *Molekel-Darstellung*^[128].

Diesen Berechnungen zur Folge sollten auch die Umsetzungen mit *p*-Chlor- und *p*-Bromanisol bevorzugt dem Mechanismus über einen at-Komplex folgen und dadurch das Inversionsprodukt liefern. Dabei sind die energetischen Unterschiede der Berechnungen zum jeweiligen Meisenheimer-Komplex-Analogon sogar noch stärker ausgeprägt als bei den Benzolen, was für eine zusätzlich stabilisierende Wirkung bei den Anisolderivaten auf den at-Komplex in den Rechnungen spricht. Obgleich keine experimentell bestimmte absolute Konfiguration bei der Reaktion des Lithiosilans **29** mit *p*-Bromanisol vorliegt, so deuten doch die energetischen Verhältnisse zwischen den beiden Mechanismen zusammen mit den experimentellen Ergebnissen auf die Reaktion über den at-Komplex hin.

Der signifikant schlechtere e.r.-Wert des Chloranalogons (50:50) überrascht zunächst. Jedoch erkennt man in den berechneten at-Komplexen (vgl. Abb. 4.42), dass das Silylanion nicht symmetrisch, sondern verzerrt an den aromatischen Substituenten gebunden ist. Die in den Berechnungen nicht berücksichtigten Wechselwirkungen zum im Experiment anwesenden Lithium könnten schließlich den Ausschlag für eine zunehmende Bevorzugung über die Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufe im Falle der Chloranisole geben. Eine stabilisierende Vorkoordination des Lithiums durch den Methoxyhenkel wäre so nicht nur eine Erklärung für die etwas bessere Selektivität bei der Reaktion von *o*-Chlor- im Vergleich *p*-Chloranisol, sondern auch für die entgegengesetzte Konfiguration im Vergleich zum Bromanalogon. Dies wäre weiterhin auch ein möglicher Erklärungsgrund für die vollständige Racemisierung bei der Reaktion von **16** mit *o*-Bromanisol aufgrund einer Vorkoordination des Lithiosilans durch den Methoxyhenkel und einer damit verbundenen, stärkeren Bevorzugung der Reaktion über die Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufe (als Konkurrenz zum at-Komplex). Die experimentell bestimmten Reaktivitäten bei der Einführung zusätzlicher Substituenten am Aromaten lassen sich somit nicht nur durch einfache elektronische Effekte beschreiben, sondern scheinen deutlich komplexer zu werden. Die folgende Tab. 4.15 gibt die absoluten Energien aller untersuchten Modellverbindungen wieder.

Tab. 4.15 Absolute Energien der berechneten stationären Punkte der Modellsysteme [B3LYP/6-31+G(d)].

Verbindung	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
TS-PhCl-at	-983.197581	-983.087307
TS-PhCl-Meisenheimer	-983.187544	-983.077039
TS-PhBr-at	-3094.745311	-3094.634502
TS-PhBr-Meisenheimer	-3094.719164	-3094.609352
TS-<i>p</i>-Chloranisol-at	-1097.724184	-1097.581108
TS-<i>p</i>-Chloranisol-Meisenheimer	-1097.711241	-1097.568083
TS-<i>p</i>-Bromanisol-at	-3209.273290	-3209.129460
TS-<i>p</i>-Bromanisol-Meisenheimer	-3209.244037	-3209.101473

Zusammenfassend zu den Ergebnissen dieses Kapitels lassen sich somit die folgenden zentralen Punkte festhalten:

- Die **Reaktionen des Lithiosilans 29 mit Chlor- und Brombenzol** liefern mit hoher Produktausbeute bevorzugt das **Inversionsprodukt** wohingegen Iodbenzol nahezu vollständig racemisiert.
- Quantenchemische Berechnungen sprechen für den bevorzugten Ablauf der Reaktion mit **Chlor- und Brombenzol über einen at-Komplex**.
- Die bisherigen Ergebnisse deuten auf eine **generelle Bevorzugung eines at-Komplexes bei der Reaktion von Lithiosilanen mit aromatischen Halogenorganen** hin, wobei offensichtlich zusätzliche Effekte (wie bspw. koordinierende Substituenten) den resultierenden Reaktionsmechanismus stark beeinflussen können.

4.1.7.5 Abschließende Zusammenfassung zur Umsetzung enantiomerenreiner Lithiosilane mit Halogenelektrophilen

Ohne noch einmal im Detail auf die genauen Ergebnisse und Gründe für die Schlussfolgerungen der Umsetzung enantiomerenreiner Lithiosilane mit Halogenelektrophilen einzugehen, erscheint es an dieser Stelle dennoch sinnvoll, alle bislang erhaltenen Resultate kurz zusammenzufassen:

- **Hohe Stereoselektivitäten und Produktausbeuten** werden in allen Fällen nur dann erreicht, wenn bei der jeweiligen Abfangreaktion **ein Mechanismus dominiert**.
- Die Reaktion enantiomerenreiner Lithiosilane mit **Chlorgermanen und Halogensilanen** (Chlor, Brom und Iod) verläuft hoch selektiv **unter Retention** der absoluten Konfiguration am stereogenen Silicium.
- Die Reaktion von enantiomerenreinen Lithiosilanen mit aliphatischen **Chlororganen** verläuft bevorzugt **unter Retention** der absoluten Konfiguration über einen **S_N2-Mechanismus**, wohingegen aliphatische **Bromorganyle** bevorzugt **unter Inversion** der absoluten Konfiguration einen at-Komplex bildenden **Halogen-Lithium-Austausch** eingehen; bei den **Iodspezies** spielt zunehmend ein **radikalischer Mechanismus** eine tragende Rolle.
 - Generell **verschlechtert** sich hierbei das erhaltene **Enantiomerenverhältnis beginnend mit den Chlorspezies über das Brom- bis hin zum Iodanalogon** aufgrund zusätzlich ablaufender Mechanismen.

-
- Je stärker die jeweilige **Zwischenstufe** durch das verwendete **Elektrophil stabilisiert wird, desto selektiver die Reaktion** und desto **höher die Enantiomerenverhältnisse und Produktausbeuten**.
 - Die Reaktion von enantiomerenreinen Lithiosilanen mit **aromatischen Halogen-elektrophilen** lieferte **insgesamt schlechtere Ergebnisse** hinsichtlich Enantio-selektivität und Produktausbeute. Dennoch verlaufen die **Reaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans 29 mit Chlor- und Brombenzol mit guten Stereoselektivitäten und hohen Produktausbeuten**.
 - **Quantenchemische Berechnungen** sprechen für den Ablauf der Reaktion mit **Chlor- und Brombenzol über einen π -Komplex**. Dieser scheint – sofern keine weiteren Effekte hinzukommen – generell für die Reaktion zwischen enantiomerenreinen Lithiosilanen mit Halogenaromaten bevorzugt.

4.2 Selektive α -Lithiierung von Silanen – Potentes Werkzeug zur gezielten Funktionalisierung und Synthese neuer Systeme

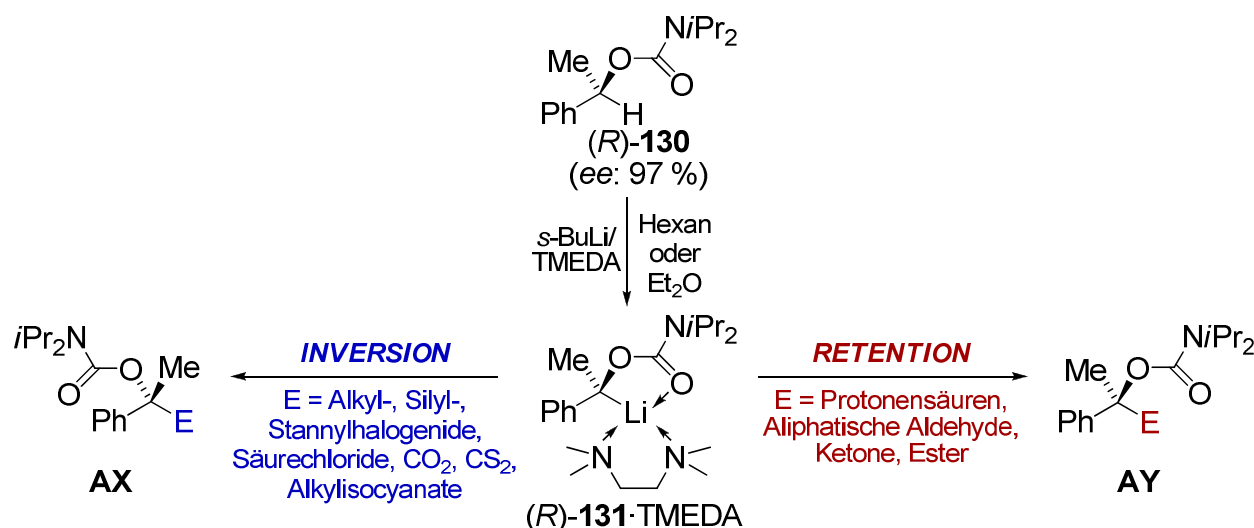
Für gewöhnlich ist die selektive Funktionalisierung von Methylgruppen an Silanen über direkte Deprotonierung mit Lithiumorganyleen wie *t*-BuLi oder *i*-PrLi aufgrund deren geringen Reaktivität nicht durchzuführen (vgl. Kap. 2.5). Eine Möglichkeit diese Reaktion trotzdem zu realisieren basiert auf Klumpp's Idee der Sauerstoff- und Stickstoff-unterstützten Lithiierung.^[14] Diese Methode der sog. „*side-arm complexation*“ wurde im Vorfeld neben der Arbeitsgruppe um Chan^[78] auch im eigenen Arbeitskreis^[79] zur selektiven Lithiierung (aminomethyl)substituierter Silane verwendet. Darauf basierend sollten detaillierte Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität α -funktionalisierter Silane sowie deren gezielten Umsetzung zu verschiedenst substituierten Folgeprodukten durchgeführt werden. Über die ersten hochaufgelösten Elektronendichtebestimmungen an einem α -lithiierten Benzylsilan sollten entscheidende Erkenntnisse bzgl. der Stereochemie dieser Systeme in Reaktionen mit Elektrophilen gewonnen werden. Überdies war es ein zentrales Ziel, die selektive α -Lithiierung auf die bislang nicht untersuchten, enantiomerenreinen, (piperidinomethyl)substituierten Oligosilane als neuen, einfachen synthetischen Zugang zu optisch reinen Verbindungen mit Si–Si-Einheit zu erweitern.

4.2.1 Struktur- und Reaktivitätsstudien eines α -lithiierten Benzylsilans – Chemische Interpretation Experimenteller Elektronendichte zum Verständnis der Stereoselektivität

Die Studien des folgenden Kapitels erfolgten in Zusammenarbeit mit Dr. Holger Ott aus der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Dietmar Stalke, Universität Göttingen, im Rahmen des DFG-SPP 1178. In dieser Arbeit ausführlich diskutiert sind nur die eigenen Ergebnisse sowie die zentralen Ergebnisse der hochaufgelösten Elektronendichtebestimmungen, die zusammen mit Dr. Holger Ott erarbeitet wurden.^[142] Vollständige Details und theoretische Grundlagen zur Messung experimenteller Elektronendichte mittels hochauflöser Einkristallröntgenstrukturanalyse finden sich jedoch in dessen Dissertation^[143] sowie in der gemeinsamen Veröffentlichung^[144] wieder.

4.2.1.1 Einleitende Worte

1994 berichteten *Carstens* und *Hoppe* von mehreren Beispielen zur Stereochemie der Gesamtreaktionssequenz bei der Umsetzung einer hoch enantiomerenangereicherten Benzylolithiumverbindung mit einer Reihe von Elektrophilen unter Ausnutzung des sog. „*Carbamate Tricks*“.^[145] Entgegen nicht mesomeriestabilisierten, sp^3 -hybridisierten Lithiumorganen, welche mit nahezu allen Elektrophilen unter strikter Retention der Konfiguration in nicht polaren Lösungsmitteln reagieren, beobachteten sie bei dieser Benzylolithiumverbindung sowohl Retention als auch Inversion in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrophil als Resultat eines Angriffes von der Vorderseite bzw. der Rückseite (vgl. Schema 4.30).



Schema 4.30 Synthese einer hoch enantiomerenangereicherten Benzylolithiumverbindung unter Ausnutzung des „*Carbamate Tricks*“ und dessen Reaktion mit Elektrophilen.

Die meisten Abfangreaktionen (mit Alkyl-, Silyl- und Stannylhalogeniden, sowie mit Säurechloriden, CO_2 , CS_2 und Alkylisocyanaten) liefen unter Inversion ab, wohingegen es bei der Reaktion mit Protonensäuren, aliphatischen Aldehyden, Ketonen und Estern zur Retention kam. Bis heute gibt es nur wenige Ausnahmen zu diesem generellen Reaktionsschema, darunter bspw. eine einzige Reaktion mit einem Trialkylzinnchlorid welches zur teilweisen Racemisierung des stereogenen Kohlenstoffzentrums führte.^[146] Als Erklärung dieser Sachlage wird angenommen, dass Elektrophile, die zur Koordination an das lithiierte Reagenz befähigt sind, unter strikter Retention der absoluten Konfiguration reagieren (Angriff von „vorne“). Ist diese Vorkoordination nicht möglich, so kommt es unter Rückseitenangriff zur Ausbildung des Inversionsproduktes. Ungünstige sterische Wechselwirkungen können dabei die Bevorzugung des Inversionsprozesses umkehren und zur Bildung des Retentionsproduktes führen.^[147] Zusätzlich zum Einfluss des verwendeten Elektrophils spielt auch die räumliche Anordnung der Substituenten um den lithiierten Kohlenstoff eine entscheidende Rolle für den eingeschlagenen

Reaktionsweg: im Falle eines planaren, carbanionischen Zentrums reagiert das Elektrophil bevorzugt von der weniger abgeschirmten Rückseite des Moleküls (Inversion), wohingegen ein pyramidales Kohlenstoffzentrum aufgrund des leichteren Zugangs zur nicht abgeschirmten Vorderseite Retention begünstigt (vgl. Abb. 4.43).

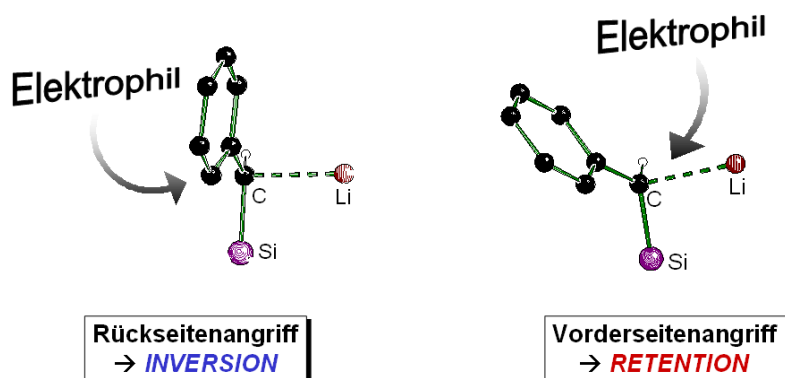


Abb. 4.43 Bevorzugte Reaktion eines Elektrophils mit einem planaren, carbanionischen Zentrum von der Rückseite (links, Inversion) und bevorzugte Reaktion eines Elektrophils mit einem pyramidalen, carbanionischen Zentrum von der Vorderseite (rechts, Retention).

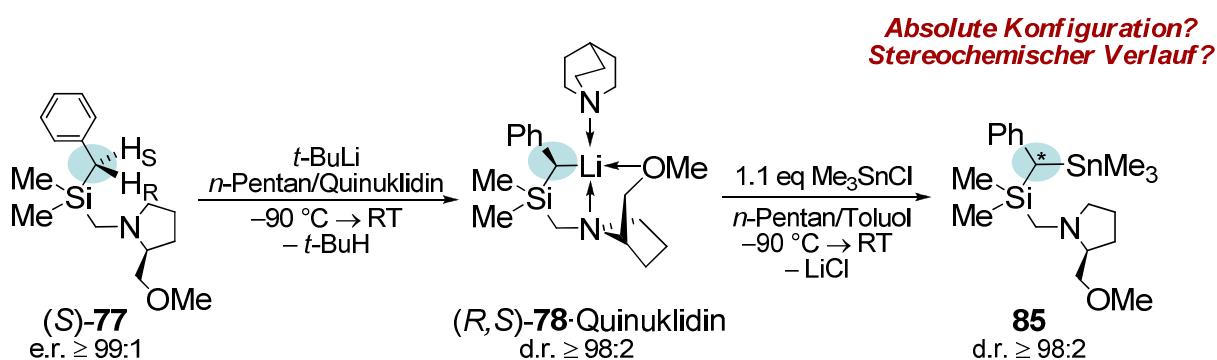
Überdies beeinflusst nach *D. Hoppe* auch die durch die räumliche Anordnung der Substituenten vorliegende elektronische Situation die erhaltene Stereochemie: ein Kohlenstoffatom mit planarer Umgebung führt zu einer erhöhten Elektronendichte auf der Rückseite der Li–C-Bindung (aufgrund eines höheren *p*-Anteils des Orbitals) und somit auch zu einer erhöhten Attraktivität für ein angreifendes Elektrophil.^[145]

Ogleich all diese Überlegungen auf den ersten Blick chemisch korrekt erscheinen mögen, so blieb ihr Beweis letztlich aus und die beobachtete Reaktivität stützt sich nur auf Annahmen. Aufgrund dessen sollte im Rahmen dieser Dissertation die geschilderte Reaktion von Elektrophilen mit Benzylolithiumreagenzien genauer untersucht und so schließlich im Detail verstanden werden.

4.2.1.2 Studien zum stereochemischen Verlauf der Reaktion des α -lithiierten Benzylsilans (*R,S*)-**78**·Quinuklidin mit Me_3SnCl

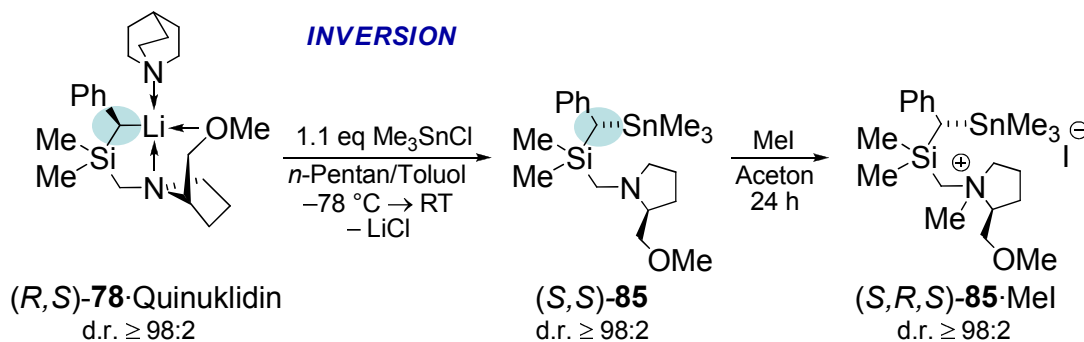
In Vorarbeiten gelang es *D. Schildbach* und *T. Seibel* im eigenen Arbeitskreis durch die Reaktion des enantiomerenreinen Benzylsilans (*S*)-**77** mit *t*-BuLi bei -90 °C in *n*-Pentan und in Gegenwart eines Äquivalentes Quinuklidin das hoch diastereomerenangereicherte, α -lithiierte (*R,S*)-**78**·Quinuklidin zu synthetisieren (vgl. Schema 4.31).^[144,148,149] Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte im Anschluss die absolute Konfiguration des lithiierten Kohlenstoffatoms nach Umkristallisation in wenig Toluol und Lagerung bei -30 °C als (*R*)-Konfiguration bestimmt werden. Detaillierte NMR-

spektroskopische Untersuchungen führten zu der Schlussfolgerung, dass (*R,S*)-**78**-Quinuklidin auch in Lösung die gezeigte Struktur und somit die absolute Konfiguration beibehält.^[144,148] Durch die folgende Abfangreaktion der lithiierten Spezies mit Trimethylzinnchlorid konnte schließlich das entsprechende, α -funktionalisierte Produkt mit einem d.r.-Wert von $\geq 98:2$ erhalten werden. Jedoch gelang es ihnen hierbei weder die zentrale Frage nach der absoluten Konfiguration des Produktes, noch den damit verbundenen stereochemischen Gesamtverlauf der Reaktion zu ermitteln, da die Reaktion mit Trimethylzinnchlorid sowohl unter Inversion als auch unter Retention verlaufen kann.



Schema 4.31 Synthese des hoch diastereomerenangereicherten, α -lithiierten Benzylsilans (*R,S*)-**78**-Quinuklidin und dessen Abfangreaktion mit Trimethylzinnchlorid.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde zur Beantwortung der genannten Fragen die eben beschriebene Synthese des α -Stannyll-funktionalisierten Silans **85** erneut durchgeführt. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des stereogenen Kohlenstoffzentrums wurde **85** im Anschluss mit einem Äquivalent Methyljodid in Aceton für 24 h zur Reaktion gebracht. Durch eine diffusions-kontrollierte Reaktion mit Et_2O konnte so schließlich (*S,R,S*)-[(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl]silan-Mel [(*S,R,S*)-**85**-Mel] in Form eines einkristallinen Feststoffes mit einer Ausbeute von 86 % erfolgreich isoliert werden (d.r. $\geq 98:2$, vgl. Schema 4.32).



Schema 4.32 Synthese von (*S,S*)-**85** und (*S,R,S*)-**85**-Mel.

(*S,R,S*)-**85**·MeI kristallisierte aus Et₂O/Aceton im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ in Form farbloser Nadeln (vgl. Abb. 4.44 und Tab. 4.16 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Alle Bindungslängen und Winkel befinden sich im für Benzylsilane bekannten Bereich.^[79] Aufgrund der nun vierfachen Koordination des Stickstoffes besitzt das Molekül insgesamt drei stereogene Zentren. Beiden stereogenen Kohlenstoffatomen konnte hierbei unter Verwendung des absoluten Strukturparameters (Flack-Parameter) (*S*)-Konfiguration, dem stereogenen Stickstoffzentrum hingegen (*R*)-Konfiguration zugeordnet werden. Als wichtiges Ergebnis lässt sich somit festhalten, dass die Abfangreaktion des hoch diastereomerenangereicherten, α -lithiierten Benzylsilans (*R,S*)-**78**·Quinuklidin mit Trimethylzinnchlorid unter Inversion der absoluten Konfiguration des lithiierten Kohlenstoffs abläuft. Diese Beobachtung bestätigt somit die von *Hoppe et al.* vorgefundene Reaktivität von Zinnhalogeniden,^[145,146] obgleich dies noch keine Erklärung auf die Frage ist, welche Effekte die erhaltene Stereoselektivität verursachen. Der folgende Abschnitt befasst sich mit der detaillierten Studie dieser verbleibenden, grundlegenden Frage zum Verständnis der Reaktivität von α -lithiierten Benzylsilanen gegenüber Elektrophilen auf Basis der Bestimmung der experimentellen Elektronendichte von (*R,S*)-**78**·Quinuklidin.

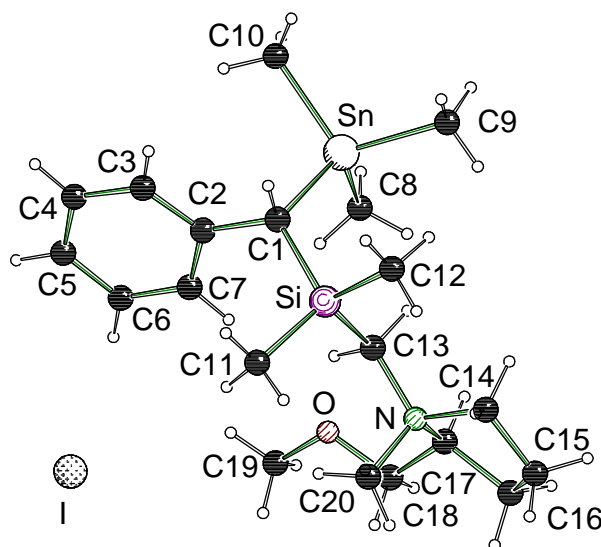


Abb. 4.44 Molekülstruktur von (*S,R,S*)-**85**·MeI im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome verzichtete. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(2) 1.508(6), C(1)–Si 1.872(5), C(1)–Sn 2.193(5), C(20)–N 1.492(6), Si–C(1)–Sn 117.5(2), C(1)–Si–C(13) 104.0(2), C(14)–N–C(13) 111.1(4), C(14)–N–C(17) 102.8(3), C(13)–N–C(17) 110.5(3).

4.1.2.3 Hochaufgelöste Elektronendichtebestimmung am α -lithiierten Benzylsilan (*R,S*)-78-Quinuklidin

Molekülstruktur im Kristall von (*R,S*)-78-Quinuklidin

Zur Bestimmung des stereochemischen Verlaufs bei der Synthese von (*S,R,S*)-85-Mel war es von essentieller Bedeutung, alle auftretenden Spezies aufs genaueste hinsichtlich ihrer absoluten Konfiguration und ihrer Diastereomerenreinheit zu untersuchen. Das betraf v.a. auch (*R,S*)-78-Quinuklidin als reaktive Zwischenstufe mit labilem, stereogenem Kohlenstoffzentrum. Aus diesem Grund wurde neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen (zur Bestimmung des d.r.-Wertes) auch ein Teil der Lösung des primär gebildeten (*R,S*)-78-Quinuklidin zur erneuten Kristallisation (zur Bestimmung der absoluten Konfiguration) – in leichter Abänderung der oben genannten Vorschrift – bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Besonderes Augenmerk wurde darauf gelegt, die Lösung mit dem Lithiumorganyl möglichst langsam auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ herabzukühlen. Die leicht veränderten Reaktionsbedingungen resultierten darin, dass die an sich schon guten, bestehenden Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*R,S*)-78-Quinuklidin ($R_1 = 0.0382$, $R_{\text{int}} = 0.0600$, Lit. [148]) aufgrund größerer Qualität der hier synthetisierten Kristalle sogar noch verbessert werden konnten ($R_1 = 0.0203$, $R_{\text{int}} = 0.0228$, vgl. Abb. 4.45 und Tab. 4.16 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung).

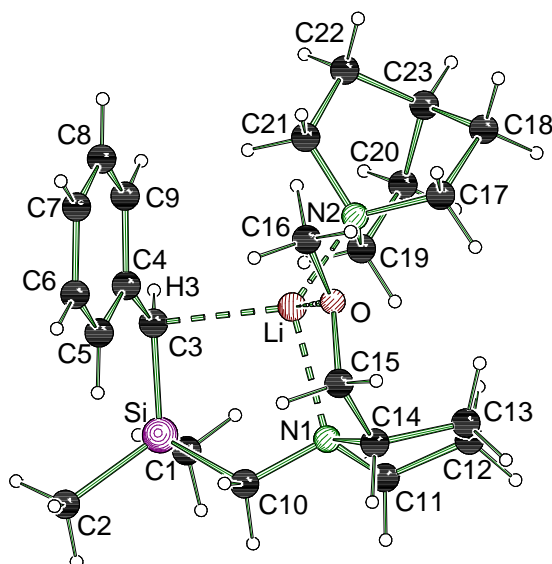
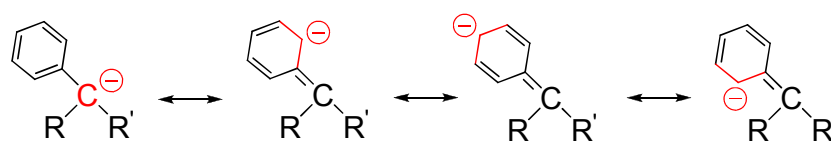


Abb. 4.45 Molekülstruktur von (*R,S*)-78-Quinuklidin im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme von H3 am stereogenen Kohlenstoffzentrum – verzichtete. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(3) 1.8131(4), Si(1)–C(10) 1.9070(4), Li(1)–C(3) 2.2725(6), Li(1)–O(1) 1.9820(6), Li(1)–N(1) 2.1618(5), Li(1)–N(2) 2.1180(5), C(3)–C(4) 1.4343(4), C(4)–C(5) 1.4272(5), C(5)–C(6) 1.3859(5), C(6)–C(7) 1.3947(6), C(7)–C(8) 1.3992(6), C(8)–C(9) 1.3902(5), C(4)–C(9) 1.4266(4), C(3)–Si(1)–C(10) 108.560(14), C(4)–C(5)–C(6) 123.05(3), C(5)–C(4)–C(9) 114.22(3), C(5)–C(6)–C(7) 121.19(4), C(6)–C(7)–C(8) 117.59(3), C(7)–C(8)–C(9) 121.49(3), C(4)–C(9)–C(8) 122.45(3).

(*R,S*)-**78**-Quinuklidin kristallisierte aus *n*-Pentan/Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ als monomere Verbindung. Das Lithium weist durch die Koordination von sowohl des carbanionischen Zentrums, als auch der donierenden Stickstoffe und des Sauerstoffs des *SMP*-Henkels insgesamt eine Koordinationszahl von vier auf. Wie aus Abb. 4.45 ersichtlich ist, hält der (Aminomethyl)henkel das Lithium in einer fixierten Position. Im Einklang mit den vorhandenen Ergebnissen konnte die absolute Konfiguration des lithiierten Kohlenstoffatoms C3 unter Verwendung des absoluten Strukturparameters (Flack-Parameter) erneut als (*R*)-Konfiguration bestimmt werden. Mit einer Winkelsumme von 358 ° besitzt es hierbei eine nahezu ideal planare Koordinationssphäre. Der Li–C-Abstand ist mit einer Länge von 2.273 Å im bekannten Bereich,^[75,79,150] wohingegen die Si–C3-Bindung mit einem Wert von 1.813 Å deutlich kürzer ist im Vergleich zu den anderen Si–C-Bindungen, bspw. Si–C10 mit 1.907 Å (Standard Si–C-Bindungslänge: 1.88 Å^[151]). Diese Bindungsverkürzung lässt sich auf den α -Effekt des Siliciums zurückführen welcher ein benachbartes, metalliertes Kohlenstoffzentrum stabilisiert. Auch der Phenylsubstituent scheint eine stabilisierende Wirkung auf das metallierte Kohlenstoffatom zu haben. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass eine zum Aromaten α -ständige, negative Ladung über Mesomerie in den Ring stabilisiert wird (vgl. Schema 4.33).



Schema 4.33 Idealisierte Stabilisierung einer negativen Ladung eines benzylichen Kohlenstoffatoms durch Mesomerie.

Dies deutet sich auch bei Betrachtung der aromatischen Bindungslängen an. Die C3–C4-Bindung ist mit einem Wert von 1.434 Å deutlich verkürzt im Vergleich zu der zwischen einem nicht-metallierten, benzylichen und einem *ipso*-Kohlenstoffatom. Dennoch liegt die Bindung eher im Bereich einer Einfach- [C(sp²)–C(sp²)-Einfachbindung: ~1.466 Å] als einer Doppelbindung [C(sp²)–C(sp²)-Doppelbindung: ~1.335 Å].^[151] Die C–C-Abstände zwischen dem *ipso*- und dem *ortho*-Kohlenstoffatom sind leicht verlängert (C4–C5 = C4–C9 = 1.427 Å) verglichen mit C8–C9 (1.390 Å) und C5–C6 (1.386 Å). Ohne die weiter unten folgenden Ergebnisse vorweg zu nehmen, sei an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen, dass die aromatischen Bindungen nicht – wie im Falle einer idealen Mesomeriestabilisierung – alle identische Werte aufweisen. Schließlich unterscheiden sich die beiden N–Li-Abstände mit Werten von 2.161 Å (Li–N1) und 2.118 Å (Li–N2) deutlich voneinander. Die hierbei kürzere Bindung zwischen dem Lithium und dem Stickstoffatom des Quinuklidin-Liganden könnte darauf hindeuten, dass Quinuklidin der bessere Donor als der (Aminomethyl)henkel ist. Doch

könnte auch die geringere Flexibilität des *SMP*-Henkels aufgrund der *side-arm complexation* die längere Bindung verursachen.

Tab. 4.16 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin und (*S,R,S*)-**85**-Mel; ^a: Werte der Multipol-Verfeinerung; ^b: Werte der IAM-Verfeinerung mit *SHELXL*.

Verbindung	(<i>R,S</i>)- 78 -Quinuklidin ^a	(<i>S,R,S</i>)- 85 -Mel ^b
Empirische Formel	C ₂₃ H ₃₉ LiN ₂ OSi	C ₂₀ H ₃₈ INOSiSn
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	394.59	582.19
Temperatur [K]	100(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	
a [Å]	9.5424(7)	8.9491(9)
b [Å]	11.2137(8)	14.9054(14)
c [Å]	21.7553(16)	18.5409(18)
Zellvolumen [Å ³]	2327.94(29)	2473.2(4)
Z	4	
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.126 ^b	1.564
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.116 ^b	2.338
	10.8	8.6
<i>F</i> (000)	864 ^b	1160
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.25	0.40 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	3.74 - 100.17	3.50 - 50.90
Index-Breite	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	0 ≤ <i>k</i> ≤ 18
	-46 ≤ <i>l</i> ≤ 46	0 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	264882	39343
Unabhängige Reflexe	24554 (<i>R</i> _{int} = 0.0228)	4588 (<i>R</i> _{int} = 0.0555)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	21027 / 0 / 616	4563 / 0 / 236
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	2.595	1.138
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	-	<i>R</i> 1 = 0.0311, <i>wR</i> 2 = 0.0638
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0203, <i>wR</i> 2 = 0.0312	-
Absoluter Strukturparameter	0.01(3) ^b	0.00(3)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.211 und -0.134	0.894 und -0.454

Topologische Analyse der Elektronendichteverteilung in (*R,S*)-78**-Quinuklidin**

Die Qualität der kristallographischen Daten von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin war ausreichend hoch, um eine hochaufgelöste Elektronendichtebestimmung in der Arbeitsgruppe um *D.*

Stalke durchzuführen, die weitere Erkenntnisse über die elektronische Situation und den stereochemischen Verlauf liefern sollte. Wie Eingangs erwähnt, soll an dieser Stelle nicht auf die genauen Details dieser Methode eingegangen werden. Doch lässt sich auf Basis des finalen Multipol Modells von (*R,S*)-**78**·Quinuklidin eine vollständige topologische Analyse der Elektronendichte nach Bader's Quanten-Theorie von Atomen in Molekülen (QTAIM)^[152] durchführen. Dies erlaubt über die experimentell bestimmte Elektronendichteverteilung im Molekül eine genaue Studie der chemischen Wechselwirkungen zu erstellen. Die Lokalisierung der Elektronendichte kann dabei zur Bestimmung der für Elektrophile potentiell reaktiven Stellen herangezogen werden, sowie Informationen über die Art der chemischen Bindungen geben.

Die entscheidenden Fragen dieser hochaufgelösten Studien waren:

- (i) Wo ist die Elektronendichte und somit die negative Ladung des „Carbanions“ lokalisiert?
- (ii) Welche Konsequenzen hat das planare, stereogene Zentrum in (*R,S*)-**78**·Quinuklidin auf die Elektronenverteilung und dadurch auf den Stereochemischen Verlauf der Reaktion?
- (iii) Was ist die chemische Natur der Li–C-Bindung?

Obgleich sowohl der endgültige als auch der interne *R*-Wert der Molekülstruktur im Kristall von (*R,S*)-**78**·Quinuklidin überdurchschnittlich gute Werte aufzeigten, so muss zu Beginn der topologischen Analyse die Lage der Bindungskritischen Punkte [BCP's (3, -1)], überprüft werden. Nach der QTAIM ist ein BCP – definiert als ein Sattelpunkt der Elektronendichteverteilung zwischen zwei Atomen – ein notwendiges, doch auch ausreichendes Kriterium für eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen.^[153] Dies kann nun einerseits dazu genutzt werden, eventuell vorhandene (oder auch nicht vorhandene) Bindungen zwischen Atomen zu lokalisieren. Andererseits ist das Vorhandensein aller zu erwartenden Bindungskritischen Punkte in einem Molekül eine notwendige Voraussetzung, um eine anschließende, ausführliche Diskussion hinsichtlich der Lage der Elektronendichte durchführen zu können. Wie Abb. 4.46 zeigt, konnten alle erwarteten BCP's auf den Bindungspfaden, als auch alle Ringkritischen- [RCP's, (3, +1)] und Käfigkritischen Punkte [CCP's, (3, +3)] an den korrekten Stellen im Molekül lokalisiert werden.

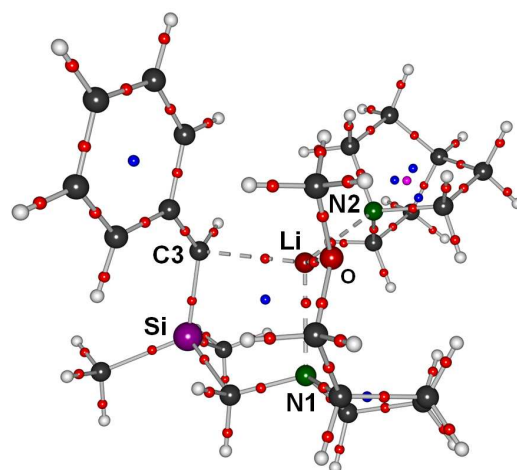


Abb. 4.46 Mittels QTAIM bestimmte Bindungspfade von (*R,S*)-**78**·Quinuklidin inklusive der chemisch relevanten Bindungskritischen (BCP's, rot), Ringkritischen (RCP's, blau) und Käfigkritischen Punkte (CCP's, magenta).

(i) Basierend auf dem Gedanken der Stabilisierung einer negativen Ladung in α -Stellung zum aromatischen Substituenten durch Mesomerie (vgl. Schema 4.33) ist eine erhöhte Elektronendichte im Aromaten zu erwarten. Die Elektronendichtewerte an den Bindungskritischen Punkten $\rho(r_{\text{BCP}})$ der C–C-Bindungen in der C₇-Benzyl Einheit (C3 bis C9) weisen die höchsten Werte des gesamten Moleküls auf (vgl. Tab. 4.17). Dabei ist der durchschnittliche Wert ($2.15 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$) signifikant höher als die Werte der C–C-Einfachbindungen des Systems (zwischen 1.62 und $1.83 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). Dies ist aufgrund des aromatischen Charakters allerdings auch nicht überraschend: ein Vergleich mit den Elektronendichtewerten der BCP's anderer Systeme ohne benachbarte negative Ladung zeigt, dass die für (*R,S*)-**78**-Quinuklidin bestimmten Werte sich im für aromatische Systeme bekannten Bereich befinden (experimentelle Werte liegen zwischen 2.11 und $2.26 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)^[154] und nicht, wie eigentlich erwartet, höher sind. Selbiges gilt auch für die Werte des Laplacian (2. Ableitung der Elektronendichte) $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$, die zwischen -16.8 und $-20.4 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$ liegen (Literatur: -16.0 und $-20.7 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$) (es sei angemerkt, dass negative Werte des Laplacian typischerweise für kovalenten Bindungscharakter stehen, wohingegen positive Werte eher ionische Bindungen beschreiben). Weiterhin lässt sich erkennen, dass beide Werte für die C3–C4 Bindung von den eben genannten am kleinsten sind. Der Vergleich mit Werten der Literatur zeigt schließlich, dass diese Bindung eine Mittelposition zwischen einer Einfachbindung und den eben beschriebenen aromatischen (Mehrfachbindungen) einnimmt.^[154] Auf Basis dieser Daten lassen sich somit – wenn überhaupt – nur geringste Einflüsse einer Stabilisierung der negativen Ladung am lithiierten Kohlenstoff in den Aromaten erkennen.

Tab. 4.17 Bindungspfadlängen, Elektronendichte und Laplacian an den BCP's der benzyllischen Einheit von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin.

	C(3)–C(4)	C(4)–C(5)	C(5)–C(6)	C(6)–C(7)	C(7)–C(8)	C(8)–C(9)	C(9)–C(4)
Bindungspfad [Å]	1.4369	1.4282	1.3873	1.3978	1.4005	1.3921	1.4268
$\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻³]	2.02(1)	2.12(1)	2.25(1)	2.20(2)	2.18(2)	2.22(1)	2.05(1)
$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [e·Å ⁻⁵]	-16.76(4)	-17.89(3)	-20.39(3)	-19.13(4)	-18.18(4)	-19.85(3)	-17.48(3)

Entscheidend für das Verständnis der Ladungsverteilung ist jedoch das Ergebnis der Bestimmung der integrierten Ladungen: unerwarteterweise hat die Ladung auf dem deprotonierten Kohlenstoffatom C3 einen Wert von nahezu -1 e (-0.97 e). Die Summe der atomaren Ladungen des Phenylringes (inklusive der Wasserstoffatome) beträgt hingegen nur -0.1 e . Dies ist schließlich der Grund, warum der Aromat keine Eigenschaften einer zusätzlich delokalisierten, negativen Ladung besitzt: die Ladung ist offensichtlich nahezu ausschließlich am deprotonierten Kohlenstoffatom lokalisiert.

Ein weiteres, überraschendes Ergebnis liefert die genaue Elektronendichteverteilung im aromatischen Substituenten: entgegen der gängigen Annahme einer gleichmäßigen Ladungsverteilung, ist die Elektronendichte auf den einzelnen Kohlenstoffatomen unsymmetrisch verteilt. Basierend auf der in Schema 4.33 gezeigten Mesomeriestabilisierung müssten die negativen Ladungen prinzipiell überwiegend und gleichbedeutend auf den *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatomen sitzen. Jedoch findet sich mit -0.22 e ein beachtlicher Anteil negativer Ladung auf einem der *meta*-Kohlenstoffatome (vgl. Abb. 4.47).

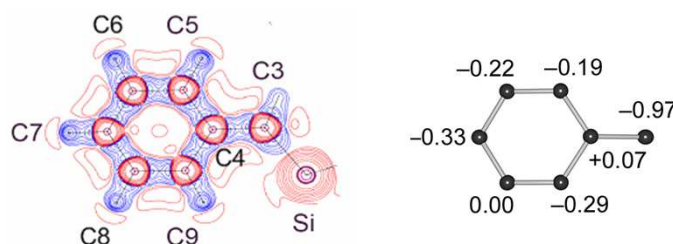


Abb. 4.47 Laplacian-Verteilung in der C3–C6–C8-Ebene (links) und integrierte Ladungen [e] (rechts) von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin. Das Molekül ist in beiden Diagrammen gleich orientiert. Positive Werte von $\nabla^2\rho(r)$ sind in rot, negative in blau angegeben. Die Konturen sind gezeichnet mit $\pm 2.0 \times 10^n$, -15 , -30 , $\pm 4.0 \times 10^n$, $\pm 8.0 \times 10^n$ e $\cdot\text{\AA}^{-5}$, $n = 0, 1, 2, 3$.

Aufgrund der fehlenden Delokalisierung der negativen Ladung sowie v.a. der unsymmetrischen Ladungsverteilung im Aromaten lassen sich schließlich auch die nicht äquivalenten Bindungslängen des aromatischen Substituenten erklären (die C_I - C_o -Bindungen sind signifikant verlängert im Vergleich zu den restlichen).

Abschließend zu diesem Unterpunkt erscheint es sinnvoll, die Ladungsverteilung des gesamten Moleküls zu betrachten. Prinzipiell wäre zu erwarten, dass die auf dem lithiierten Kohlenstoffatom C3 lokalisierte negative Ladung durch das positiv geladene Lithium ausgeglichen wird. Die Aufteilung des Moleküls in Untereinheiten zur Bestimmung der sog. Gruppenladungen (vgl. Abb. 4.48) zeigt jedoch, dass die Situation in (*R,S*)-**78**-Quinuklidin nicht ganz so einfach ist. Zwar trägt das Lithium tatsächlich eine positive Ladung von $+0.94$ e, doch besitzt die Dimethylsilyleinheit die höchste beobachtete positive Gruppenladung des gesamten Moleküls ($+1.22$ e). Ausgeglichen wird diese positive Ladung v.a. durch die (Pyrrolidino-methyl)gruppe (-1.08 e) sowie den „Methoxy-side-arm“ (-0.39 e). Es bleibt somit festzuhalten, dass die weiche und leicht polarisierbare Lewis-Säure Silicium eine zusätzliche kationische Einheit bildet. Die damit verbundene, starke Polarisierung zwischen C3 und Si erklärt weiterhin die im Experiment vorgefundene, deutlich verkürzte Bindung verglichen mit den anderen drei Si–C-Abständen.

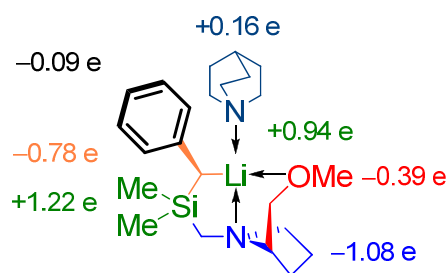


Abb. 4.48 Untereinheiten (farblich gekennzeichnet) sowie dazugehörige Gruppenladungen von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin.

(ii) *Welche Effekte bestimmen nun die beobachtete Inversion der Konfiguration?* Wie bereits in den einleitenden Worten dieses Kapitels beschrieben, wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass die planare räumlich Anordnung der Substituenten eines lithiierten Kohlenstoffzentrums direkt mit der Gestalt des Orbitals zusammen hängt, in welchem sich die negative Ladung befindet.^[145] Somit müsste sich die negative Ladung des deprotonierten Kohlenstoffatoms von (*R,S*)-**78**·Quinuklidin in einem Orbital mit überwiegend *p*-Charakter befinden, welches orthogonal zur sp^2 -Ebene steht. Diese bislang angenommene, grundlegende Überlegung konnte im Rahmen dieser Studien für (*R,S*)-**78**·Quinuklidin nicht bestätigt werden.

Abb. 4.49 zeigt auf der linken Seite die Isofläche der Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho(r)$ [bei konstantem $\nabla^2\rho(r)$ von $-10 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$] in (*R,S*)-**78**·Quinuklidin um das lithiierte Kohlenstoffatom C3. Dabei zeigt die Laplacian-Verteilung weder die Form eines *p*-Orbitals, noch ist die alternative Gestalt eines „Lone-Pairs“ zu erkennen. Dennoch besteht eine deutlich Polarisierung auf der Oberseite der C4–C3–Si-Ebene in Richtung des Lithiums. In Anbetracht dieser Form der Laplacian-Verteilung sollte also der Angriff des Elektrophils bevorzugt von der dem Lithium zugerichteten Seite und somit unter Retention erfolgen. Dennoch kann diese Polarisierung in Richtung des Lithiumatoms offensichtlich nicht die dominanteren, sterische Abschirmung des lithiierten Kohlenstoffes durch die Koordination von Quinuklidin von der Vorderseite übertreffen.

Was bestimmt aber nun letztlich die im Experiment beobachtete Reaktivität von der Rückseite des Moleküls? Da die Gestalt der Laplacian-Verteilung um das lithiierte Kohlenstoffatom C3 keine Antwort auf diese Frage geben konnte muss die Ladungsverteilung auf der Rückseite des Moleküls im Allgemeinen die Triebkraft für die im Experiment beobachtete, hochgradig selektive Reaktion sein. Um dies zu visualisieren wurde auf Grundlage der experimentellen Elektronendichteverteilung das Elektrostatistische Potential (ESP) von (*R,S*)-**78**·Quinuklidin berechnet (Abb. 4.49, rechts).

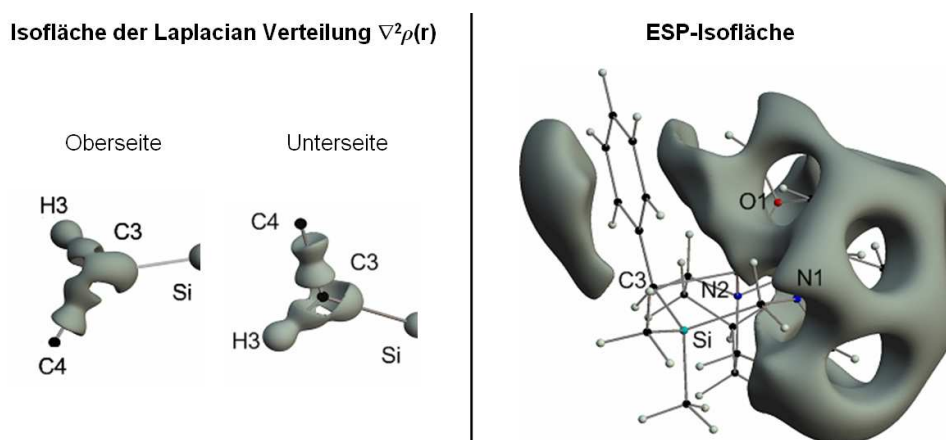


Abb. 4.49 (links) Isofläche der Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho(r)$ in (*R,S*)-**78**·Quinuklidin um das lithiierte Kohlenstoffzentrum C3 bei konstantem $\nabla^2\rho(r)$ von $-10 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$; linke Abbildung: obere, zum Lithium gerichtete Seite; rechte Abbildung: untere Seite; (rechts) ESP-Isofläche von (*R,S*)-**78**·Quinuklidin ($-0.1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-1}$).

Das ESP ist definiert als die Arbeit, die erforderlich ist um eine positive Ladung aus dem Unendlichen zu einer ausgewählten Stelle des Moleküls zu bringen und ist somit geeignet für die Studie von chemischen Reaktivitäten. Wie in Abb. 4.49 (rechts) gut zu erkennen ist, können zwei Bereiche für einen elektrophilen Angriff identifiziert werden. Der erste, welcher den gesamten Pyrrolidinring inklusive des Methoxy-side-arms bedeckt, ist jedoch aus chemischer Sicht irrelevant, da ein geeignetes Zentrum für den elektrophilen Angriff fehlt. Der zweite Bereich befindet sich an der benzylichen Einheit auf der dem Lithium abgewandten Seite und dehnt sich bis zum lithiierten Kohlenstoffatom C3 aus. Die abschließende Erklärung für die im Experiment beobachtete Reaktivität lässt sich somit folgendermaßen formulieren: aufgrund der sterisch sehr stark abgeschirmten Vorderseite des lithiierten Kohlenstoff ist der Angriff eines Elektrophils von dort nicht möglich. Die Gestalt des ESP zeigt jedoch, dass Elektrophile buchstäblich über den Aromaten zum reaktiven Zentrum C3 hingeleitet werden, was schließlich unter Inversion der absoluten Konfiguration durch Rückseitenangriff zur experimentell beobachteten Selektivität führt.

(iii) Die Natur der Li–C-Bindung – ionisch oder kovalent – in Lithiumorganylen wird seit über 20 Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen kontrovers diskutiert.^[75,79,150,155] Wie kürzlich von *Deuerlein et al.* gezeigt, stellen Ladungsdichtestudien ein potentes Werkzeug zur Klassifizierung der Art der chemischen Bindung dar.^[156] Darauf basierend ist ein guter Ansatz zum Verständnis der Natur der C3–Li-Bindung in (*R,S*)-**78**-Quinuklidin der Vergleich selbiger mit der ebenfalls im Molekül präsenten Lithium-Sauerstoffbindung, welche im Allgemeinen als überwiegend ionisch aufgefasst wird.

Wie bereits notiert, beschreiben positive Werte des Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ an den Bindungskritischen Punkten aufgrund von closed-shell Wechselwirkungen ionische Bindungen. So sind entgegen den ausnahmslos negativen Werten des Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ für die als kovalent verstandene benzyliche Einheit (vgl. Tab. 4.17) im Falle der X–Li-Bindungen (X = C, N, O) alle Werte positiv (vgl. Tab. 4.18). Besonders auffallend ist v.a. der große Wert der stark ionischen O1–Li Bindung, doch auch der Laplacian $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ der C3–Li-Bindung ist von ähnlicher Größe.

Tab. 4.18 Bindungspfad, Elektronendichte und Laplacian an den BCP's der X–Li Bindungen (X = C, O, N) von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin.

	C(3)–Li(1)	O(1)–Li(1)	N(1)–Li(1)	N(2)–Li(1)
Bindungspfad [Å]	2.2789	1.9825	2.1639	2.1180
$\rho(r_{\text{BCP}})$ [$e\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.086(2)	0.150(1)	0.113(1)	0.131(1)
$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ [$e\cdot\text{Å}^{-5}$]	2.166(1)	4.804(1)	3.225(1)	3.700(1)

Vergleicht man weiterhin die Werte der Elektronendichte an den BCP's $\rho(r_{\text{BCP}})$ der X–Li-Bindungen mit den weiter oben gezeigten der benzyllischen Einheit, so ist $\rho(r_{\text{BCP}})$ von C3–Li einerseits deutlich kleiner als die der kovalenten Bindungen des Aromaten und andererseits ebenfalls im selben Bereich wie $\rho(r_{\text{BCP}})$ der ionischen O–Li-Bindung (als auch der N–Li-Bindung).

Als weiteres Hilfsmittel eignet sich die Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho(r)$ entlang der Bindungspfade. Zum besseren Vergleich ist in Abb. 4.50 die Laplacian-Verteilung der kovalenten, homoatomaren C12–C13-Bindung mit aufgenommen. Hier weist $\nabla^2\rho(r)$

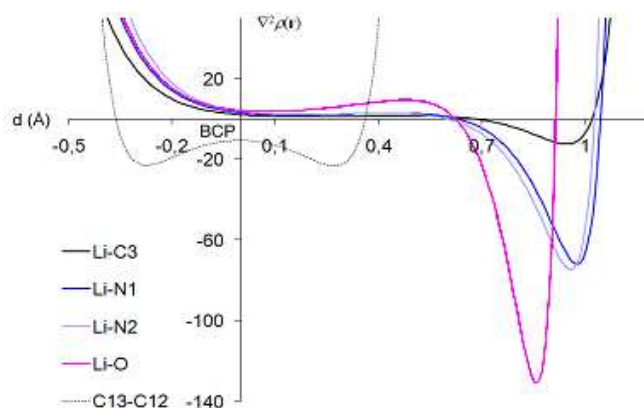


Abb. 4.50 Laplacian-Verteilung entlang der Bindungspfade der Lithium-Donor Wechselwirkungen in *(R,S)*-78-Quinuclidin und entlang einer Einfachbindung (C12–C13) als Vergleichsbeispiel einer kovalenten Bindung.

eine ausgeprägte Ladungskonzentration in Bindungsrichtung mit einem Minimum zwischen den beiden Atomen auf. Im Gegensatz dazu findet man entlang des Bindungspfad der C3–Li-Bindung, und noch viel deutlicher für die N/O–Li-Bindungen, eine ausgeprägte Ladungskonzentration von $\nabla^2\rho(r)$ am Kohlenstoff-, bzw. Stickstoff- und Sauerstoffatom. Der Verlauf im Falle der O–Li-Bindung ist dabei typisch für eine „lone-pair“ bestimmte Ladungskonzentration.

Unter Berücksichtigung dieser Befunde, kann als zentrales Ergebnis festgehalten werden, dass die Li–C-Bindung in *(R,S)*-78-Quinuclidin ausgeprägten ionischen Charakter besitzt, obgleich dieser erwartungsgemäß geringer einzuschätzen ist, als der zwischen Lithium und Sauerstoff (bzw. auch Lithium und Stickstoff). Diese Befunde werden abschließend durch die Betrachtung der integrierten atomaren Ladungen des positiv geladenen Lithiums und der negativ geladenen, umgebenden Atome recht gut aufgezeigt (vgl. Abb. 4.51). Alle Atome in der Koordinationssphäre des Lithiums weisen ausgeprägte negative atomare Ladungen auf, wobei der kleinste Wert für das am wenigsten elektronegative Kohlenstoff-, der größte Wert hingegen erwartungsgemäß für das am stärksten elektronegative Sauerstoffatom gefunden wird.

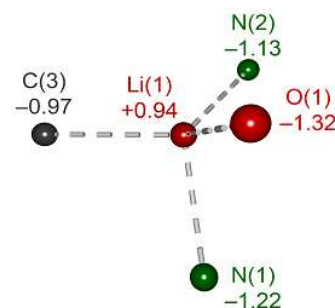


Abb. 4.51 Integrierte atomare Ladungen des Lithiums und seiner Koordinationssphäre [e] in *(R,S)*-78-Quinuclidin.

FAZIT

Die hier durchgeführten Studien an (*R,S*)-**78**-Quinuklidin dienten dem grundlegenden Verständnis von Struktur und Reaktivität der Klasse der α -lithiierten Benzylsilane. Dabei konnte experimentell belegt werden, dass der erste Schritt der Deprotonierung von (*S*)-**77** diastereoselektiv unter Bildung von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin verläuft. Dessen anschließende Abfangreaktion mit Trimethylzinnchlorid führte unter Inversion der absoluten Konfiguration mit einem d.r.-Wert von $\geq 98:2$ zu (*S,R,S*)-**85**-Mel mit *S*-Konfiguration am betrachteten Kohlenstoff. Auf Basis der experimentellen Elektronendichte gelang es im Anschluss entscheidende Fragen zur elektronischen Situation in (*R,S*)-**78**-Quinuklidin durch hochaufgelöste Elektronendichtestudien zu beantworten. Überraschenderweise war der Einfluss des Aromaten hinsichtlich der Stabilisierung der negativen Ladung viel geringer als erwartet. Offensichtlich sitzt die negative Ladung nahezu ausschließlich auf dem lithiierten Kohlenstoffatom. Die im Experiment beobachtete Reaktivität von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin gegenüber Trimethylzinnchlorid kann durch die sterische Überfrachtung der dadurch blockierten Vorderseite und der gesamten Ladungsverteilung des Moleküls verstanden werden. Schließlich konnte gezeigt werden, dass die Lithium-Kohlenstoffbindung in ihrer Natur vergleichbar mit Li–O- bzw. Li–N-Bindungen und somit als überwiegend ionisch anzusehen ist.

4.2.2 Studien zur direkten α -Lithiierung von Di- und Trisilanen

4.2.2.1 Erste selektive α -Lithiierung eines enantiomerenreinen, siliciumchiralen Disilans

Trotz ihrer in den letzten Jahren vermehrten Verwendung in der stereoselektiven Synthese existiert bislang aufgrund weniger geeigneter synthetischer Zugänge nur eine sehr kleine Anzahl an siliciumchiralen, enantiomerenreinen Oligosilanen. Als eine geeignete Methode zu ihrer Synthese erwies sich die Reaktion enantiomerenreiner Lithiosilane mit Chlorsilanen und -germanen (vgl. hierzu Kap. 4.1 sowie die eigene Diplomarbeit^[8,47,121]). Zur Synthese dieser enantiomerenreinen Lithiosilane kommen sowohl Si–Si- und Si–Ge- als auch Si–C-Bindungsspaltung in geeigneten Edukt-systemen zum Einsatz (vgl. Abb. 4.52).

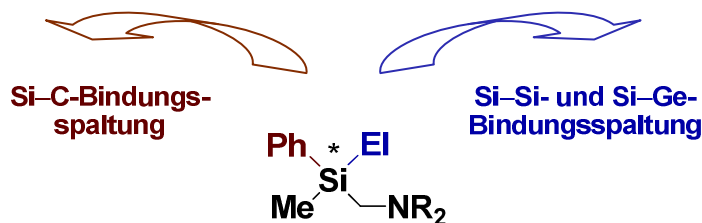


Abb. 4.52 Selektive Si-C- (links) sowie Si-Si- und Si-Ge-Bindungsspaltungen (rechts) in enantiomerenreinen Silanen als synthetische Zugänge zu enantiomerenreinen Lithiosilanen.

Dennoch hat diese Methode zwei entscheidende Nachteile: i) zum einen ist bislang – mit Ausnahme von Chlorsilanen – wenig über die Reaktivität von Lithiosilanen gegenüber organischen Elektrophilen bekannt und führt dabei häufig zu unerwünschten Nebenprodukten (vgl. Kap. 4.1.7); ii) zum anderen erfolgen diese Umsetzungen eben über enantiomerenreine Lithiosilane. Obgleich man deren absolute Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum bei tiefen Temperaturen zwar erhalten kann, so hat man dennoch immer eine reaktive Zwischenstufe, bei der ein Verlust der Stereoinformation möglich ist.

Um dieses Problem zu umgehen, sollte ein neuer synthetischer Zugang zu enantiomerenreinen Oligosilanen ohne die Zwischenstufe der Lithiosilane erschlossen werden. Da alle bislang selbst synthetisierten (piperidinomethyl)substituierten Di-, Tri- und Tetrasilane als auch Silagermane eine Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum, sowie mindestens eine oder mehrere an den benachbarten Siliciumatomen (bzw. Germaniumatomen) tragen, stellten sich die folgenden grundlegenden Fragen:

- Gelingt es die Methylgruppen der gezeigten Silane durch Behandlung mit starken Alkylolithiumbasen direkt zu deprotonieren und dadurch zu funktionalisieren?
- Kann man eventuelle Deprotonierungen regioselektiv, d.h. bevorzugt an einer Methylgruppe durchführen (vgl. Abb. 4.53)?

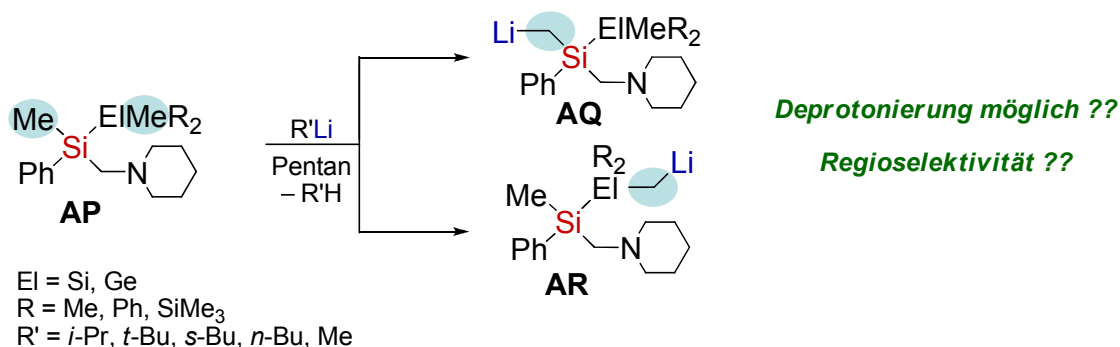
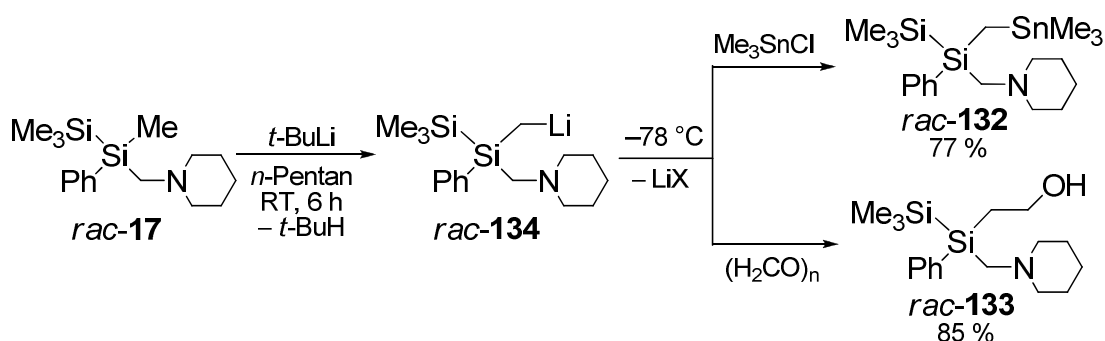


Abb. 4.53 Funktionalisierung von Oligosilanen vom Typ **AP** durch α -Lithiierung: Frage nach der Reaktivität und Regioselektivität.

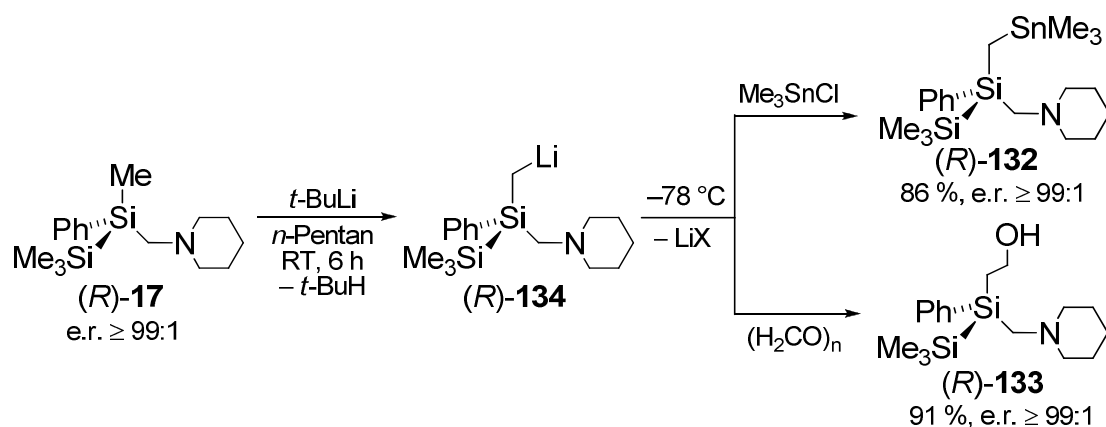
Im Zusammenhang mit der ersten Frage stand auch die prinzipiell mögliche Si–Si-Spaltung in den Eduktsystemen durch das Lithiumorganyl. Wie in Kap. 2.6 gezeigt, führte bislang die Reaktionen von Oligosilanen mit Lithiumorganylen – sofern es zu einer Reaktion kam – bevorzugt zur Spaltung von einer oder mehrerer der schwächeren Si–Si-Bindungen.

Als geeignetes Edukt zu Beginn der Studien erschien das trimethylsilylsubstituierte Disilan **17**, das einerseits insgesamt vier Methylgruppen trägt und andererseits sterisch wenig anspruchsvoll ist. Zur Beantwortung der gestellten Fragen, wurde ein Äquivalent der racemischen Verbindung mit jeweils einem Überschuss (mindestens 2 eq) an *n*-BuLi, *t*-BuLi sowie *i*-PrLi in *n*-Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt, für 6 h bei RT gerührt und anschließend mit jeweils einer äquimolaren Menge an Trimethylzinnchlorid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgefangen. NMR-spektroskopische Untersuchungen und GC/MS-Analyse der Rohprodukte zeigten schließlich im Falle der Reaktion mit *t*-BuLi die selektive Bildung eines α -stannylfunktionalisierten Disilans. Erfreulicherweise erfolgte die Deprotonierung sowohl vollständig als auch regioselektiv ausschließlich an der Methylgruppe des stereogenen Siliciumzentrums unter Bildung des α -funktionalisierten Disilans *rac*-**132** ohne weitere Nebenprodukte durch Lithiierung einer der Methylgruppen der Trimethylsilyleinheit. Überdies konnte auch keine Spaltung der zentralen Si–Si-Einheit beobachtet werden. Durch eine Reaktionsführung mit Paraformaldehyd als Abfangreagenz gelang es analog das β -Hydroxysilan *rac*-**133** als einziges Reaktionsprodukt mittels NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Nach Aufarbeitung durch einen „Ethernungsgang“^[120] (Stannan) bzw. durch Abtrennen von den Salzen via Aufnahme in *n*-Pentan (β -Hydroxysilan) konnten die beiden Abfangprodukte *rac*-**132** und *rac*-**133** in guten Ausbeuten von 77 % und 85 % erstmals isoliert und vollständig charakterisiert werden. Schema 4.34 zeigt die beschriebenen Umsetzungen. Es sei noch erwähnt, dass bei der Reaktion der lithiierten Spezies mit Diphenyldisulfid zwar ebenfalls das entsprechende Abfangprodukt nachgewiesen werden konnte, es jedoch nicht gelang dieses in reiner Form zu isolieren, da es sich bei der Destillation zum Großteil zersetzte. Auf eine weitere Optimierung wurde verzichtet.



Schema 4.34 Synthese der α -funktionalisierten Disilane *rac*-**132** und *rac*-**133** durch selektive α -Lithiierung.

Zur Kontrolle der Stereochemie der Reaktion und somit der Eignung der Methode zur selektiven Synthese enantiomerenreiner Oligosilane wurde im Anschluss auf identische Weise das enantiomerenreine Disilan (*R*)-**17** mit *t*-BuLi in *n*-Pentan zur Reaktion gebracht und ebenfalls mit Trimethylzinnchlorid sowie Paraformaldehyd abgefangen (vgl. Schema 4.35). Durch die geschilderten Aufarbeitungsprozesse konnten so die beiden α -funktionalisierten Silane (*R*)-**132** und (*R*)-**133** in Gesamtausbeuten von 86 % bzw. 91 % erhalten werden.



Schema 4.35 Synthese der α -funktionalisierten, enantiomerenreinen Disilane (*R*)-**132** und (*R*)-**133** durch selektive α -Lithiierung.

Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit des Stannans erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] in CDCl_3 (eine Bestimmung des Enantiomerenverhältnis in C_6D_6 führte nicht zur vollständigen Aufspaltung der Signale). Unter diesen Bedingungen konnte für das α -funktionalisierte Disilan **132** eine Separation der Signale der Trimethylzinngruppe sowie der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum beobachtet werden. Dabei waren die Resonanzsignale der Trimethylzinngruppe für eine separate Integration ausreichend getrennt und lieferten ein Enantiomerenverhältnis von $\geq 99:1$ für das enantiomerenreine System (*R*)-**132** (vgl. Abb. 4.54).

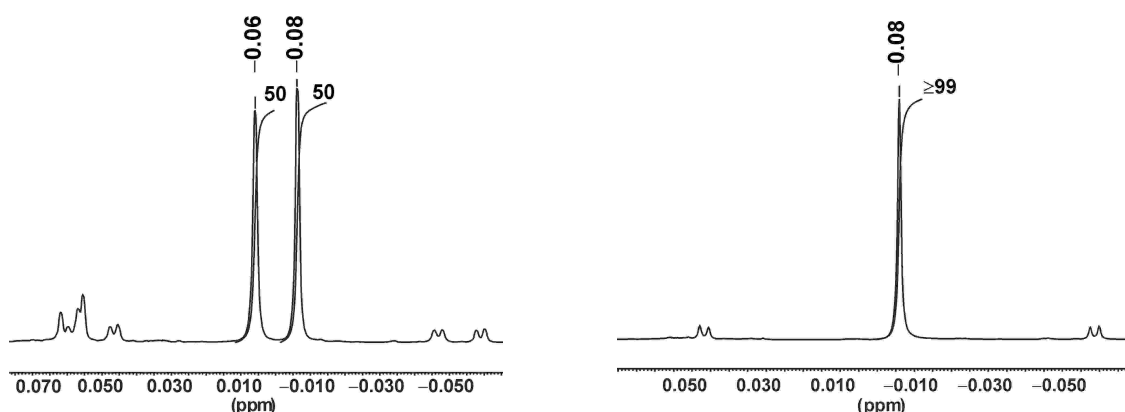


Abb. 4.54 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von *rac*-**132**·(*R*)-Mandelsäure (links, $\delta^{\text{R,R}} = -0.08$ ppm, $\delta^{\text{S,R}} = -0.06$ ppm) und des enantiomerenreinen Disilans (*R*)-**132**·(*R*)-Mandelsäure (rechts, $\delta^{\text{R,R}} = -0.08$ ppm).

Angemerkt sei hierzu noch, dass man sowohl im Spektrum der racemischen Verbindung, als auch in dem der enantiomerenreinen deutlich die Kopplungen der Wasserstoffatome zu den beiden NMR-aktiven Isotopen des Zinns (^{117}Sn und ^{119}Sn) erkennt. Jedoch ist eine der beiden Kopplungen im Falle der racemischen Verbindung von einer Verunreinigung überdeckt.

Eine analoge Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses für das β -Hydroxysilan **133** war nicht möglich, da es mit (*R*)-Mandelsäure weder in CDCl_3 noch in C_6D_6 zu einer ausreichende Aufspaltung der Resonanzsignale kam. Auch die Verwendung von (1*S*)-(+)-Campher-10-sulfonsäure, (2*R*,3*R*)-(–)-Di-O-benzoylweinsäure und [(*S*)-(–)-2-Hydroxybernsteinsäure lieferte keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Schließlich gelang die Aufspaltung der Resonanzsignale mit Tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium(III) [$\text{Eu}(\text{hfc})_3$] in CDCl_3 . Da der Einsatz von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ zugleich sowohl zur Verbreiterung der Signale, als auch zu zusätzlichen Signalsätzen führt, sei darauf hingewiesen, dass die Konzentration nicht beliebig weiter erhöht werden kann, da sonst die Signalzuordnung nicht mehr eindeutig ist.

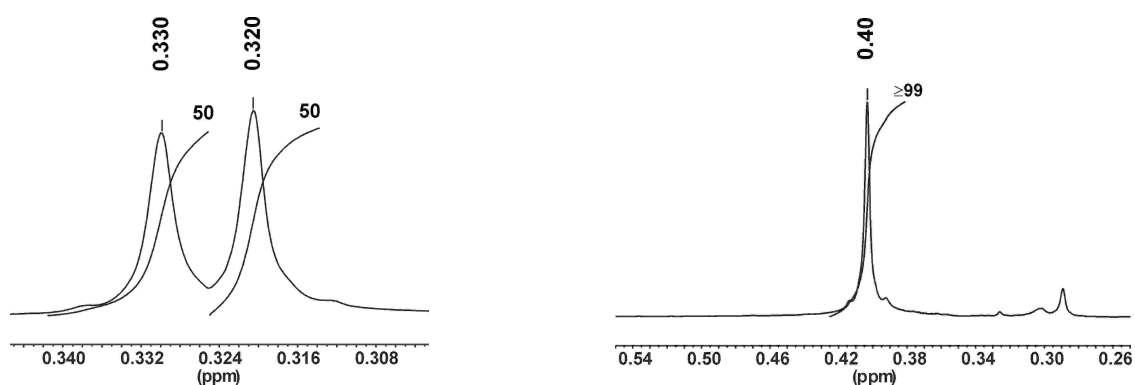
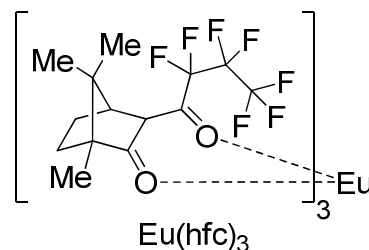


Abb. 4.55 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR Spektrum von *rac*-**133**· $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ (links, $\delta^{\text{R}} = 0.33$ ppm, $\delta^{\text{S}} = 0.32$ ppm) und des enantiomerenreinen β -Hydroxysilans (*R*)-**133**· $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ (rechts, $\delta^{\text{R}} = 0.40$ ppm).

Unter diesen Bedingungen konnte für das β -Hydroxysilan *rac*-**133** eine für eine Separation ausreichende Aufspaltung der Protonen der SiMe_3 -Einheit der beiden Enantiomere beobachtet werden, wodurch schließlich für das enantiomerenreine System ein Enantiomerenverhältnis von $\geq 99:1$ bestimmt werden konnte (vgl. Abb. 4.55). Bei genauer Betrachtung des ^1H -NMR Spektrums von (*R*)-**133**· $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ fällt auf, dass zum einen bei ca. 0.29 ppm ein weiterer Peak auftritt und zum anderen trotz Eichung der Signale auf das Lösungsmittel die ppm-Werte der enantiomerenreinen Verbindung relativ stark von denen der racemischen abweichen. Die abweichenden Verschiebungen lassen sich auf unterschiedliche Konzentrationen des Shift-Reagenzes zurück-

führen. Um den Peak bei 0.29 ppm jedoch als Signal des anderen Enantiomers ausschließen zu können, wurde die enantiomerenreine Probe mit zusätzlichem Racemat versetzt.^[157] Nach mehrmaligem Erhöhen der Konzentration der racemischen Verbindung konnte so zweifelsfrei das „Anwachsen“ des Resonanzsignals des zweiten Enantiomers bei einem Wert von 0.39 ppm beobachtet werden. Abb. 4.56 zeigt das finale Spektrum des vormals enantiomerenreinen Disilans nach mehrmaligem Zusatz des Racemats (e.r.-Wert = 85:15).

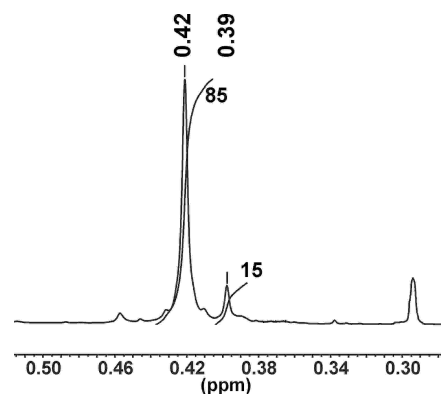


Abb. 4.56 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR Spektrum des enantiomerenangereicherten β -Hydroxysilans (*R*)-**133**·Eu(hfc)₃ nach mehrmaliger Zugabe des Racemats ($\delta^R = 0.42$ ppm, $\delta^S = 0.39$ ppm)

Somit kann an dieser Stelle als zentrales Ergebnis festgehalten werden, dass ausgehend von (*R*)-**17** durch selektive und ausschließliche α -Lithiierung der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum mit *t*-BuLi und anschließender Umsetzung der lithiierten Spezies mit Elektrophilen die entsprechenden α -funktionalisierten Abfangprodukte in sehr guten Ausbeuten zugänglich sind. Da das stereogene Siliciumzentrum nicht an der Reaktion beteiligt ist, können durch diese Methode funktionalisierte, enantiomerenreine Disilane unter vollem Erhalt der Stereoinformation synthetisiert werden.

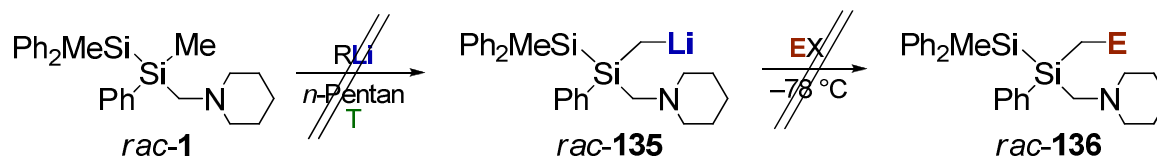
4.2.2.2 Selektive α -Lithiierung enantiomerenreiner, siliciumchiraler Oligosilane mit *t*-BuLi

Die ausgezeichneten Ergebnisse der Funktionalisierungsreaktionen des trimethylsilylsubstituierten Disilans gaben Ansporn, die Reaktion auch auf weitere enantiomerenreine Oligosilane auszuweiten. Auch hier waren sowohl die Frage nach der Reaktivität des jeweiligen Oligosilans gegenüber Lithiumorganyle sowie eventuell auftretende Regioselektivitäten von grundsätzlichem Interesse.

Aufgrund des leichten Zugangs zu großen Mengen des enantiomerenreinen, diphenylmethylsilylsubstituierten Disilans **1** durch Racematspaltung mit (*R*)-Mandelsäure wurde zu Beginn dessen Reaktion gegenüber *t*-BuLi untersucht. Dazu wurde *rac*-**1** analog zur im letzten Kapitel beschriebenen Reaktionsführung mit einem Überschuss *t*-BuLi bei -78 °C in *n*-Pentan versetzt und nach 6 h Rühren bei RT mit Trimethylzinnchlorid abgefangen. Jedoch konnte sowohl im NMR-Spektrum als auch bei der GC/MS-Analyse lediglich das nicht deprotonierte Eduktsystem nachgewiesen werden. Auch die

Verwendung von *n*-BuLi, *s*-BuLi, *i*-PrLi und MeLi führte nicht zur gewünschten Lithiierung des Disilans. Um die Lithiierung schließlich zu „erzwingen“, wurde in weiteren Ansätzen jeweils ein Äquivalent des Disilans mit einem großen Überschuss (mindestens 4 eq) eines Lithiumorganyls bei einer Temperatur von ca. 150 °C für ungefähr 20 min zur Reaktion gebracht und die verwendeten Abfangreagenzien auf Halogensilane (Me₃SiCl, Me₃SiBr, Me₃SiI), Trimethylchlorgerman, Organohalogenverbindungen (*n*-BuCl, EtBr, MeI) sowie Deuteriumoxid erweitert (die verschiedenen Abfangreagenzien wurden getestet, da prinzipiell die Möglichkeit der Inreaktivität eines Elektrophils gegenüber einem eventuell gebildeten Aggregat des lithiierten Disilans bestand). In keinem der genannten Fälle konnte jedoch die Produktbildung beobachtet werden (vgl. Schema 4.36). Auch die alternative Spaltung der Si–Si-Bindung konnte weder im NMR, noch durch GC/MS-Analyse identifiziert werden.

KEINE FUNKTIONALISIERUNG BEOBACHTET



R = *n*-BuLi, *s*-BuLi, *t*-BuLi, *i*-PrLi, MeLi

EX = Me₃SnCl, (CH₂O)_n, Me₃SiCl, Me₃SiBr, Me₃SiI, Me₃SiSiMe₂Cl, Me₃GeCl, *n*-BuCl, EtBr, MeI, D₂O

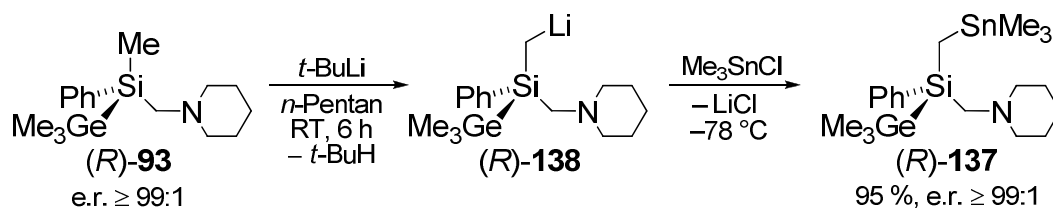
T = RT, ~150 °C

Schema 4.36 Untersuchte Lithiumbasen und Abfangreagenzien bei dem Versuch der Deprotonierung des diphenylmethylsilylsubstituierten Disilans **1**.

Somit zeigt **1** gegenüber lithiumorganischen Verbindungen keine Reaktivität und lässt sich nicht durch Deprotonierung funktionalisieren. Vergleicht man **1** hierbei mit dem trimethylsilylsubstituierten Disilan **17**, liegt die Vermutung einer sterischen Überfrachtung, die letztlich die Inreaktivität bewirkt, nahe. Es sei noch ausdrücklich erwähnt, dass auch keine Abfangprodukte einer Lithiierung der Methylgruppe an der Diphenylmethylgruppe beobachtet werden konnten.

Obgleich dieses negativen Resultats wurden im Folgenden das bereits beschriebene Silagerman **93** (vgl. Kap. 4.1.2) sowie die Trisilane **30** und **92** hinsichtlich einer Deprotonierung mit *t*-BuLi zur weiteren Funktionalisierung untersucht. Aufgrund der guten Ergebnisse der selektiven α -Lithiierung von **17** wurde zuerst ein Äquivalent des analogen, enantiomerenreinen trimethylgermylsubstituierten Silagermans (*R*)-**93** mit 3.3 Äquivalenten *t*-BuLi in *n*-Pentan bei RT für 6 h gerührt und anschließend mit Trimethylzinnchlorid abgefangen. Sowohl durch NMR-Spektroskopie als auch durch GC/MS-Analyse konnte so ausschließlich die Bildung eines an der Methylgruppe am stereo-

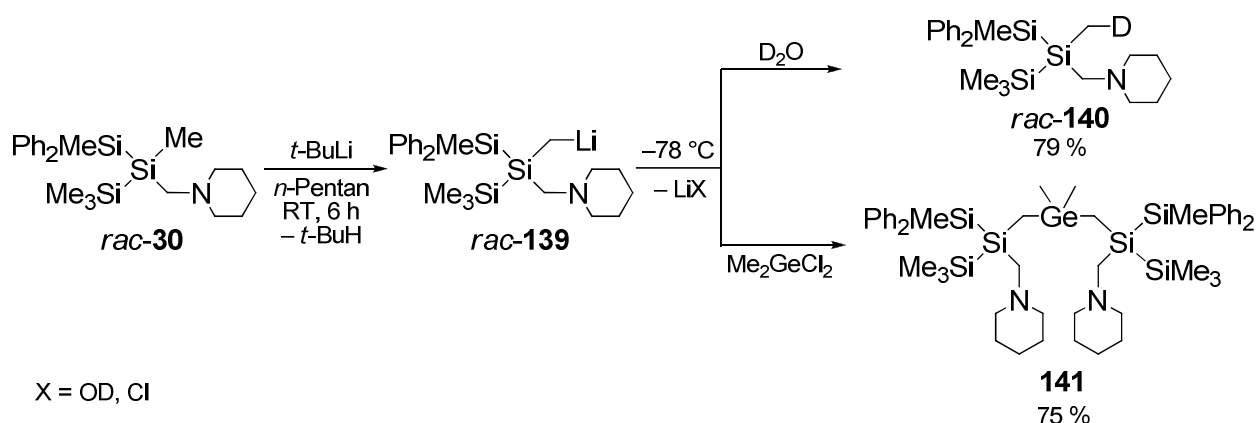
genen Siliciumzentrum funktionalisierten Stannans nachgewiesen werden. Nach Abtrennen von den Salzen gelang es (*R*)-**137** mit einer Gesamtausbeute von 95 % erstmals darzustellen und vollständig zu charakterisieren (vgl. Schema 4.37).



Schema 4.37 Synthese des α -funktionalisierten Silagermans (*R*)-**137**.

Für die absolute Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum des Stannans (*R*)-**137** wird in Anlehnung an die Ergebnisse des vorherigen Kapitels – ausgehend vom (*R*)-konfigurierten Edukt – (*R*)-Konfiguration angenommen.

Im weiteren Verlauf dieser Studien wurde anschließend das sterisch deutlich anspruchsvollere *rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-**30**) in zwei Ansätzen bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ in *n*-Pentan mit je einem Überschuss *t*-Buli versetzt und in identischer Weise für 6 h gerührt. Als Abfangreagenzien dienten hier Deuteriumoxid und Dichlordimethylgerman (vgl. Schema 4.38). Erneut gelang es jeweils durch NMR-Spektroskopie und GC/MS-Analyse ausschließlich eines der denkbaren Abfangprodukte nachzuweisen (bei diesem System sind durch die fünf Methylgruppen insgesamt drei reaktive Stellen vorhanden), wobei es sich auch hier um die an der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum selektiv funktionalisierten Systeme handelte.

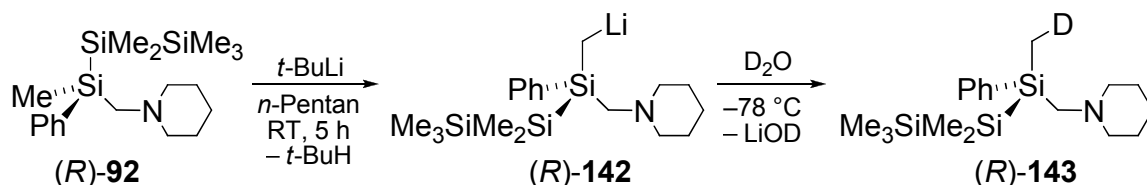


Schema 4.38 Synthese der beiden α -funktionalisierten Oligosilane *rac*-**140** und **141**.

Nach Aufarbeitung durch Abtrennen von den Salzen und Destillation konnte das deuterierte Trisilan *rac*-**140** in einer Gesamtausbeute von 79 % erstmals synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Aufarbeitung des germylverbrückten

Systems **141** gestaltete sich hingegen bedeutend schwieriger. Nach dem primären Abtrennen von den Salzen stand die sonst abschließend angewendete Methode der Destillation aufgrund der großen molekularen Masse der Verbindung nicht zur Frage. Jedoch gelang es auch weder in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, Hexan oder Cyclohexan, noch in deutlich polareren wie Et₂O, THF, *i*-PrOH oder CH₂Cl₂ **141** in Form eines (einkristallinen) Feststoffes zu isolieren. Überraschender Weise lieferte keines der verwendeten Lösungsmittel das Silagerman nach Lagerung bei –78 °C in fester Form. Erst durch den Einsatz von Aceton und Lagerung für 24 h bei –78 °C konnte ein stark zähflüssiger Rückstand nach abdekandieren des Solvens isoliert werden. Durch Wiederholen dieses Prozesses konnte **141** schließlich in einer Gesamtausbeute von 75 % erstmals isoliert und vollständig charakterisiert werden (wobei es nicht gelang alle Verunreinigungen vollständig abzutrennen).

Das letzte untersuchte System in dieser Reihe war das über Si–Si-Bindungsspaltung synthetisierte, enantiomerenreine (*R*)-1-2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan [(*R*)-**92**]. Hier standen nun insgesamt sechs Methylgruppen als potentielle Angriffspunkte für die Deprotonierungsreaktion mit *t*-BuLi zur Verfügung. Nach einer Reaktionszeit von 5 h (mit drei Äquivalenten *t*-BuLi in *n*-Pentan) und Abfangreaktion mit Trimethylchlorstannan wurde im NMR nur das unumgesetzte Eduktsystem beobachtet. Auch die Verwendung von Trimethylchlorsilan, Trimethylchlorgerman und *n*-Butylchlorid lieferte kein funktionalisiertes Produkt. Erst durch die Verwendung von Deuteriumoxid konnte in einem weiteren Ansatz erfolgreich das α -deuterierte Trisilan (*R*)-**143** im Rohprodukt identifiziert werden (Schema 4.39).



Schema 4.39 Synthese des α -deuterierten Trisilans (*R*)-**143**.

Erneut entsteht (*R*)-**143** als einziges Lithierungsprodukt dieser Reaktion, doch konnte mittels ¹H-NMR Spektroskopie ein Verhältnis zwischen Produkt und unumgesetzten Edukt von nur 0.35:1 ermittelt werden. Da die erste Vermutung für diese Beobachtung eine insgesamt zu kurze Reaktionsdauer war, wurde die Reaktion nochmals, doch diesmal mit einer Reaktionszeit von 7.5 h durchgeführt. Auch hier ergab sich wieder exakt die gleiche Zusammensetzung von 0.35:1 (Produkt:Edukt). Eine Trennung von Produkt und Edukt war aufgrund der ähnlichen Massen der beiden Systeme nicht möglich. Somit lassen sich für die Umsetzung von (*R*)-1-2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan mit *t*-BuLi zwei Dinge festhalten: zum einen scheint

es so, dass die entstehende lithiierte Spezies (*R*)-**142** nur eine geringe Reaktivität gegenüber Elektrophilen aufweist, da ausschließlich bei der Verwendung von D₂O das entsprechende Abfangprodukt nachgewiesen werden konnte. Zum anderen lässt sich auch durch die Erhöhung der Reaktionszeit die Produktausbeute nicht weiter verbessern, was auf eine eingeschränkte Reaktivität schließen lässt. Obgleich der Grund dafür nicht klar ist, so ist es denkbar, dass das nicht lithiierte Edukt mit der bereits lithiierten Spezies ein Aggregat bildet und dadurch für eine weitere Deprotonierung nicht mehr zur Verfügung steht. Gefestigt wird diese Annahme, da durch die Verwendung eines dreifachen Überschusses an *t*-BuLi für die Reaktion auf jeden Fall genügend Äquivalente der Lithiumbase für eine vollständige Deprotonierung vorhanden sein sollten. Solch ein Aggregat könnte auch als Erklärung für die geringe Reaktivität gegenüber Elektrophilen angeführt werden.

Fazit

Mit den erhaltenen Ergebnisse konnte erfolgreich gezeigt werden, dass durch die Behandlung enantiomerenreiner, (piperidinomethyl)substituierter Oligosilane mit *t*-BuLi die selektive α -Funktionalisierung zur Synthese enantiomerenreiner, siliciumchiraler Systeme präparativ genutzt werden kann. Die Reaktionen verlaufen überdies zum einen mit sehr guter Ausbeute, zum anderen werden ausschließlich in allen Fällen die Methylgruppen an den stereogenen Siliciumzentren regioselektiv ohne weitere Nebenreaktionen deprotoniert. Diese Reaktion bietet somit die Möglichkeit zur vielfältigen Funktionalisierung stereochemisch reiner Oligosilane ohne die Gefahr des Verlustes der Stereoinformation.

4.2.2.3 Strukturelle Untersuchungen α -lithierter, siliciumchiraler Oligosilane – Der (Piperidinomethyl)henkel als Schlüssel zur erfolgreichen Deprotonierung der Methylgruppen

Die direkte Deprotonierung rein alkylsubstituierter Oligosilane mit Lithiumorganen ist bislang nicht zu verwirklichen. Der in den eigenen Oligosilanen vorhandene (Piperidinomethyl)henkel scheint jedoch der Grund für die Ermöglichung dieser äußerst nützlichen Funktionalisierungen zu sein. Analog zu einfachen (aminomethyl)substituierten Silanen wird auch bei den Oligosilanen die erfolgreiche Lithiierung der Methylgruppen auf die „*side-arm complexation*“ zurückgeführt.

Zur genauen Studie dieser Annahme sowie für ein besseres Verständnis des gesamten Deprotonierungsprozesses der Oligosilane mit *t*-BuLi sollten die im letzten Kapitel synthetisierten, lithiierten Intermediate in einkristalliner Form isoliert und anschließend mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Dazu wurde je ein Äquivalent von

rac-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*)-**17**, *rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan *rac*-**30**, *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan *rac*-**92** bzw. *rac*-Methylphenyl(trimethylgermyl)(piperidinomethyl)silan *rac*-**93** mit 1.0 Äquivalenten *t*-BuLi in *n*-Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt und für 5 h bei RT gerührt (wichtige Anmerkung: Im Verlauf dieser Studien wurden alle Ansätze überdies auch mit der jeweiligen enantiomerenreinen Verbindung mit 2.0 Äquivalenten *t*-BuLi durchgeführt. *rac*-**30** wurde als einziges nur in racemischer Form mit *t*-BuLi versetzt. Die genaue Erklärung dieser veränderten Reaktionsbedingungen findet sich weiter unten im Text).

Anschließend wurden alle Ansätze zuerst bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, und wenn nötig bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur langsamen Kristallisation gelagert. Tab. 4.19 gibt zusammenfassend eine Übersicht über die jeweils nötigen Kristallisationsbedingungen sowie die erfolgreich mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten Systeme an. Dabei sind bereits die Ergebnisse der Untersuchungen an den enantiomerenreinen Verbindungen der Übersicht halber mit aufgenommen.

Tab. 4.19 Allgemeine Kristallisationsbedingungen der (Lithiomethyl)silane **134**, **138**, **139** und **142**; die angegebenen Reaktionsbedingungen gelten sowohl für die racemische als auch die enantiomerenreine Verbindung; „+“ kennzeichnet erfolgreiche Kristallisationen und anschließende Untersuchungen mittels Röntgenbeugung, „-“ die Systeme, bei denen keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle isoliert werden konnten.

(Lithiomethyl)silan	Lagertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Kristallisationsdauer	Racemat	Enantiomerenreine Verbindung
134	-78	24 h	+	+
138	-78	24 h	-	+
142	-78	> 4 Wochen	-	+
139	-30	24 h	+	Nicht untersucht

Als wichtigstes Ergebnis der Kristallisationsstudien soll an dieser Stelle vorweg festgehalten werden, dass alle kristallisierten (Lithiomethyl)silane in Form höher aggregierter Verbindungen vorliegen, wobei mit einer Ausnahme immer die Bildung tetramerer Grundkörper beobachtet wurde. Am Interessantesten jedoch ist die beobachtete Abhängigkeit der Molekülstruktur von der eingesetzten Menge *t*-BuLi sowie dem sterischen Anspruch der Substituenten. Im Folgenden soll nun systematisch auf die verschiedenen Molekülstrukturen im Kristall eingegangen werden.

1.) 1-(Lithiomethyl)-2,2,2-Trimethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**134**)

[*rac*-**134**]₄ kristallisierte aus *n*-Pentan im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*4₂/c. (vgl. Abb. 4.57 und Tab. 4.20 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Insgesamt vier Moleküle des α -lithiierten Disilans lagern sich zu einem Tetramer zusammen, dessen zentrales Strukturelement ein Li₄-

Tetraeder mit einer durchschnittlichen Seitenlänge (Li–Li-Abstand) von 2.72(8) Å ist. Je drei Lithiumatome bilden hierbei eines von insgesamt vier Li₃-Dreiecken, welche ihrerseits jeweils μ_3 -überdacht vom benachbarten α -Kohlenstoffatom sind. Dadurch besitzt jedes carbanionische Zentrum insgesamt drei Kontakte zu den Lithiumatomen. Wie für tetramere Strukturen bekannt, sind somit alle vorhandenen Li₃-Dreiecke durch carbanionische Kohlenstoffatome überdacht.^[158]

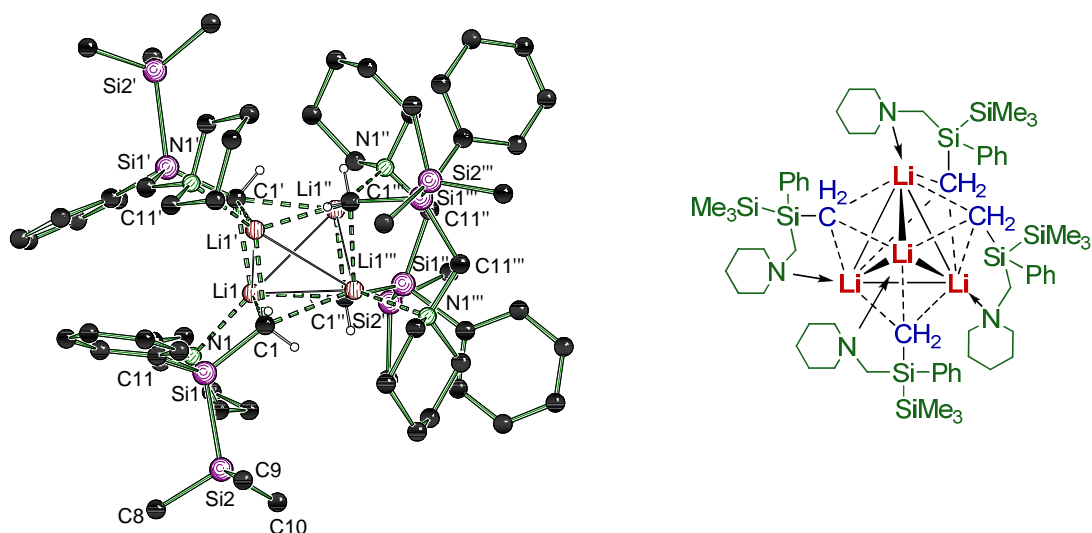


Abb. 4.57 Molekülstruktur von $[rac\text{-}134]_4$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde sowohl auf die Wasserstoffatome als auch auf einen Großteil des Nummerierungsschemas der Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si(1) 1.844(3), C(2)–Si(1) 1.898(3), C(1)–Li 2.249(5), C(1)–Li#1 2.301(5), C(1)–Li#2 2.416(5), C(11)–N(1) 1.479(4), C(11)–Si(1) 1.906(3), Li–N(1) 2.160(5), Li–C(1)#1 2.301(5), Li–C(1)#3 2.416(5), Li–Li#1 2.466(9), Li–Li#2 2.849(8), Li–Li#3 2.849(8), Li–Si(1) 3.103(5), Si(1)–Si(2) 2.3677(11), Si(1)–C(1)–Li 98.12(17), N(1)–Li–C(1) 97.8(2); verwendete Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1: $-x+1, -y+1, z$; #2: $y, -x+1, -z+2$; #3: $-y+1, x, -z+2$.

Sowohl der Si–Si-Abstand mit einem Wert von 2.3677(11) Å als auch die übrigen Atom-Atom-Abstände liegen im bekannten Bereich von Oligosilanen.^[8] Die Abstände zwischen den carbanionischen Kohlenstoffatomen und den Lithiumatomen sind mit Werten zwischen 2.249(5) Å und 2.416(5) Å vergleichbar zu anderen, tetrameren Alkyl-lithiumverbindungen wie bspw. $(t\text{-BuLi})_4$. Bei genauer Betrachtung der Si1–C-Abstände erkennt man, dass der kürzeste Kontakt zum lithiierten Kohlenstoffatom ausgebildet wird [C(1)–Si(1) 1.844(3) Å, C(11)–Si(1) 1.906(3) Å und C(2)–Si(1) 1.898(3) Å]. Unter Berücksichtigung der bereits im vorherigen Kapitel für das Benzylsilan (*R,S*)-**78**-Quinuklidin aufgezeigten Polarisierung der Si–C_{lithiiert}-Bindung ist dies leicht zu verstehen (α -Effekt).^[144]

Zusätzlich wurde unter dem Mikroskop neben der Hauptmenge noch eine zweite Kristallsorte im Gemisch beobachtet und durch Röntgenbeugung untersucht. Obwohl die Daten sehr schlecht waren, konnte dabei ebenfalls das am stereogenen Silicium-

zentrum α -lithiierte Disilan **134** identifiziert werden. Dennoch wies dieser Kristall einen entscheidenden Unterschied auf: zwar war die zweite Kristallsorte auch durch einen zentralen Li_4 -Tetraeder geprägt, doch waren zwei Moleküle des Disilans durch sterisch deutlich kleinere $t\text{-BuLi}$ -Moleküle unter Ausbildung des gemischten Aggregats $[(t\text{-BuLi})\cdot(R)\text{-134}]_2$ ausgetauscht. Dies ist nur durch das Vorhandensein eines geringen Überschusses $t\text{-BuLi}$ zu erklären, eines zur Deprotonierung der Methylgruppe, ein weiteres zur Bildung des gemischten Aggregats.

Um diese Beobachtung genauer zu studieren wurde – analog zur oben beschriebenen Synthese – $(R)\text{-17}$ mit 2.0 Äquivalenten $t\text{-BuLi}$ zur Reaktion gebracht und nach Lagerung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgreich in einkristalliner Form isoliert. Die Verwendung von zwei Äquivalenten $t\text{-BuLi}$ führte dazu, dass das zuvor als Mindermengen-Produkt identifizierte System mit eingebautem Lithiumalkyl ausschließlich vorgefunden wurde. Die hierbei erhaltenen Daten des Ansatzes mit dem enantiomerenreinen Disilan waren jedoch deutlich besser als die zuvor genannten unter Verwendung des Racemats und von ausreichend hoher Qualität für eine detaillierte Strukturdiskussion. Das gemischte Aggregat $[(t\text{-BuLi})\cdot(R)\text{-134}]_2$ stellt dabei eines der wenigen literaturbekannten, gemischten Aggregate einer Organolithiumverbindung mit $t\text{-BuLi}$,^[159] und das erste gemischte Aggregat eines α -lithiierten Silans mit $t\text{-BuLi}$ dar.

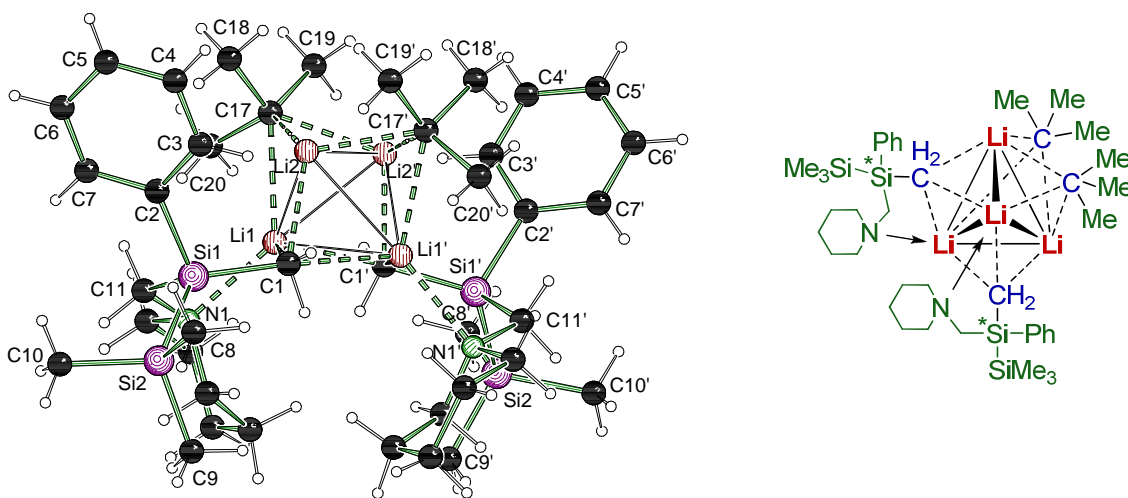


Abb. 4.58 Molekülstruktur von $[(t\text{-BuLi})\cdot(R)\text{-134}]_2$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome sowie einiger Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si(1) 1.835(3), C(2)–Si(1) 1.892(3), C(1)–Li(2) 2.213(7), C(1)–Li(1)#1 2.275(6), C(1)–Li(1) 2.299(6), C(11)–N(1) 1.477(4), C(11)–Si(1) 1.922(3), C(17)–Li(2) 2.290(8), C(17)–Li(2)#1 2.295(9), C(17)–Li(1) 2.471(8), Li(1)–N(1) 2.203(7), Li(1)–C(1)#1 2.275(6), Li(1)–Li(2) 2.512(8), Li(1)–Li(2)#1 2.668(8), Li(1)–Li(1)#1 2.760(11), Li(2)–C(17)#1 2.295(9), Li(2)–Li(2)#1 2.419(13), Li(2)–Li(1)#1 2.668(8), Si(1)–Si(2) 2.3331(15), Si(1)–C(1)–Li(1) 95.4(2), N(1)–C(11)–Si(1) 114.4(2); verwendete Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1: $-x+2, -y+1, z$; #2: $-x+y+1, -x+2, z-1/3$; #3: $-y+2, x-y+1, z+1/3$.

$[(t\text{-BuLi})\cdot(R)\text{-134}]_2$ kristallisierte aus n -Pentan im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_4$ (vgl. Abb. 4.58 und Tab. 4.20 für zusätzliche kristallographische

Tab. 4.20 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der α -lithiierten Disilane (*rac*-**134**)₄ und [*t*-BuLi·(*R*)-**134**]₂.

Verbindung	(<i>rac</i> - 134) ₄	[<i>t</i> -BuLi·(<i>R</i>)- 134] ₂
Empirische Formel	C ₆₄ H ₁₁₂ Si ₈ N ₄ Li ₄	C ₄₀ H ₇₄ Si ₄ N ₂ Li ₄
Formelmass [g·mol ⁻¹]	1190.07	723.15
Temperatur [K]		173
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem	tetragonal	hexagonal
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 4 ₂ /c (114)	<i>P</i> 6 ₄ (172)
<i>a</i> [Å]	15.7850(7)	20.001(5)
<i>b</i> [Å]	15.7850(7)	20.001(5)
<i>c</i> [Å]	19.0951(7)	10.796(6)
Zellvolumen [Å ³]	4757.9(5)	3740(2)
Z	2	3
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.032	1.337
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.153	0.211
<i>F</i> (000)	1632	1629
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.20	0.40 x 0.20 x 0.20
Messbereich θ [°]	1.67 – 24.99°	1.18 – 25.00
Index-Breite	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Gemessene Reflexe	21158	23395
Unabhängige Reflexe	4200 (<i>R</i> _{int} = 0.0443)	4390 (<i>R</i> _{int} = 0.0727)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	4200 / 0 / 239	4390 / 1 / 250
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.080	1.019
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0579, <i>wR</i> 2 = 0.1413	<i>R</i> 1 = 0.0571, <i>wR</i> 2 = 0.1560
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0683, <i>wR</i> 2 = 0.1523	<i>R</i> 1 = 0.0643, <i>wR</i> 2 = 0.1601
Absoluter Strukturparameter	-	-0.13(17)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.349 und -0.248	0.490 und -0.265

2.) (Lithiomethyl)phenyl(trimethylgermyl)(piperidinomethyl)silan (**138**)

Nach Lagerung bei -78 °C konnte erfolgreich eine einkristalline, lithiierte Spezies von *rac*-**138** isoliert werden (Tab. 4.19). Jedoch verhinderte eine bereits auf dem Objektträger des Mikroskops stattfindende Phasenumwandlung in einen amorphen Feststoff die anschließende röntgenographische Untersuchung. Aufgrund dessen wurde (*R*)-**138** analog zum homologen trimethylsilylsubstituierten Disilan mit 2.0 Äquivalenten *t*-BuLi für 5 h versetzt und bei -78 °C gelagert. Nach 24 h konnte so ein für eine Einkristall-röntgenstrukturanalyse geeigneter Feststoff erfolgreich isoliert werden.

$[\textit{t}\text{-BuLi}\cdot(\textit{R})\text{-138}]_2$ kristallisierte aus *n*-Pentan im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_4$ (vgl. Abb. 4.59 und Tab. 4.21 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Analog zur zuvor diskutierten Festkörperstruktur der Umsetzung von *(R)*-17 mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi ist auch hier die Struktur durch einen zentralen Li_4 -Tetraeder geprägt, wobei erneut ein gemischtes Aggregat aus zwei Molekülen des α -lithiierten Silagermans sowie zwei Molekülen *t*-BuLi gebildet wird. Mit einer durchschnittlichen Seitenlänge (Li–Li-Abstand) von 2.562(13) Å ist diese vergleichbar mit der des analogen Aggregats des Disilans $[\textit{t}\text{-BuLi}\cdot(\textit{R})\text{-134}]_2$ mit eingebautem *t*-BuLi [2.59(9) Å] und in Übereinstimmung kleiner als im Falle ohne eingebautem *t*-BuLi [2.72(8) Å] $[(\textit{rac}\text{-134})_4]$. Sowohl der Si–Ge-Abstand [2.3606(18) Å] als auch die übrigen Element-Element-Bindungsängen liegen im für Silagermane bekannten und oben bereits diskutierten Bereich (vgl. Kap. 4.1.2).^[121] Mit Werten von 2.291(10) Å (Li1–C1) bzw. 2.263(14) Å (Li2–C17) für die Abstände zwischen dem Lithium und dem carbanionischen Kohlenstoff des Silagermans bzw. dem carbanionischen Kohlenstoff des „Lithiumorganyls“ liegen diese erneut im für tetramere Organolithiumverbindungen bekannten Bereich^[158] und sind vergleichbar zu denen der zuvor diskutierten α -lithiierten Disilane. Nicht überraschend ist erneut der Si–C-Abstand zum lithiierten Kohlenstoff C1 am kleinsten [C(1)–Si 1.832(5), C(2)–Si 1.877(5) und C(11)–Si 1.910(5)]. $[\textit{t}\text{-BuLi}\cdot(\textit{R})\text{-138}]_2$ stellt überdies das erste gemischte Aggregat eines α -lithiierten Silagermans in der Literatur dar.

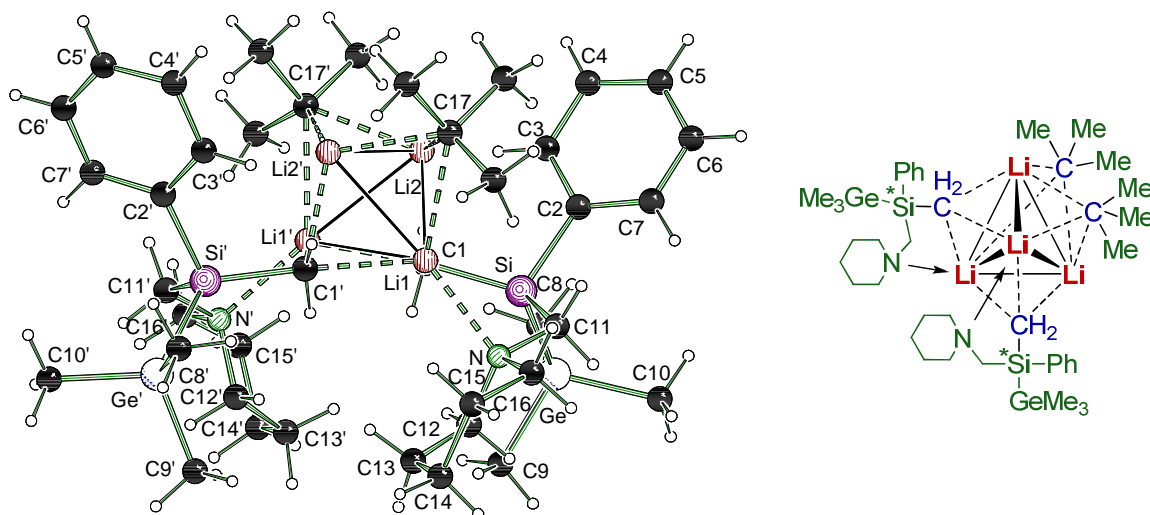
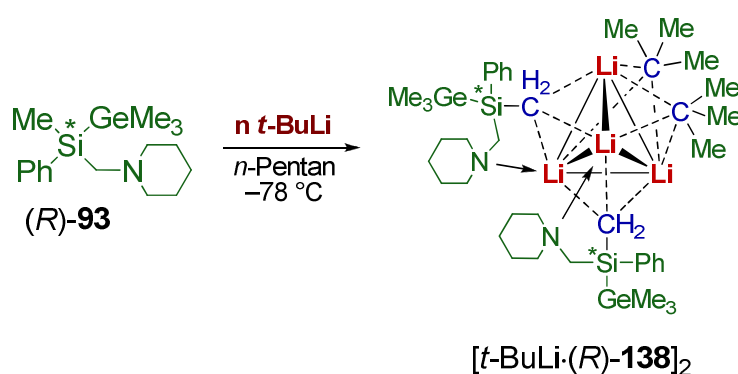


Abb. 4.59 Molekülstruktur von $[(\textit{t}\text{-BuLi})\cdot(\textit{R})\text{-138}]_2$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome sowie einiger Kohlenstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si 1.832(5), C(2)–Si 1.877(5), C(11)–Si 1.910(5), C(1)–Li(1) 2.291(10), C(1)–Li(1)#1 2.265(9), C(17)–Li(2) 2.263(14), C(17)–Li(2)#1 2.266(13) C(11)–N 1.485(6), Li(1)–N 2.189(9), Li(1)–Li(2) 2.505(12), Li(1)–Li(2)#1 2.651(12), Li(1)–Li(1)#1 2.747(16), Li(2)–Li(2)#1 2.388(19), Li(2)–Li(1)#1, 2.651(12), Si–Ge 2.3606(18), Si–C(1)–Li(1) 95.0(3), N–C(11)–Si 113.8(3); verwendete Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1: $-x+2, -y+1, z$.

Entgegen des Lithierungsansatzes von **17** mit *t*-BuLi konnte hier ausschließlich das gezeigte, gemischte Aggregat mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse identifiziert werden. Auch ein Ansatz unter Verwendung eines Äquivalentes *t*-BuLi lieferte ausschließlich [*t*-BuLi·(*R*)-**138**]₂ und nicht – wie für diese Menge Alkylolithiumreagenz erwartet – ein tetrameres α -lithiertes Silagerman ohne zusätzlich eingebautes *t*-BuLi. Dies deutete auf eine, aufgrund geringerer sterischer Überfrachtung hervorgerufene, größere Stabilität sowie deutlich bessere Kristallisationseigenschaften des gemischten Aggregates bei **138** hin. Schema 4.41 gibt die beschriebenen Ergebnisse zusammenfassend wieder.

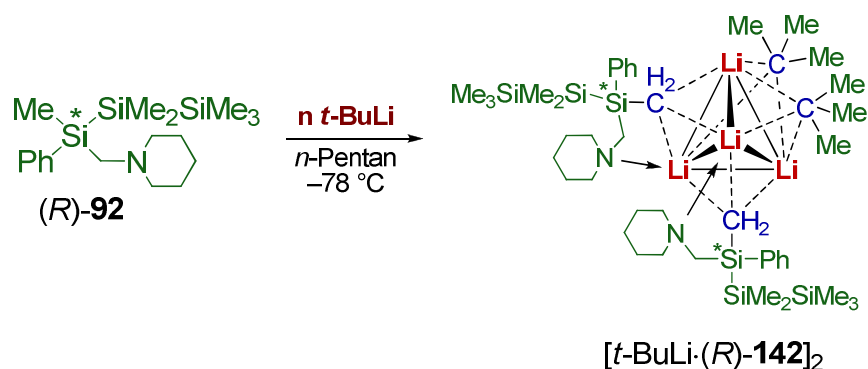


Schema 4.41 Selektive α -Lithierung des Silagermans (*R*)-**93**: Unabhängig der verwendeten Menge *t*-BuLi wird das gemischte Aggregat mit zwei eingebauten Molekülen des Lithiumalkyls gebildet [auf die Angabe der absoluten Konfiguration von (*R*)-**138** wurde zur besseren Übersicht verzichtet].

3.) 1-(Lithiomethyl)-2,2,3,3,3-pentamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (**142**)

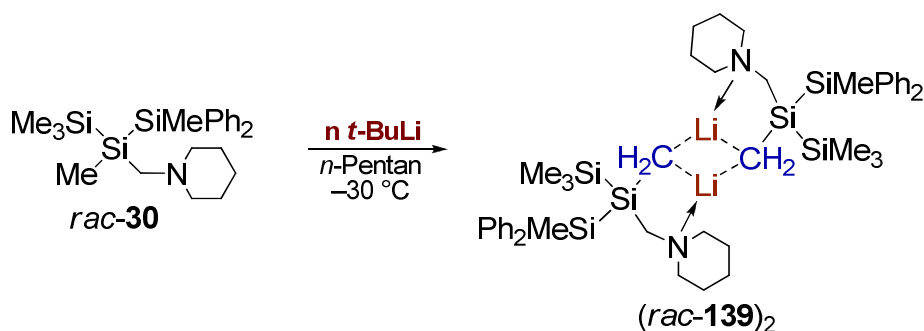
Die Synthese eines einkristallinen Feststoffes von **142** gelang sowohl unter Verwendung des Racemates als auch der enantiomerenreinen Verbindung. Doch konnten in beiden Fällen selbst nach mehrmaliger Umkristallisation nur Kristalle von minderer Qualität erhalten werden, so dass auf eine genaue Strukturdiskussion verzichtet und nur mit wenigen Worten auf das lithiierte Trisilan **142** eingegangen wird. In beiden Fällen kam es zur Ausbildung eines, zu den bereits beschriebenen Strukturen isostrukturellen, gemischten Aggregats mit zentralem Li₄-Tetraeder, wobei wieder zwei Moleküle des lithiierten Trisilans durch zwei Moleküle eingebautes *t*-BuLi ausgetauscht sind [vgl. Schema 4.42; die zweite mögliche Kristallsorte (tetrameres System ohne eingebautes *t*-BuLi) konnte nicht vermessen werden]. Im Unterschied zu den Kristallisationsansätzen des (*R*)-konfigurierten Disilans sowie des (*R*)-konfigurierten Silagermans war zu Beginn der Studien die absolute Konfiguration des Siliciumzentrums des Trisilans **92** nicht bekannt, da es bislang nicht gelang das enantiomerenreine Trisilan erfolgreich in einer für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse

geeigneten Form zu isolieren (vgl. Kap. 4.1.3). Durch Vermessen mehrerer Kristalle der lithiierten Verbindung konnte hier schließlich dem stereogenen Siliciumzentrum unter Verwendung des absoluten Strukturparameters (Flack-Parameter) (*R*)-Konfiguration zugeordnet werden. Dadurch ist im Rückschluss geklärt, dass auch die Synthese des Trisilans (*R*)-**92** durch Umsetzung des Disilans (*R*)-**1** mit elementarem Lithium und anschließender Abfangreaktion mit Pentamethylchlordisilan unter Retention der gesamten Reaktionssequenz verläuft.



Schema 4.42 Selektive α -Lithiierung des Trisilans (*R*)-**142** mit *t*-BuLi [auf die Angabe der absoluten Konfiguration von (*R*)-**92** wurde zur besseren Übersicht verzichtet].

4.) 2-(Lithiomethyl)-1,3,3,3-tetramethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan (**139**)



Schema 4.43 Synthese des dimeren, α -lithiierten Silans (*rac*-**139**)₂.

Sowohl unter Verwendung von zwei Äquivalenten als auch bei stöchiometrischem Einsatz an *t*-BuLi gelang es *rac*-(Lithiomethyl)-1,3,3,3-tetramethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan *rac*-**139** in einkristalliner Form zu isolieren. (*Rac*-**139**)₂ kristallisierte aus *n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem der in Raumgruppe *C2/c* (vgl. Abb. 4.60 und Tab. 4.21 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Entgegen den bereits beschriebenen Festkörperstrukturen der α -lithi-

ierten Oligosilane findet sich hier kein Tetramer als Grundkörper, sondern in beiden Ansätzen ausschließlich ein dimeres Strukturmotiv (Schema 4.43).

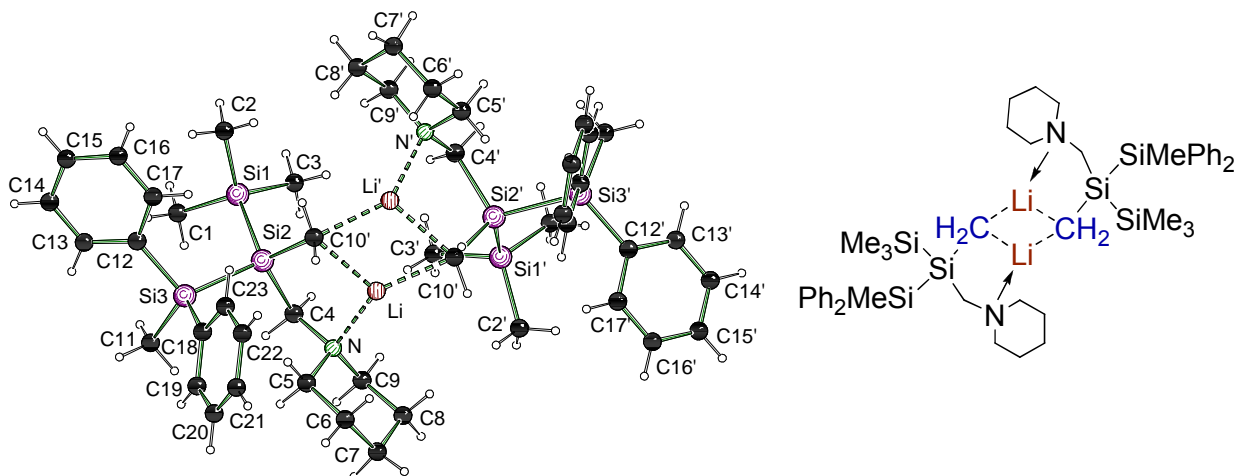


Abb. 4.60 Molekülstruktur von $(rac\text{-}139)_2$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(4)–N 1.482(3), C(4)–Si(2) 1.930(2), C(10)–Si(2) 1.836(2), C(10)–Li#1 2.142(4), C(10)–Li 2.175(4), Li–N 2.052(4), Li–C(10)#1 2.142(4), Li–Li#1 2.348(7), Li–Si(2) 3.004(4), Si(1)–Si(2) 2.3426(12), Si(2)–Si(3) 2.3601(12), N–C(4)–Si(2) 114.52(14), Si(2)–C(10)–Li 96.64(14), N–Li–C(10) 101.69(17), N–Li–Si(2) 66.36(11), C(10)–Li–Si(2) 37.37(8), C(4)–N–Li 98.63(16); verwendete Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 $-x, y, -z+1/2$; #2: $-x+1, y, -z+3/2$.

Das zentrale Strukturelement ist ein Li–C–Li–C-Vierling, der im Einklang mit bekannten Strukturen anderer Alkylolithiumverbindungen [z.B. MeLi-Addukte mit (–)-Spartein, eines seiner (+)-Surrogate sowie $(R,R)\text{-TMCDAl}$ ^[155a,160,161] eine leichte Deformation von der Planarität aufweist (Winkelsumme: 357.78 °). Der C–Li-Abstand ist mit Werten von 2.142(4) (C10–Li') bzw. 2.175(4) Å (C10–Li) deutlich kleiner als der aller bislang gezeigten α -lithiierten Oligosilane und bei genauer Betrachtung sogar im für Monomere bekannten Bereich (kleiner 2.20 Å).^[158]

Bedenkt man jedoch, dass die Verkürzung der Bindungslänge bei Deaggregation von Organolithiumverbindungen ein Ergebnis der vergrößerten Ladungsverteilung zwischen den jeweiligen Zentren ist, so lässt sich der Grund für diesen kurzen Abstand leicht verstehen. Die genannten dimeren Strukturen von MeLi zeichnen sich dadurch aus, dass das Lithiumatom insgesamt die Koordinationszahl vier aufweist: zwei Kontakte zu den Kohlenstoffatomen, zwei weitere zu den Stickstoffatomen des jeweils koordinierenden Diamins. Im α -lithiierten Trisilan $(rac\text{-}139)_2$ hingegen haben die Lithiumatome nur die Koordinationszahl von drei, da der (Piperidinomethyl)henkel nur eine Koordinationsstelle besitzt. Dies resultiert in einem größeren „kationischen“ Anteil auf den Lithiumatomen und in verstärkter elektrostatischer Wechselwirkung zu den carbanionischen Kohlenstoffen, was sich letztlich in den sehr kurzen Bindungslängen widerspiegelt. Ein analoges Verhalten konnte auch für die wenigen bislang bekannten dimeren Strukturen einfacher Lithiumorganyle mit nur dreifach koordiniertem Lithium beobachtet

werden.^[158] In Übereinstimmung mit allen bislang gezeigten Systemen ist auch hier der Si–C-Kontakt zum lithiierten Kohlenstoffatom der kürzere [C(4)–Si(2) 1.930(2) und C(10)–Si(2) 1.836(2)].

Tab. 4.21 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*-**139**)₂ und [(*t*-BuLi)·(*R*)-**138**]₂.

Verbindung	(<i>rac</i> - 139) ₂	[(<i>t</i> -BuLi)·(<i>R</i>)- 138] ₂
Empirische Formel	C ₄₆ H ₇₂ Si ₆ N ₂ Li ₂	C ₄₀ H ₇₄ Si ₂ Ge ₂ N ₂ Li ₄
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	835.47	812.16
Temperatur [K]	173	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	hexagonal
Raumgruppe (Nr.)	C2/c (15)	P6 ₄ (172)
<i>a</i> [Å]	21.736(11)	19.999(12)
<i>b</i> [Å]	23.800(12)	19.999(12)
<i>c</i> [Å]	13.070(7)	10.772(9)
β [°]	123.179(9)	90
Zellvolumen [Å ³]	5659(5)	3731(5)
Z	2	3
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	0.995	1.084
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.176	1.281
<i>F</i> (000)	1808	1296
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.40	0.40 x 0.20 x 0.20
Messbereich θ [°]	1.41 – 25.00	1.18 – 25.00
Index-Breite	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Gemessene Reflexe	30407	10124
Unabhängige Reflexe	4986 (<i>R</i> _{int} = 0.0325)	4227 (<i>R</i> _{int} = 0.0294)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	4986 / 0 / 289	4227 / 1 / 240
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.032	1.042
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0483, <i>wR</i> 2 = 0.1277	<i>R</i> 1 = 0.0595, <i>wR</i> 2 = 0.1469
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0593, <i>wR</i> 2 = 0.1373	<i>R</i> 1 = 0.0671, <i>wR</i> 2 = 0.1518
Absoluter Strukturparameter	-	-0.005(4)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.253 und -0.482	0.670 und -0.229

5.) Die Rolle des (Piperidinomethyl)substituenten

Ogleich mit wenigen Worten beschrieben, soll sich dennoch aufgrund seiner großen Bedeutung bei den gezeigten α -Lithierungen ein kleiner Unterpunkt dieses Kapitels explizit mit dem (Piperidinomethyl)henkel befassen. Alle mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten α -lithiierten Oligosilane weisen nämlich eine entscheidende Gemeinsamkeit auf: unabhängig vom letztlich vorliegenden Strukturmotiv koordiniert in allen Systemen der Stickstoff des (Piperidinomethyl)henkels an das nächstgelegene Lithium des jeweiligen Li_4 -Tetraeders, bzw. des Li–C–Li–C-

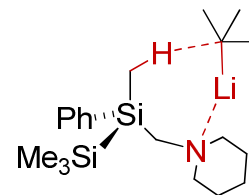


Abb. 4.61 Vorkoordination des Deprotonierungsreagenzes durch den (Piperidinomethyl)henkel des trimethylsilylsubstituierten Disilans 17.

Vierriings. Dies stabilisiert einerseits die jeweilige Struktur merklich und ist andererseits ausschlaggebend für die an sich nicht durchführbare selektive α -Lithierungen in den gezeigten Oligosilanen. Analog zu den Deprotonierungsreaktionen von Methylgruppen an achiralen Silanen ermöglicht auch hier das Vorhandensein des (Piperidinomethyl)henkels des Silans die Vorkoordination der Alkylolithiumbase (*t*-BuLi) (sog. „CIP-Effekt“, „Complex-Induced-Proximity-Effekt“;^[77] vgl. Abb. 4.61). Diese räumliche Annäherung der reaktiven Spezies führt so schließlich zur gewünschten Deprotonierung, die ohne das Vorhandensein des Aminohenkels unmöglich wäre.

4.2.2.4 Vergleich der unterschiedlichen Struktur motive

Beim Vergleich der untersuchten Strukturen zeigt sich, dass alle α -lithiierten Silane im Festkörper zur Bildung größerer Aggregate tendieren, wobei sich ein tetramerer Grundkörper als dominierend erwies (bei vier von fünf Systemen). Unter Verwendung eines Äquivalentes der Alkylolithiumbase (*t*-BuLi) konnte primär ein der Festkörperstruktur des *t*-BuLi analoges Strukturmotiv identifiziert werden, in dem sich insgesamt vier Moleküle eines α -lithiierten Silans unter Ausbildung eines zentralen Li_4 -Tetraeders zusammenlagern. Der Einsatz von zwei Äquivalenten *t*-BuLi führte hingegen bei drei der Verbindungen zur Ausbildung eines gemischten Aggregates. Dominiert wird auch dieses von einem zentralen Li_4 -Tetraeder unter Ersatz von zwei Molekülen des α -lithiierten Silans durch zwei sterisch deutlich kleinere Moleküle *t*-BuLi. Eine der untersuchten Verbindungen konnte unabhängig der verwendeten Menge *t*-BuLi nur in Form einer dimeren Verbindung mit leicht deformiertem, zentralem Li–C–Li–C-Ring isoliert werden. Die folgende Tab. 4.22 sowie Abb. 4.62 geben die beschriebenen Struktur motive zusammenfassend wieder:

Tab. 4.22 Zusammenfassender Überblick über die erhaltenen Molekülstrukturen im Kristall der α -lithiierten (Lithiomethyl)silane („eq. *t*-BuLi“ kennzeichnet die für die Ausbildung der jeweiligen Struktur notwendigen Äquivalente der Alkylolithiumbase).

Edukt	lithiiertes Produkt	eq. <i>t</i> -BuLi	Strukturmotiv	eingebautes <i>t</i> -BuLi
Disilan	(<i>rac</i> - 134) ₄	1	Li ₄ -Tetraeder	nein
Disilan	[<i>t</i> -BuLi·(<i>R</i>)- 134] ₂	2	Li ₄ -Tetraeder	ja
Silagerman	[<i>t</i> -BuLi·(<i>R</i>)- 138] ₂	2	Li ₄ -Tetraeder	ja
Trisilan	[<i>t</i> -BuLi·(<i>R</i>)- 142] ₂	2	Li ₄ -Tetraeder	ja
<i>rac</i> -Trisilan	(139) ₂	1	Dimer	nein

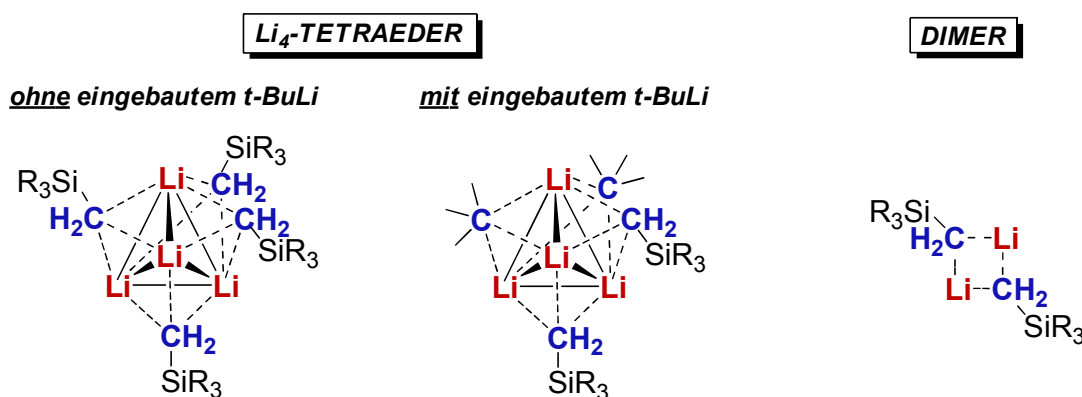


Abb. 4.62 Vereinfachte Darstellung des Li₄-Tetraeders (mit und ohne eingebautem *t*-BuLi) und des dimeren Strukturmotivs der α -lithiierten (Lithiomethyl)silane [die Koordination der (Piperidinomethyl)henkel wurde zur besseren Übersicht weggelassen].

Vergleicht man die fünf mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten α -lithiierten Silane so lässt sich unter Berücksichtigung des sterischen Anspruchs des jeweiligen Eduktsystems das vorgefundene Strukturmotiv verstehen. Das sterisch kleinste Disilan **134** konnte als einziges der untersuchten Systeme sowohl mit als auch ohne eingebautem *t*-BuLi isoliert werden. Dabei führt die Verwendung von einem Äquivalent zur Ausbildung der Struktur ohne eingebautem Lithiumorganyl. Bietet man der Verbindung jedoch zusätzliches *t*-BuLi an, so entsteht die sterisch günstigere Alternative, in welcher zwei Moleküle des anspruchsvollen (Lithiomethyl)disilans durch kleinere *t*-BuLi Einheiten ausgetauscht sind. Geht man über zum homologen Silagerman **138**, so ist nur noch die Ausbildung des gemischten Aggregates aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des Germaniums im Vergleich zum Silicium möglich. Selbiges trifft auch auf das lithiierte Trisilan **142** zu, in welchem formal eine der Methylgruppen des Disilans **134** durch eine SiMe₃-Einheit ausgetauscht wurde. Die Erhöhung des sterischen Anspruchs um das stereogene Siliciumzentrum durch die Einführung von zwei Phenylgruppen sowie den Austausch einer Phenyl- durch eine Trimethylsilylgruppe resultiert schließlich in der ausschließlichen Bildung einer dimeren Struktur im Trisilan **139**.

Somit kann abschließend als entscheidende Beobachtung festgehalten werden, dass der zunehmende sterische Anspruch in den untersuchten Oligosilanen zuerst zum Wechsel vom Tetramer zum gemischten Aggregat und schließlich zur Deaggregation unter Ausbildung einer dimeren Struktur führt (vgl. Abb. 4.63).

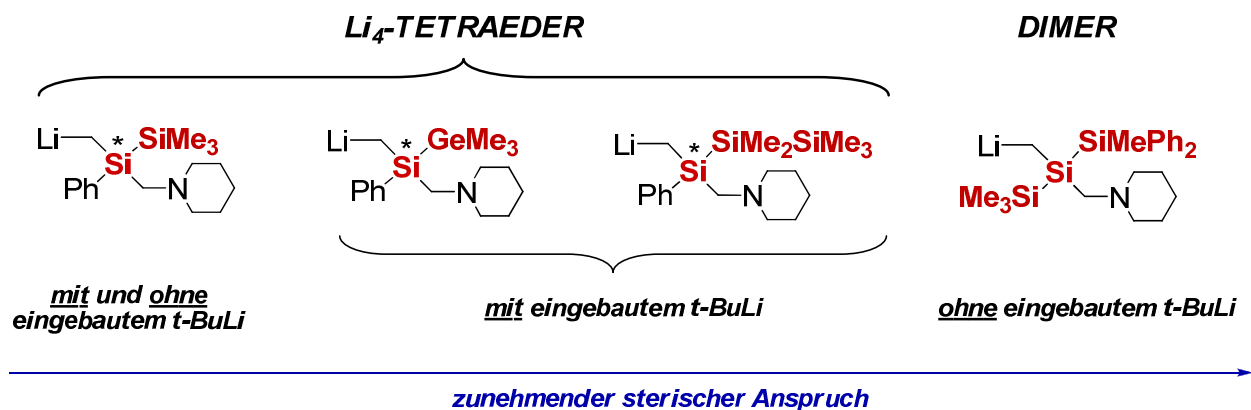


Abb. 4.63 Zusammenfassender Überblick über die Strukturformeln der α -lithiierten Silane.

4.2.2.5 Quantenchemische Studien zur Selektivität der Lithiierung im Disilan **17**

In allen durchgeführten Reaktionen wurde ausschließlich die Deprotonierung der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum beobachtet, obgleich die eben beschriebene Vorkoordination des *t*-BuLi auch eine Deprotonierung an anderer Stelle ermöglichen sollte. Folglich muss die Deprotonierung der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum gegenüber der Deprotonierung anderer Methylgruppen energetisch deutlich bevorzugt sein, da es ansonsten zumindest zu Produktgemischen kommen sollte (wie sie auch für viele Deprotonierungsreaktionen von einfachen Silanen beobachtet werden).^[148,149] Zum besseren Verständnis der energetischen Verhältnisse dieser Reaktionen wurden im Folgenden DFT-Studien [B3LYP/6-31+G(d)] bezüglich der Deprotonierung des Disilans **17** durchgeführt.^[127] Energieoptimiert wurde sowohl die experimentell beobachtete Deprotonierung an der Methylgruppe des stereogenen Siliciums (SiMe-ED, SiMe-TS) als auch die nicht vorgefundene Deprotonierung an der SiMe₃-Einheit (SiMe₃-ED, SiMe₃-TS) [die absolute Konfiguration des Siliciums – (*R*) – hat für die Ergebnisse dieser quantenchemischen Studien keine weitere Bedeutung]. Aufgrund der immensen Größe des tetrameren Systems wurde für die quantenchemischen Studien ein kleineres, monomeres Modellsystem basierend auf den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse mit Hilfe von *Chem3D Ultra* konstruiert (vgl. Abb. 4.64). Dabei wurde eine Vorkoordination von *t*-BuLi durch den (Piperidinomethyl)henkel gemäß des *CIP*-Effekts angenommen und die dritte Koordinationsstelle des Lithiums

durch Dimethylether abgesättigt. Eine vierfache Koordination des Lithiumatoms kann aufgrund der sterischen Überfrachtung des Modellsystems ausgeschlossen werden. Frequenzrechnungen auf demselben theoretischen Niveau lieferten nur für die beiden beteiligten Übergangszustände imaginäre Frequenzen entlang der Reaktionskoordinate.

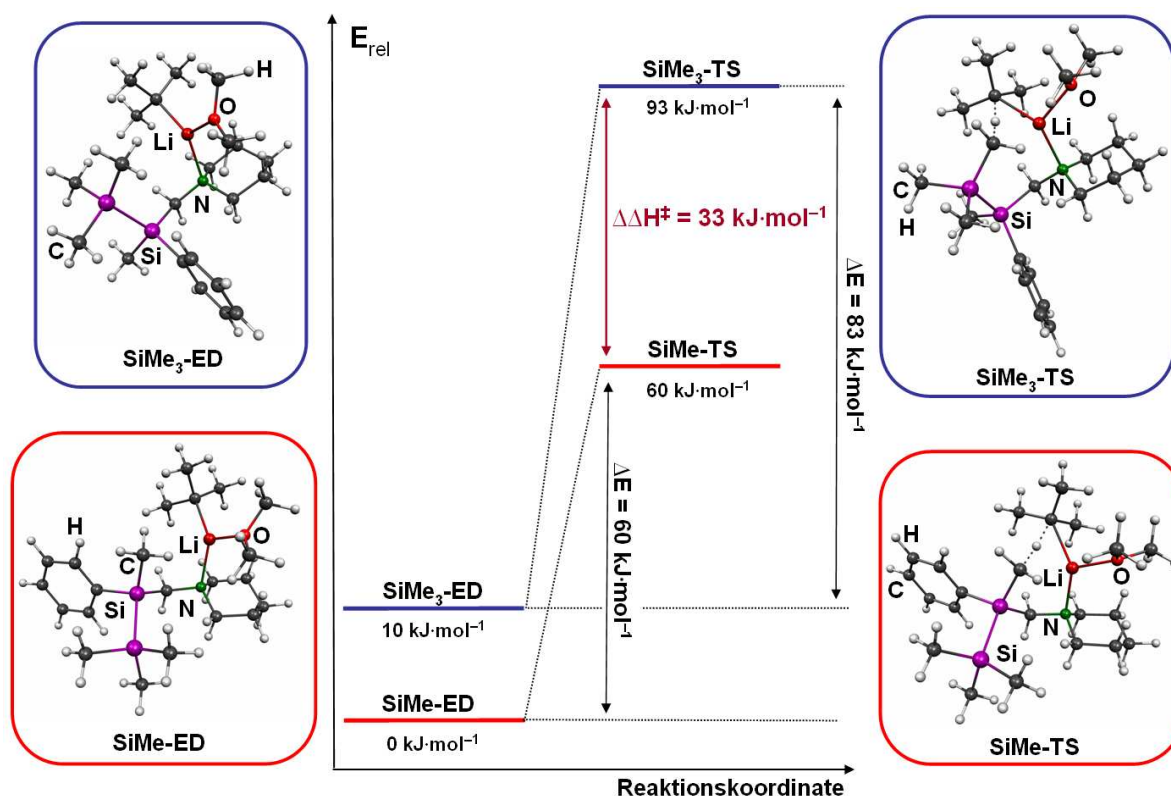


Abb. 4.64 Deprotonierung der Methylgruppe am stereogenen Siliciumatom (SiMe-ED/SiMe-TS, rot) sowie die experimentell nicht beobachtete Deprotonierung einer Methylgruppe der SiMe₃-Einheit (SiMe₃-ED/SiMe₃-TS, blau), *Molekel-Darstellung*^[128].

Alle erhaltenen Ergebnisse bestätigen die deutliche Bevorzugung der im Experiment vorgefundenen Reaktion. Einerseits liegt das Eduktsystem der Deprotonierung an der SiMe-Einheit (SiMe-ED) um 10 kJ·mol⁻¹ unter dem alternativen Edukt (SiMe₃-ED), andererseits ist die Aktivierungsbarriere bei ersterem (SiMe-TS) mit nur 60 kJ·mol⁻¹ deutlich geringer als die der alternativen Deprotonierung der SiMe₃-Einheit (SiMe₃-TS, $\Delta E = 83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die erforderlichen 60 kJ·mol⁻¹ der Deprotonierung sind einfach bei Raumtemperatur durch thermische Energie aufzubringen. Diese Befunde lassen sich damit verstehen, dass im Eduktsystem SiMe-ED die sterisch anspruchsvolle SiMe₃-Einheit dem ebenfalls sterisch anspruchsvollen *t*-BuLi ausweichen kann. Dieser Effekt verstärkt sich im Übergangszustand aufgrund der dort hinzukommenden Annäherung der reaktiven Gruppen, was zeitgleich auch die energetische Differenz noch weiter erhöht. Zusätzlich dürfte der ansteigende energetische Unterschied zwischen den Übergangszuständen der beiden Modellsysteme auf den im Falle von SiMe₃-TS

ungünstigeren achtgliedrigen Übergangszustand zurückzuführen sein (SiMe-TS: siebengliedrig). Der Gesamtenergieunterschied $\Delta\Delta H^\ddagger$ der beiden möglichen Reaktionspfade beträgt dadurch $33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und untermauert somit die experimentell vorgefundene, ausschließliche Deprotonierung der Methylgruppe am stereogenen Siliciumzentrum. Tab. 4.23 gibt abschließend die absoluten Energien der berechneten Modellverbindungen wieder.

Tab. 4.23 Absolute Energien der berechneten Modellsysteme SiMe-ED, SiMe-TS, SiMe₃-ED und SiMe₃-TS [B3LYP/6-31+G(d)].

Verbindung	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
SiMe-ED	-1581.402802	-1580.781340
SiMe-TS	-1581.375924	-1580.758350
SiMe₃-ED	-1581.399235	-1580.777523
SiMe₃-TS	-1581.367763	-1580.749377

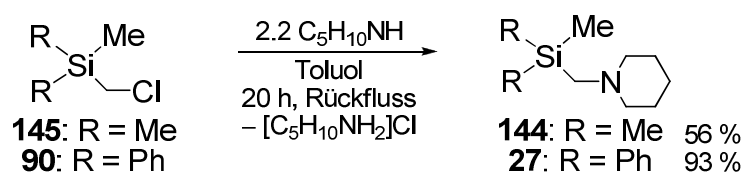
4.2.3 α -Lithiierung von Silanen zur Synthese von Eduktsystemen der Peterson-Olefinierung

Das folgende Kapitel stellt thematisch einen Übergang zwischen dem eben geschilderten, zweiten großen Teilbereich dieser Dissertation – der selektiven α -Lithiierung von Silanen als Werkzeug zu deren Funktionalisierung – und dem im Anschluss folgenden, dritten Abschnitt (Kap. 4.3) dar. Dabei ist die hier verwendete synthetische Methode dem zweiten Teilabschnitt zuzuordnen, wohingegen deren Ergebnisse und Produkte im direkten Zusammenhang mit dem Thema von Kap. 4.3 stehen.

Ohne im Detail Motivation und Resultate (im speziellen von Kap. 4.3) vorweg zu nehmen, lässt sich kurz formulieren, dass sich dieser Abschnitt mit der Erschließung einer Syntheseroute zu Verbindungen mit zentralem Si–O–Metall Fragment beschäftigte (wie später gezeigt wird, handelt es sich hierbei explizit um Metallsilanolate). Die Grundidee zu deren Darstellung bestand darin, geeignete (amino-methyl)substituierte Silane mittels selektiver α -Lithiierung in die entsprechenden lithiierten Systeme, und diese anschließend durch Abfangreaktion mit Paraformaldehyd in β -Hydroxysilane zu überführen. Diese sollten dann mittels Säuren- oder Basenkatalyse (in Gegenwart von Metallen) zu den gewünschten Metall-haltigen Systemen umgesetzt werden.

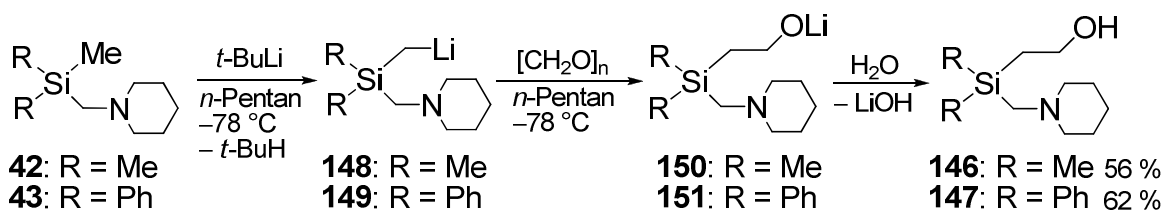
4.2.3.1 Studien zur Peterson-Olefinierung von nicht aktivierten 2-[(Piperidinomethyl)silyl]ethanolen

Als zentrale Ausgangsverbindungen dienten die bekannten, (piperidinomethyl)-substituierten Silane **144** und **27**. Ihre Synthese erfolgte über die im eigenen Arbeitskreis etablierte Substitutionsreaktion in den (Chlormethyl)silanen **145** und **90** mit einem Überschuss an Piperidin in Toluol unter Rückfluss.^[149] Dadurch konnten die Aminierungsprodukte nach destillativer Reinigung in einer Ausbeute von 56 % (**144**) beziehungsweise 93 % (**27**) erhalten werden (vgl. Schema 4.44).



Schema 4.44 Synthese der (piperidinomethyl)substituierten Silane **144** und **27**.

Im Folgenden wurden die (Piperidinomethyl)silane **144** und **27** durch selektive α -Lithierung ihrer Methylgruppen mit *t*-BuLi weiterfunktionalisiert. Dazu wurde jeweils das Silan in wenig *n*-Pentan bei -78°C vorgelegt, mit 1.2 Äquivalenten des Lithiumorganyls versetzt und für 6 h bei RT gerührt. Nach anschließender Abfangreaktion der α -lithierten Systeme mit Paraformaldehyd und Aufarbeitung der Rohprodukte durch einen „Ehertrennungsgang“^[120] konnten die beiden (Piperidinomethyl)silylethan-2-ole **146** und **147** in Ausbeuten von 56 % bzw. 62 % erfolgreich isoliert werden (vgl. Schema 4.7).



Schema 4.45 Synthese der (Piperidinomethyl)silylethan-2-ole **146** und **147**.

Eine zuweilen berichtete, direkte Peterson-Olefinierung der intermediären Zwischenstufen **150** und **151**^[84] nach dem Versetzen der Reaktionsmischung mit Paraformaldehyd konnte in keinem der beiden Fälle nachgewiesen werden. In der Regel eignen sich für diese Reaktion Silane mit Anion-stabilisierenden Gruppen wie Phenyl-, Methylthio- und Diphenylphosphino-Funktionen in α -Stellung zum metallierten Kohlenstoffatom (eine genauere Betrachtung bzgl. der direkten Peterson-Olefinierung folgt in Kap. 4.2.3.4). In der Literatur wird hingegen die Anwesenheit von Alkyl-, Wasserstoff-, oder anderen elektronenschiebenden Gruppen in α -Position zum carb-

anionischen Kohlenstoff dafür verantwortlich gemacht, dass β -Silylalkohole isoliert werden können.^[162,163]

4.2.3.1.1 Untersuchungen zur katalytischen Peterson-Olefinierung durch Metallsalzzugabe

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Peterson-Olefinierung sowohl unter alkalischen als auch sauren Bedingungen katalysiert wird.^[84-88] Darauf basierend und zugleich im Einklang mit dem eigentlichen Syntheseziel wurde daher der Versuch unternommen, die [(Piperidinomethyl)silyl]ethan-2-ole **146** und **147** durch Behandlung mit schwach Lewis-sauren Übergangsmetallsalzen des Typs MX_2 (ZnBr_2 , ZnCl_2 , MnBr_2 , $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) direkt in die gewünschten Metallasilanolate mit zentraler Si–O–Metall-Einheit zu überführen und somit eine eventuell vorhandene, katalytische Wirkung der Metallsalze für die β -Eliminierungsreaktion auszunutzen.

Dazu wurde zu Lösungen der [(Piperidinomethyl)silyl]ethan-2-ole **146** und **147** in nicht vorgetrocknetem Aceton jeweils ein Äquivalent des entsprechenden Metallsalzes MX_2 gegeben und die Lösungen im Anschluss zur langsamen Kristallisation bei RT ohne Schutzgasatmosphäre gelagert. Nach 24 h konnte sowohl im Fall von **147** (mit MnBr_2) als auch von **146** (mit $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) jeweils ein für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneter Feststoff isoliert werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die (piperidinomethyl)substituierten β -Hydroxysilane **146** und **147** bei der Einwirkung der Metallsalze keine katalytisch induzierte β -Eliminierungsreaktion eingehen. Vielmehr gelang es in beiden Fällen bislang unbekanntes, am Stickstoff des (Piperidinomethyl)substituenten protonierte β -Hydroxysilane zu synthetisieren (vgl. Abb. 4.65 und Abb. 4.66): **147** in Form seines Hydrobromides, **146** in Form seines noch ungewöhnlicheren CoCl_4^{2-} -Salzes. Somit muss hier erneut – vergleichbar zu den bereits weiter oben in Kap. 4.1.1 beschriebenen Disilanen (*R*)-**1**·HBr und (*R*)-**17**·HI – unter den Reaktionsbedingungen in Gegenwart von Wasser einerseits Bromwasserstoff und andererseits eine acide Cobalt-spezies aus den Metallsalzen entstanden sein. Betrachtet man die geschilderten Syntheserouten sowie die entstandenen Produkte genau, so stellt man insbesondere beim Cobaltsalz leicht fest, dass die Stöchiometrie der eingesetzten Reaktanden nicht eindeutig ist (da bspw. zwei Moleküle des protonierten β -Hydroxysilans auf ein Molekül CoCl_4^{2-} kommen und auch bspw. CoCl_2 das ursprüngliche Edukt darstellte). Auf eine genaue Bestimmung dieser Sachlage sowie aller entstandenen Produkte wurde jedoch im Laufe dieser Studien verzichtet.

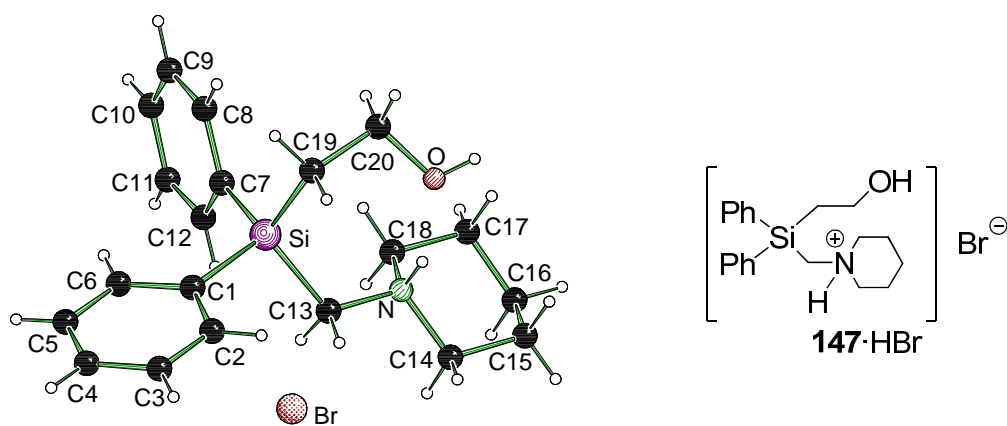


Abb. 4.65 Molekülstruktur von **147·HBr** im Kristall (*Schakal-Darstellung*^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si 1.895(7), C(7)–Si 1.870(8), C(19)–Si 1.886(8), C(19)–C(20) 1.501(10), C(20)–O 1.434(10), C(13)–Si 1.900(7), C(13)–N 1.525(8), N–C(13)–Si 118.8(5), C(20)–C(19)–Si 120.2(6), O–C(20)–C(19) 106.8(7), C(19)–Si–C(13) 113.3(3).

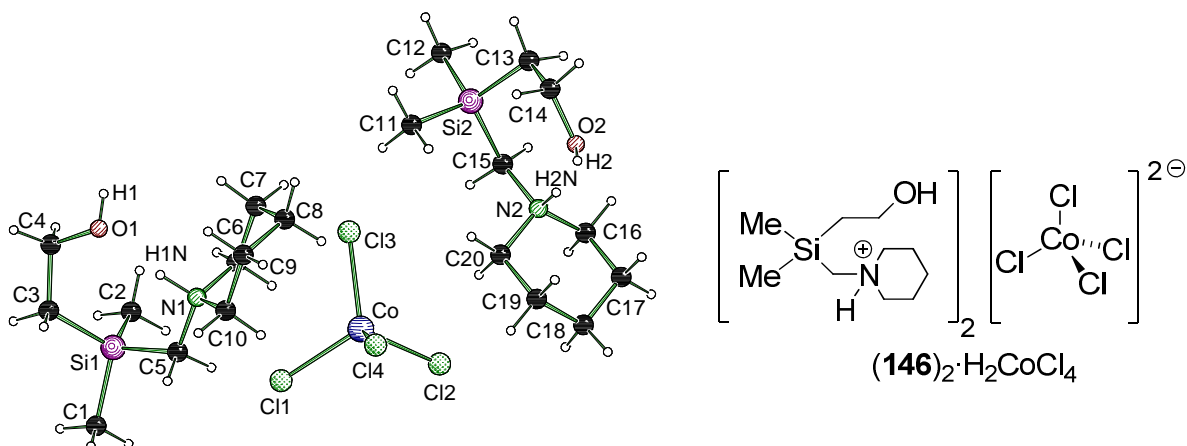


Abb. 4.66 Molekülstruktur von **(146)₂·H₂CoCl₄** im Kristall (*Schakal-Darstellung*^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme der Wasserstoffe an den Stickstoffatomen – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si(1) 1.865(4), C(5)–Si(1) 1.905(4), C(3)–Si(1) 1.872(4), C(3)–C(4) 1.517(5), C(4)–O(1) 1.427(5), C(5)–N(1) 1.503(4), Cl(1)–Co 2.291(3), N(1)–C(5)–Si(1) 118.6(2), C(4)–C(3)–Si(1) 117.3(2), C(14)–C(13)–Si(2) 116.1(2), C(3)–Si(1)–C(5) 111.48(15), O(1)–C(4)–C(3) 108.8(3), Cl(3)–Co–Cl(4) 109.63(10).

147·HBr kristallisierte aus Aceton im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 (vgl. Abb. 4.65 und Tab. 4.24 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung), **(146)₂·H₂CoCl₄** aus Aceton im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*₂₁₂₁₂₁ (vgl. Abb. 4.66 und Tab. 4.24 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Entsprechend des zweifach negativ geladenen CoCl₄²⁻ bilden zwei protonierte β-Hydroxysilane die Gegenionen in **(146)₂·H₂CoCl₄**, während **147·HBr** ein 1:1-Salz bildet. Beim Vergleich der Bindungswinkel beider Systeme fällt auf, dass der Winkel C(4)–C(3)–Si(1) bzw. C(14)–C(13)–Si(2) von **(146)₂·H₂CoCl₄** mit 117.3(2)° bzw. 116.1(2)° etwas kleiner ist als der entsprechende Winkel C(20)–C(19)–Si in **147·HBr** von 120.2(6)°. Die N–C–Si-Winkel liegen

dagegen mit Werten zwischen 118.6° und 118.8° in be iden Verbindungen annähernd im gleichen Bereich. Infolge dessen ist die Hydroxy-Gruppe in $(\mathbf{146})_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$ etwas stärker in Richtung des positiv geladenen Stickstoffatoms des (Piperidinomethyl)-henkels gedreht. Die Bindungslängen stimmen in beiden Verbindungen im Wesentlichen überein und liegen im üblichen Bereich.^[61] In beiden Verbindungen finden sich deutlich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen und den Wasserstoffen an den Stickstoffatomen. Mit Bindungsabständen von 1.849 \AA (O–H0, $\mathbf{147} \cdot \text{HBr}$) und 1.787 bzw. 1.849 \AA [O1–H1n bzw. O2–H2n, $(\mathbf{146})_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$] sowie Bindungswinkeln von 155.34° (O–H0–N, $\mathbf{147} \cdot \text{HBr}$) und 163.43 bzw. 163.99° [O1–H1n–N1 bzw. O2–H2n–N2, $(\mathbf{146})_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$] sind diese in beiden Molekülen vergleichbar und liegen im für Wasserstoffbrückenbindungen üblichen Bereich.^[117]

Festzuhalten bleibt schließlich, dass offensichtlich beide untersuchten β -Silylalkohole unter den gewählten Bedingungen gegenüber einer Eliminierung von Ethen stabil sind. Darüber hinaus stellt die geschilderte Methode ein weiteres Beispiel (zusammen mit den in Kap. 4.1.1 beschriebenen) für die *in-situ*-Erzeugung von H^+ -Ionen zur schonenden Protonierung von (aminomethyl)substituierten Systemen und unter Vermeidung konzentrierter Säuren dar.

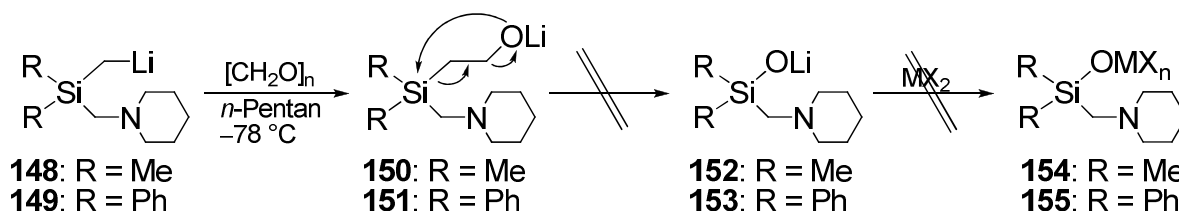
Tab. 4.24 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $(\mathbf{146})_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$ und $\mathbf{147} \cdot \text{HBr}$.

Verbindung	$\mathbf{147} \cdot \text{HBr}$	$(\mathbf{146})_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$
Empirische Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{SiNOBr}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Co}$
Formelmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	352.37	302.76
Temperatur [K]		173(2)
Wellenlänge [\AA]		0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	$P-1$ (2)	$P2_12_12_1$ (19)
a [\AA]	8.639(4)	10.276(17)
b [\AA]	9.946(4)	10.276(14)
c [\AA]	13.313(6)	29.94(6)
α [$^\circ$]	104.117(10)	90
β [$^\circ$]	107.335(7)	90
γ [$^\circ$]	92.662(8)	90
Zellvolumen [\AA^3]	1050.1(8)	3161(9)
Z	2	8
Berechnete Dichte ρ [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$]	1.285	1.272
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.021	0.975
$F(000)$	424	1284
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.30 x 0.20	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich θ [$^\circ$]	2.13 – 25.00	1.36 – 26.00
Index-Breite	$-10 \leq h \leq 10$	$-12 \leq h \leq 12$

	$-11 \leq k \leq 11$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-15 \leq l \leq 15$	$-36 \leq l \leq 36$
Gemessene Reflexe	13411	59423
Unabhängige Reflexe	3690 ($R_{\text{int}} = 0.0640$)	6226 [$R_{\text{int}} = 0.0600$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Restraints / Parameter	3690 / 0 / 221	6226 / 0 / 300
Goodness-of-fit on F^2	1.036	1.042
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0819$, $wR2 = 0.2051$	$R1 = 0.0354$, $wR2 = 0.0899$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1003$, $wR2 = 0.2193$	$R1 = 0.0384$, $wR2 = 0.0922$
Absoluter Strukturparameter	-	0.024(15)
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.547 und -0.480	0.304 und -0.255

4.2.3.1.2 Untersuchungen zur Basenkatalyse und der Thermolyse

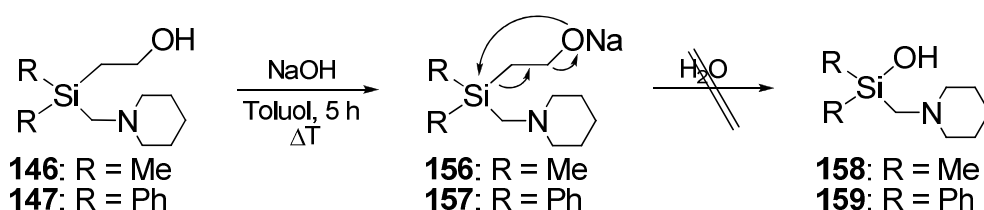
Aufgrund fehlender Anion-stabilisierender Gruppen in α -Stellung zum metallierten Kohlenstoff gelang es bei der Synthese der β -Hydroxysilane nicht, nach versetzten der α -lithiierten Systeme **148** und **149** mit Paraformaldehyd eine direkte Eliminierung von Ethen herbeizuführen (vgl. Schema 4.46). Aufgrund dessen konnte auch die Synthese der gewünschten Verbindungen mit zentraler Si–O–Metall-Einheit (**154** und **155**) durch *in-situ* Umsatz der intermediären Lithiosilanolate mit MX_2 -Salzen auf diesem Weg nicht verwirklicht werden.



Schema 4.46 Reaktion der α -lithiierten Silane **148** und **149** mit Paraformaldehyd.

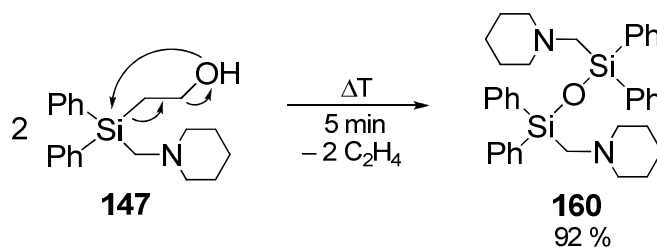
Dennoch stellte sich die Frage, ob es möglich ist, die β -Eliminierung in den Silylethanolan **146** und **147** durch Einsatz von konzentrierter Natronlauge unter den Bedingungen eines stark alkalischen, wässrigen Milieus zu initiieren. Mehrere Gruppen berichteten in der Literatur davon, dass bei ionischen Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff- und Metallion, wie sie bspw. bei den Na^+ - und K^+ -Silylalkoxiden vorliegen, die Alkenbildung i.d.R. spontan erfolgt. Hingegen lässt sich bei einer stärker „kovalenten“ Natur der Bindung, welche von Ionen wie Li^+ , Mg^{2+} oder Al^{3+} hervorgerufen wird, das entsprechende Silylethan-2-ol isolieren.^[87,164] Diese Reaktivitätsabstufung ist auf die effektive Elektronendichte am Sauerstoff zurückzuführen,^[84] welche bei einem stark ionischen Anteil der Sauerstoff-Metall-Bindung höher ist und folglich die Affinität zum Siliciumzentrum steigert. Zur Studie

dieser allgemeinen Beobachtungen an den hier verwendeten Systemen wurden Lösungen der β -Hydroxysilane **146** und **147** in Toluol mit äquimolaren Mengen an 10N NaOH für 5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend mittels NMR-Spektroskopie hinsichtlich einer Eliminierung untersucht. In den zugehörigen NMR-Spektren zeigte sich jedoch keine Veränderung der Resonanzsignale bzw. das „verschwinden“ der Signale der Ethenbrücke. Möglicherweise fand also eine Deprotonierung statt, doch gab es keinen Hinweis auf eine β -Eliminierung unter Bildung der entsprechenden Silanole **158** und **159** oder eines nachfolgend gebildeten Kondensationsproduktes (vgl. Schema 4.47). Somit führt auch die Behandlung mit konzentrierter Base in den untersuchten Verbindungen nicht zu den gewünschten Silanolat-Strukturen.



Schema 4.47 Reaktion der β -Hydroxysilane **146** und **147** mit Natronlauge.

Schließlich verblieb die Frage, ob es durch eine Thermolyse möglich ist, die β -Eliminierung in den beiden Silylethanol **146** und **147** zu erzwingen. Interessanterweise gelang es durch starkes Erhitzen (ca. 300 °C) unter Argonatmosphäre für ca. 5 min im [Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]ethan-2-ol **147** die β -Eliminierung zu initiieren. Dabei wurde unter diesen Bedingungen nicht die Bildung des entsprechenden Silanols, sondern direkt die quantitative Umsetzung von **147** zum Kondensationsprodukt, dem Disiloxan **160**, mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen und *CHN*-Analyse bestätigt (vgl. Schema 4.48).



Schema 4.48 Thermisch induzierte Peterson-Eliminierung im β -Hydroxysilan **147**.

Untersuchungen unter analogen Reaktionsbedingungen führten bei dem (Dimethyl)silylethan-2-ol **146** nicht zum Erfolg. Selbst nach längerem, starkem Erhitzen für 15 min lieferten die NMR-Spektren keine Hinweise auf die gewünschte Eliminierung des Olefins. Die Arbeitsgruppen um *Brook* und *Hudrlík* lieferten Hinweise, dass Phenyl-Gruppen am Silicium die Ausbildung einer während der Eliminierung gebildeten, penta-kordinierten Zwischenstufe (Oxasiletanid) begünstigen.^[165,166] Diese Hypothese wurde

von *Kawashima* und *Okazaki* durch ihre erstmalige Isolierung eines Intermediates der Peterson-Olefinierung mit zwei aromatischen Substituenten am Silicium weiterhin untermauert (vgl. Kap. 2.6).^[90,91,92] Man kann daher vermuten, dass die thermische Umsetzung von **147** über das Oxasiletanid-Intermediat **161** verläuft, welches durch die Anwesenheit der ans Silicium gebundenen Phenyl-Substituenten stabilisiert wird (vgl. Abb. 4.67). Dieser Effekt sollte insgesamt zu einer Beschleunigung der im Experiment beobachteten Eliminierungsreaktion führen, bevor sich die Kondensation des so entstandenen (Piperidinomethyl)silanols anschließt. Die Methylgruppen in **146** sind hingegen offenbar nicht in der Lage die Ausbildung einer penta-kooordinierten Zwischenstufe und somit den Ausgangspunkt einer nachfolgenden Eliminierung von Ethen zu begünstigen.

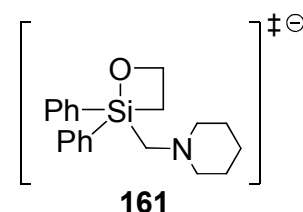


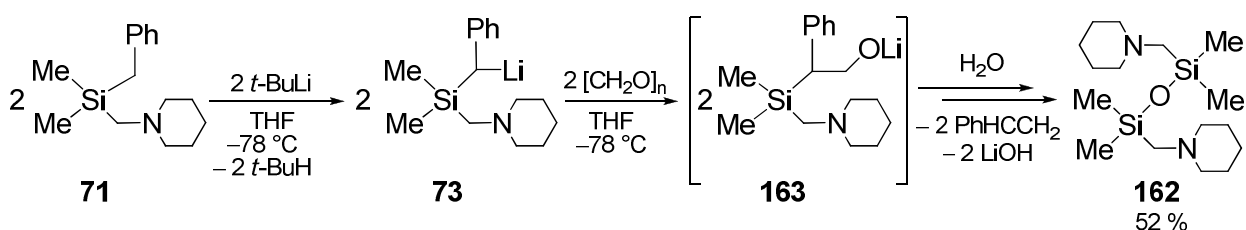
Abb. 4.67 Denkbare penta-kooordiniertes Intermediat im Verlauf der thermisch induzierten β -Eliminierung.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei dem Silylethanol **146** die β -Eliminierung weder thermisch, noch alkalisch oder durch die Einwirkung saurer Metallsalze eingeleitet werden kann. Beim Silylethanol **147** gelingt hingegen die thermische β -Eliminierung, führt aber hier direkt zum kondensierten Disiloxan **160**. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das Disiloxan **160** überraschenderweise sich als ideales Eduktsystem für die folgenden Synthesen der Metallasilanolate herausstellte (vgl. Kap. 4.3).

4.2.3.2 Studien zur Peterson-Olefinierung eines aktivierten 2-[(Piperidinomethyl)silyl]ethanols

Bereits 1968 machte *D. J. Peterson* auf das hohe Olefinierungspotential von Silanen mit Anion-stabilisierenden Gruppen wie Phenyl-, Methylthio- und Diphenylphosphino-Funktionen in α -Stellung zum metallierten Kohlenstoff nach Abfangreaktion der lithiierten Spezies mit Carbonylverbindungen aufmerksam.^[84] *Staden et al.* berichten weiterhin über die leichte Olefinierung von α -Silylbenzylcarbamaten infolge der Umsetzung mit Carbonylverbindungen.^[167] Aus diesem Grund wurde das aktivierte Benzylsilan **71** auf seine Eignung zur direkten Peterson-Olefinierung als Methode zur Darstellung von Metallasilanolaten untersucht (vgl. Schema 4.49). Benzyl(dimethyl)-(piperidinomethyl)silan (**71**) wurde über die gängigen und bereits an analogen Systemen beschriebenen Synthesemethoden durch eine Grignardreaktion von Chlor-(chlormethyl)dimethylsilan mit Benzylmagnesiumchlorid und anschließender Aminierung des benzylsubstituierten (Chlormethyl)silans mit Piperidin dargestellt.

Ausgehend von **71** erfolgte im ersten Schritt die bereits von *D. Schildbach* beschriebene Lithiierung am benzylichen Kohlenstoffatom durch *tert*-Butyllithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entgegen den bislang durchgeführten α -Lithiierungsreaktionen musste hier jedoch das Lösungsmittel von *n*-Pentan auf THF geändert werden, da es sonst zur Metallierung sowohl in benzylicher Position als auch der Methylgruppen kommt. THF hingegen ermöglicht bei tiefen Temperaturen die nahezu selektive Lithiierung in benzylicher Stellung.^[149] Im darauffolgenden zweiten Schritt wurde das reaktive Lithiumorganyl **73** mit Paraformaldehyd abgefangen, was während des Auftauens der Reaktionsmischung von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur zu heftiger Gasentwicklung und einem merklichen Temperaturanstieg führte. Nach anschließender, wässriger Aufarbeitung des Rohproduktes gelang es schließlich, das Kondensationsprodukt der direkten Peterson-Olefinierung, Bis[dimethyl(piperidinomethyl)]disiloxan (**162**), in einer Ausbeute von 52 % als rötliches Öl zu isolieren (NMR-Studien zeigten noch merkliche Verunreinigungen an; auf eine Optimierung wurde dennoch verzichtet, da sich eine alternative Route als besser herausstellte). Somit gelang unter Verwendung des Silans **71** mit aktivierender Benzyleinheit die direkte Eliminierung der olefinischen Komponente (vgl. Schema 4.49).



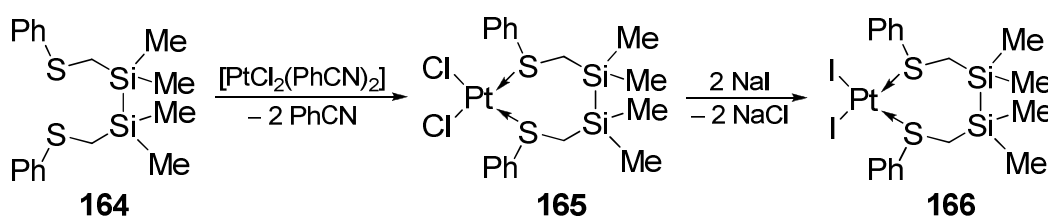
Schema 4.49 Direkte Peterson-Olefinierung durch Reaktion des aktivierten Benzyl(dimethyl)-(piperidinomethyl)silans **71** mit *t*-BuLi.

Wie bereits im vorherigen Kapitel für Bis[diphenyl(piperidinomethyl)]disiloxan **160** kurz genannt, zeigte sich in Folgeversuchen mit Metallsalzen vom Typ MX_2 , dass Bis[dimethyl(piperidinomethyl)]disiloxan (**162**) ebenfalls, und dennoch sehr überraschend, ein ausgezeichnetes Eduktsystem für die folgenden Synthesen der Metallasilanolate darstellt. Daher wurde von der Peterson-Olefinierung abgesehen und auf die bislang unbekannte, Metallsalz-induzierte Synthese von Metallasilanolaten über selektive Spaltung der Si–O–Si-Einheit in bis(aminomethyl)substituierten Disiloxanen übergegangen, da letztere sich bequemer darstellen und aufarbeiten lassen (vgl. Kap. 4.3). Die ausführliche Beschreibung der dazu gehörigen Ergebnisse sowie deren Bedeutung für die siliciumorganische Chemie folgen anschließend im letzten großen Kapitel der vorliegenden Dissertation.

4.3 Von der selektiven Spaltung der Si–O–Si-Bindung in Disiloxanen zur Synthese von zwitterionischen, hydrolysestabilen Metallasilanolaten

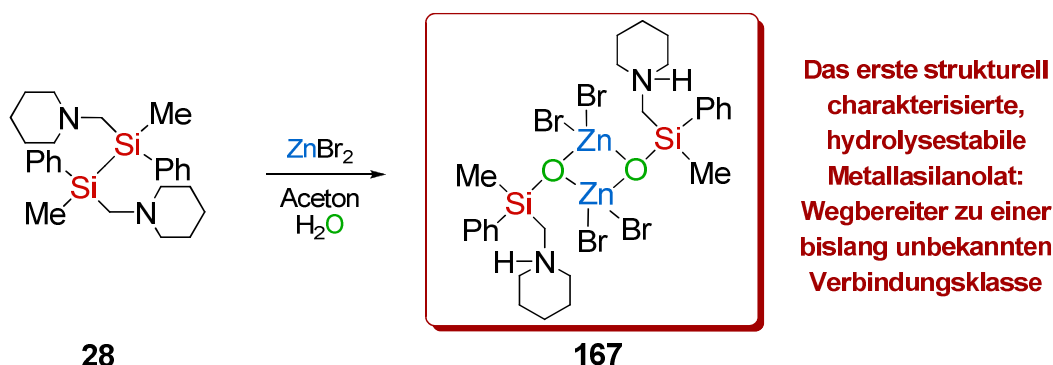
4.3.1 Das erste strukturell charakterisierte, hydrolysestabile Metallasilanolat

Im Jahr 2006 gelang im eigenen Arbeitskreis in Zusammenarbeit mit der Gruppe um *M. Knorr* die erfolgreiche Synthese von zwei neuartigen Platinkomplexen. Durch einfache Umsetzung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis(diphenylthiomethyl)disilan (**164**) mit $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ und anschließender Weiterreaktion des primären Reaktionsproduktes mit Natriumiodid konnten so die beiden einkristallinen Feststoffe **165** und **166** isoliert und im Anschluss mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (vgl. Schema 4.50).^[168]



Schema 4.50 Synthese der Dithioether-koordinierten Platinkomplexe **165** und **166**.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte zu Beginn als Nebenprojekt der vorliegenden Dissertation auf analoge Weise 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (**28**) mit zweiwertigen Metallsalzen umgesetzt und in Form einkristalliner Verbindungen isoliert werden. Hierzu wurde **28** ohne Schutzgasatmosphäre in nicht getrocknetem Aceton gelöst und mit Zink(II)bromid als einfachem zweiwertigem Metallsalz versetzt. Dadurch gelang es nach vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels einen für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Feststoff zu isolieren. Überraschenderweise handelte es sich nicht um die erwartete Spezies, in welcher das Zink durch die beiden Stickstoffhenkel koordiniert wird (analog zu den Dithioether koordinierten Platinkomplexen **165** und **166**). Stattdessen hatte sich durch Spaltung der Silicium-Silicium-Bindung ein Metallasilanolat mit zentraler Si–O–Zn-Einheit gebildet, das bis zu diesem Zeitpunkt in Gegenwart von Wasser als instabil angesehen wurde (vgl. Schema 4.51; die Beschreibung der Kristallstruktur findet sich weiter unten). Dabei muss in der Reaktionsmischung aus dem ursprünglichen Disilan – zumindest zwischenzeitlich – ein Silanol oder Silanol-analoges System entstanden sein.



Schema 4.51 Reaktion von Bis(piperidinomethyl)-1,2-methyl-1,2-diphenyldisilan (**28**) mit Zink(II)-bromid.

Herausragende Charakteristika dieser Verbindung sind einerseits seine Bildung durch einfaches Behandeln des Disilans **28** mit Zinkbromid, und andererseits die seit Jahrzehnten für molekulare Systeme ausgeschlossene,^[112,113] extrem hohe Hydrolysestabilität der zentralen Si–O–Zn-Einheit in Gegenwart von Wasser. **167** stellt vielmehr das erste strukturell charakterisierte, hydrolysestabile Metallasilanolat eines Übergangsmetalle überhaupt dar. Dadurch ergeben sich direkt die folgenden zentralen Fragen:

- Wie lässt sich die **Bildung** dieser neuartigen, molekularen Spezies **verstehen**?
- Wie lässt sich die **hohe Stabilität der Zinksilanolat-Einheit in Gegenwart von Wasser** erklären?
- Ist die Bildung von **167** nur eine „Zufallserscheinung“ oder findet man ein **generelles**, bislang nicht bekanntes **Strukturmotiv** wieder?
- Welche **Bedeutung** hat die Existenz dieses Systems (bzw. wie sich zeigen wird: dieser Systeme) **für die siliciumorganische Chemie**?

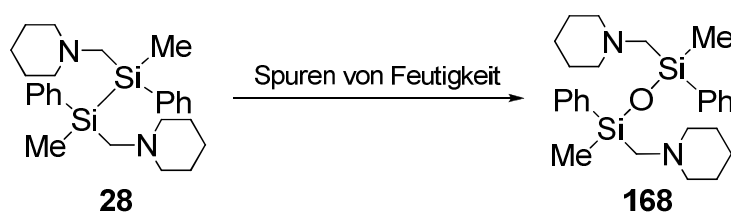
Im nun folgenden, letzten großen Teilbereich der vorliegenden Dissertation sollen diese Schlüsselfragen geklärt werden, wobei die Bildung der hydrolysestabilen Metallasilanolate am Anfang steht, und zum Ende auf ihre große Bedeutung für die siliciumorganische Chemie eingegangen wird.

4.3.2 Milde Spaltung der Si–O–Si-Bindung in Disiloxanen: Synthetischer Zugang zu hydrolysestabilen Metallasilanolaten

Zur Studie der Eigenschaften des gezeigten Zinksilanolats **167** war es unerlässlich, zuerst dessen Bildung zu verstehen um dadurch eine geeignete Synthesemethode zu entwickeln. Wie in Schema 4.51 gezeigt, fand in der Synthese von **167** eine Spaltung

der Si–Si-Bindung statt. Jedoch handelt es sich bei dem siliciumhaltigen Grundkörper des Produktes nicht mehr um eine Silyl-Einheit (R_3Si-), sondern um eine Siloxan-Einheit (R_3Si-O-).

Die erste Überlegung auf dem Weg zur gezielten Synthese solcher Metallasilanolate betraf die bekannte, hohe Hydrolyseanfälligkeit des Eduktedisilans **28**: wie von *D. Auer* während seiner Dissertation gezeigt werden konnte, bildet sich aus **28** selbst in Gegenwart geringster Spuren von Wasser quantitativ das entsprechende Bis-(piperidinomethyl)substituierte Disiloxan **168**, was auf die aktivierende Wirkung der beiden Aminohenkel zurückgeführt wurde (vgl. Schema 4.52).^[44]

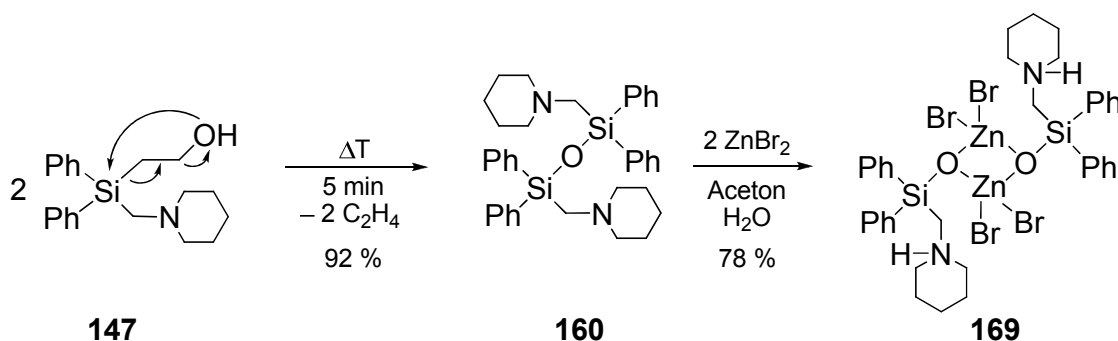


Schema 4.52 Hydrolyse des Disilans **28** in Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit.

Jedoch war die sehr hohe Stabilität von Si–O–Si-Bindungen gegenüber einer Vielzahl von chemischen als auch physikalischen Einwirkungen (z.B. ihre relative große Säure- als auch Baseninertheit, ihre Thermolysebeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Strahlung sowie ihre chemische Inertheit im Allgemeinen), welche Silikone in einer Vielzahl von industriellen Anwendungen zum Material der Wahl machen, wohl bekannt.^[169] Aufgrund dessen wurde eine Bildung des Metallasilanolats **167** direkt während der Hydrolyse in Gegenwart des Zinksalzes angenommen, d.h. nachdem sich der Si–O-Grundkörper gebildet, aber noch keine Kondensationsreaktion zum entsprechenden Disiloxan stattgefunden hatte.

Zur genauen Studie dieser Beobachtungen, wurden die in Kap. 4.2.3. beschriebenen Versuche zur Peterson-Olefinierung in Anwesenheit von Metallsalzen des Typs MX_2 durchgeführt. Wie dort jedoch bereits gezeigt, gelang es in keinem Fall, die gewünschten Metallasilanolate mit zentraler Si–O–Metall-Bindung über diese Route darzustellen. Jedoch konnte durch thermische Behandlung des β -Hydroxysilans **147** das Disiloxan **160** in guten Ausbeuten für weitere Folgeversuche isoliert werden. Obgleich der Anfangs ausgeschlossenen Bildung der Metallasilanolate aus den entsprechenden Disiloxanen wurde diese nun genauer untersucht. Dazu wurde das Disiloxan **160** auf oben beschriebenem Weg dargestellt, nach Abkühlen auf RT in nicht getrocknetem Aceton gelöst und anschließend zu zwei Äquivalenten Zink(II)bromid (ebenfalls gelöst in nicht getrocknetem Aceton) hinzugegeben, was zur sofortigen Trübung der Reaktionsmischung führte. Nach Ruhen bei RT für 24 h ohne Schutzgasatmosphäre und abschließendem Waschen mit kaltem Acetonitril konnte ein für eine Röntgen-

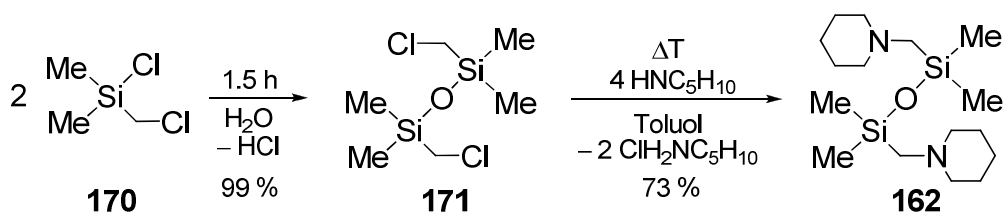
strukturanalyse geeigneter, kristalliner Feststoff isoliert werden (vgl. Schema 4.53, die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt weiter unten).



Schema 4.53 Synthese des Zinksilanolats **169** durch Reaktion des Disiloxans **160** mit Zink(II)bromid.

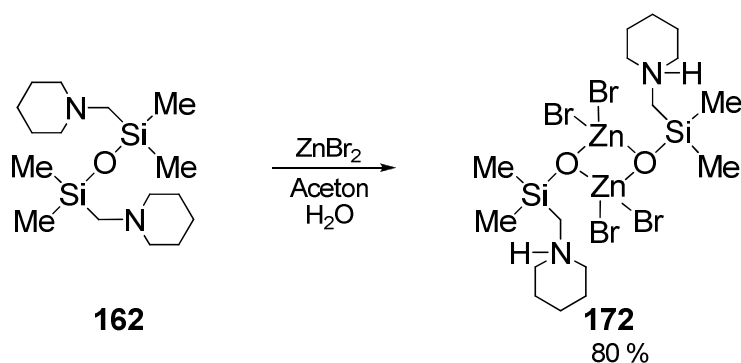
Erhofft, aber zugleich dennoch vom chemischen Grundverständnis völlig überraschend erwies sich diese Methode als Schlüssel zur erfolgreichen Synthese des diphenylsubstituierten Zinksilanolats **169**. Als entscheidende Beobachtung muss somit festgehalten werden, dass durch die einfache Behandlung eines (piperidinomethyl)-substituierten Disiloxans mit Zink(II)bromid in Gegenwart von Wasser die selektive Spaltung der chemisch inerten, stabilen Si–O–Si-Einheit unter Ausbildung von hydrolysestabilen Zinksilanolaten gelingt. Erneut muss betont werden, dass sowohl die große Hydrolysestabilität der Metallasilanolate als auch ihre Zink-induzierte Bildung ausgehend von Disiloxanen in der Literatur unbekannt und unter diesen milden Bedingungen auf anderem Weg bislang nicht zu verwirklichen sind.

Zur Bestätigung der Eignung dieser Methode, sollte im Folgenden ein Disiloxan mit ausschließlich kleinen Resten am Silicium synthetisiert werden. Dies diente dazu, eine vollständige Kondensationsreaktion unter normalen Reaktionsbedingungen zu gewährleisten und dadurch die selektive Spaltung der Si–O–Si-Einheit zu untermauern. Weiterhin sollte erneut eine potentielle, Metall-dirigierende Aminofunktion substituiert sein. Aus diesen Gründen wurde 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan **162** als Modellverbindung gewählt. Im ersten Schritt seiner Synthese wurde eine kontrollierte Hydrolyse von (Chlormethyl)dimethylchlorsilan (**170**) mit H₂O durchgeführt, was über die intermediäre Bildung des Silanols direkt unter Eliminierung von Wasser zum kondensierten 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (**171**) führte. Die abschließende Reaktion von **171** mit vier Äquivalenten Piperidin unter Rückfluss für 18 h resultierte in der erwünschten Bildung von **162** (vgl. Schema 4.54). Nach Aufarbeitung durch einen „Ether-trennungsgang“^[120] konnte **162** in einer Gesamtausbeute von 73 % über beide Reaktionsschritte erfolgreich isoliert werden.



Schema 4.54 Synthese des Disiloxans **162** ausgehend von (Chlormethyl)dimethylchlorsilan (**170**).

Um auch hier die Bildung des entsprechenden Metallasilanolats durch selektive Spaltung der Si–O–Si-Einheit mit Zink(II)bromid zu untersuchen, wurde das Disiloxan **162** mit zwei Äquivalenten ZnBr_2 ohne Schutzgasatmosphäre in nicht getrocknetem Aceton versetzt und zur langsamen Kristallisation bei RT für 24 h stehen gelassen. Bereits kurz nach Zusammengabe beider Reaktanden konnte die Bildung eines einkristallinen Feststoffes beobachtet werden. Nach abschließendem Waschen der Kristalle mit kaltem Acetonitril gelang es, das dimethylsilylsubstituierte Zinksilanolat **172** in einer Ausbeute von 80 % erstmals zu isolieren (vgl. Schema 4.55, die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt weiter unten).



Schema 4.55 Synthese des Zinksilanolats **172** durch selektive Spaltung der Si–O–Si-Einheit im Disiloxan **162** mit Zink(II)bromid.

Diese Reaktionen belegt somit die Bildung der (piperidinomethyl)substituierten Metallasilanolate durch selektive und unter diesen Bedingungen bislang unbekannte Spaltung der Si–O–Si-Einheiten in Disiloxanen mit Zinkbromid. Zudem zeigen die Experimente, dass die Art der Substituenten am Silicium $\{[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{pip})\text{O}-], [\text{Me}_2\text{Si}(\text{pip})\text{O}-], [\text{PhMeSi}(\text{pip})\text{O}-], \text{pip} = \text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}\}$ keine Auswirkung auf die Bildung der Metallasilanolate hat. Im Folgenden sollen nun die Molekülstrukturen im Kristall der gezeigten Systeme vergleichend diskutiert werden, bevor eine detailliertere Betrachtung zur Allgemeingültigkeit dieser neuen Verbindungsklasse (Art des Amins, Metallsalz, Zahl der Donoratome, Kettenlänge) sowie zu deren Struktur in Lösung gemacht wird.

4.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse der ersten hydrolysestabilen Zinksilanolate – der Zwitterioneneffekt als Basis zum Verständnis ihrer hohen Stabilität

Eine der wichtigsten Fragen im Zusammenhang mit den gezeigten hydrolysestabilen Zinksilanolaten ist zweifelsohne die nach den Ursachen für ihre hohe Stabilität in Gegenwart von Wasser. Der entscheidende Faktor hierfür lässt sich mit Hilfe der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalysen verstehen (vgl. Abb. 4.68, Abb. 4.69 und Abb. 4.70 sowie Tab. 4.26 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Zur Untermauerung der folgenden Diskussion sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Homogenität des gesamten kristallinen Materials am Beispiel von **172** und **169** mittels Pulverdiffraktometrie und Festkörper-NMR (vgl. Kap. 4.3.6) bestätigt wurde.

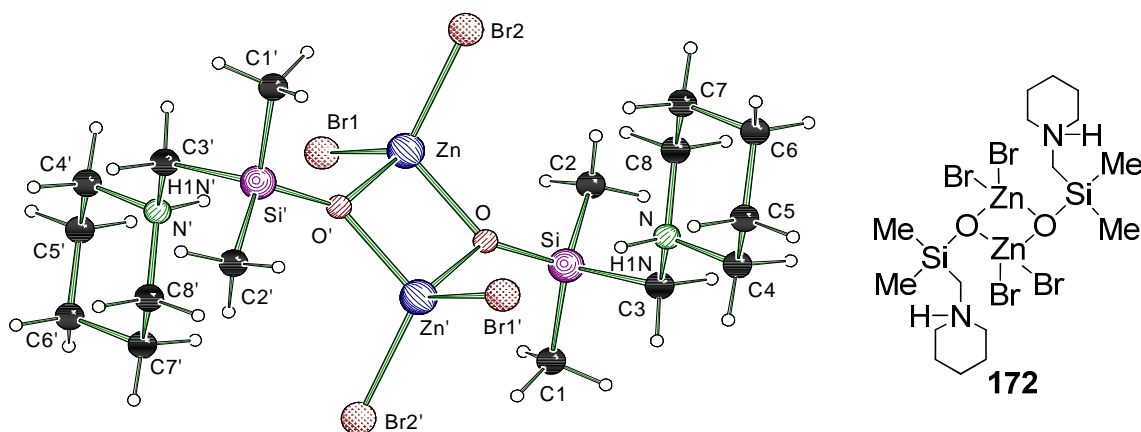


Abb. 4.68 Molekülstruktur von **172** im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme der Wasserstoffe an den Stickstoffatomen – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Br(1)–Zn 2.3950(11), Br(2)–Zn 2.3359(10), O–Si 1.621(4), O–Zn 1.981(4), O–Zn#1 1.983(4), Zn–O#1 1.983(4); verwendete Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 $-x, -y+1, -z+2$.

Die Zinksilanolate kristallisierten aus Aceton, **172** und **169** im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen $P2_1/n$ (**172**) bzw. $P2_1/c$ (**169**) sowie **167** im orthorhombischen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe $Pna2_1$. Die Verbindungen zeichnen sich durch ein dimeres Grundgerüst mit einem kristallographischen Inversionszentrum (bzw. pseudo-Inversionszentrum im Falle von **167**) in der Mitte des jeweils zentralen Zn–O–Zn'–O'-Ringes aus. Dabei besitzt jedes Zinkatom aufgrund der Koordination von zwei Brom- und zwei Sauerstoffatomen insgesamt eine Koordinationszahl von vier. **167** besitzt darüber hinaus stereogene Siliciumzentren, obgleich diese ausgehend von **28**, in nicht angereicherter Form vorliegen.

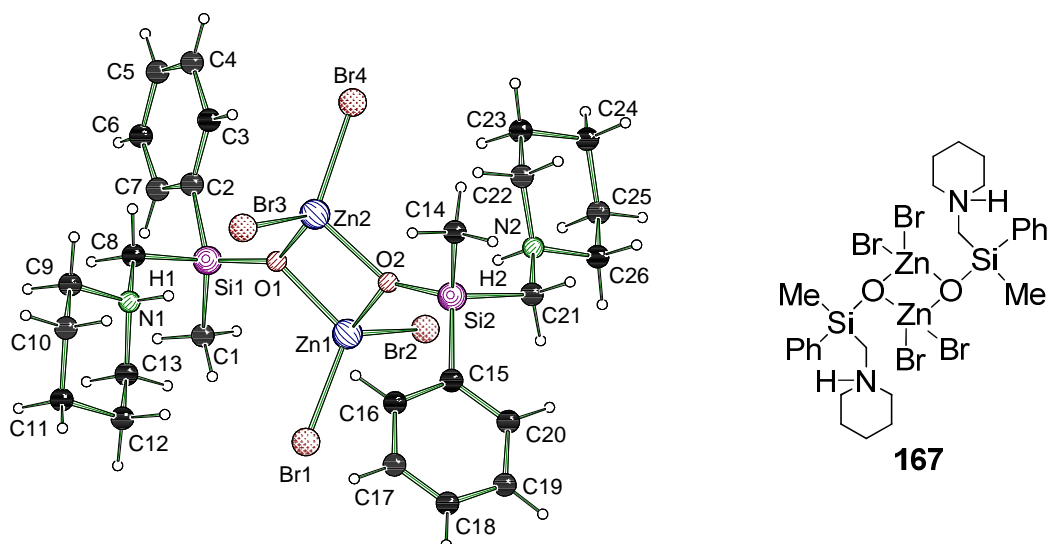


Abb. 4.69 Molekülstruktur von **167** im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme der Wasserstoffe an den Stickstoffatomen – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Br(1)–Zn(1) 2.3503(10), Br(2)–Zn(1) 2.3808(10), Br(3)–Zn(2) 2.3763(10), Br(4)–Zn(2) 2.3551(10), O(1)–Si(1) 1.616(4), O(1)–Zn(2) 1.981(4), O(1)–Zn(1) 2.008(4), O(2)–Si(2) 1.615(4), O(2)–Zn(2) 1.982(4), O(2)–Zn(1) 1.990(3), Zn(1)–Zn(2) 2.9014(8).

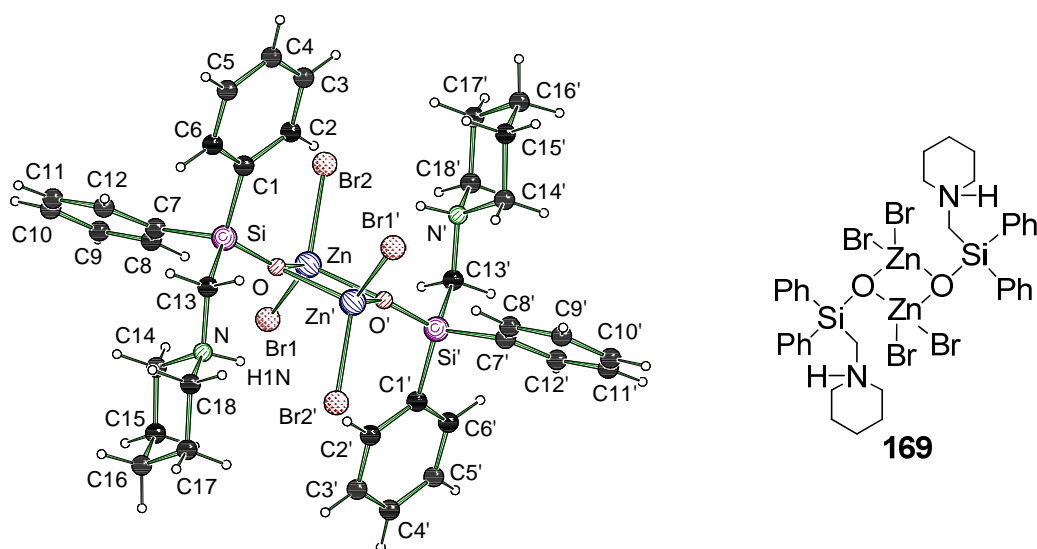


Abb. 4.70 Molekülstruktur von **169** im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme der Wasserstoffe an den Stickstoffatomen – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Br(1)–Zn(1) 2.3156(12), Br(2)–Zn(1) 2.4099(11), O(1)–Si(1) 1.607(4), O(1)–Zn(1) 1.987(4), O(1)–Zn(1)#1 2.026(4), Zn(1)–O(1)#1 2.026(4), Zn(1)–Zn(1)#1 2.8946(15); verwendete Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z$.

Bereits in allen Formelzeichnungen berücksichtigt, doch bislang noch nicht weiter erwähnt und diskutiert, konnten in allen drei Systemen Wasserstoffatome in der Röntgenstrukturanalyse nicht wie erwartet an den Sauerstoffatomen, sondern an den Stickstoffatomen in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert werden. Dies führt in den Zinksilanolaten zu einer positiv geladenen Aminofunktion, deren

Ladung durch ein negativ geladenes Sauerstoffatom ausgeglichen wird (vgl. Abb. 4.71). Diese am Sauerstoff lokalisierte, negative Ladung erklärt nun auch die seit Beginn dieses Kapitels verwendete Terminologie „Silanolat“. Somit gibt es keinen Hinweis auf die bislang im wässrigen Medium angenommene Bevorzugung einer Silanol-Struktur (vgl. **AZ** in Abb. 4.71) für molekulare Metallasilandiole, wie sie auch von *Juere et al.* am weiter oben gezeigten Thermolysin/Silandiol-Komplex diskutiert wurde (vgl. Kap. 2.8.2).^[110] Dementgegen werden wasserstabile Silanolat-Komplexe mit zentraler Si–O–Zn-Einheit gebildet (vgl. **AAA** in Abb. 4.71).

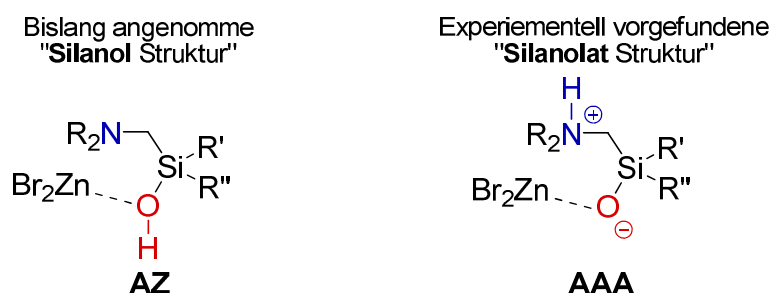


Abb. 4.71 Mögliche Strukturmodelle von molekularen Metallasilanolen.

Zum besseren Verständnis der energetischen Lage zwischen den experimentell beobachteten Silanolat- und den hypothetischen Silanol-Strukturen wurden DFT Rechnungen [B3LYP/6-31+G(d)] für das Zinksilanolat **172** („Si–O–Zn“) und sein Silanolanalogon **173** („Si–OH–Zn“) durchgeführt. Als Startkoordinaten dienten die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse, das hypothetische Silanol wurde auf dessen Basis mit Hilfe von *Chem3D Ultra* konstruiert (vgl. Abb. 4.72). Der Einfachheit halber wurde im Falle des Silanols nur ein halbes Molekül optimiert und die erhaltenen Energiewerte im Anschluss verdoppelt (vgl. Tab. 4.25). Als Resultat dieser Berechnungen zeigte sich, dass das Zinksilanolat mit 157 kJ·mol⁻¹ gegenüber dem Silanol deutlich bevorzugt ist, und somit die experimentell erhaltenen Ergebnisse bestätigt.

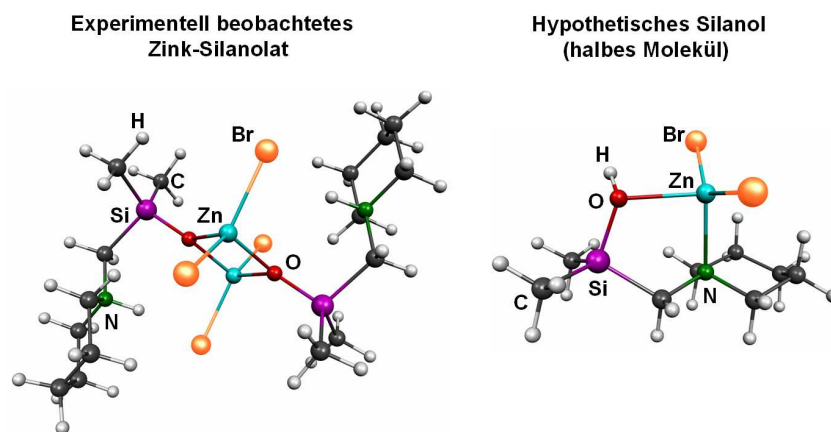


Abb. 4.72 Energieoptimierte Strukturen des Zinksilanolats **172** (links) und seines hypothetischen Silanols **173** (rechts); *Molekel-Darstellung*^[128].

Tab. 4.25 Absolute Energien des experimentell beobachteten Zinksilanolats **172** und dessen hypothetischen Silanols **173**.

System	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
Experimentell beobachtetes Silanolat 172	-15316.821023	-15316.812261
Hypothetisches Silanol 173	-7658.647076	-7658.376210
Hypothetisches Silanol 173 , 2x	-15316.75242	-15316.752420

Wie lässt sich aus diesen Beobachtungen die hohe Stabilität gegenüber Hydrolyse verstehen? Das gemeinsame Strukturmotiv sind die zentralen $RR'(CH_2NC_5H_{10})Si-O-ZnBr_2$ -Einheiten ($R, R' = Me$ oder Ph) mit *pseudo*-tetraedrisch koordinierten Zinkatomen. Dies ist zugleich die bevorzugte Koordination von Zinkverbindungen, bspw. von Zink-haltigen Enzymen in der Natur.^[107] Die Sauerstoff-Zink Abstände der $O-Zn-O-Zn$ -Vierringe haben weiterhin alle vergleichbare Werte [$O-Zn = 1.981(4)$ Å bzw. $O-Zn\#1 = 1.983(4)$ Å für **172**, $O(1)-Zn(2) = 1.981(4)$ Å bzw. $O(1)-Zn(1) 2.008(4)$ Å für **167** sowie $O(1)-Zn(1) = 1.987(4)$ Å bzw. $O(1)-Zn(1)\#1 = 2.026(4)$ Å für **169**] und sind dadurch verlängert im Vergleich zum Kovalenzradius von Silicium und Zink (1.89 Å).^[116] Jedoch befinden sich diese Abstände im gleichen Bereich wie die Zink-Sauerstoff-Abstände in den zahlreichen, überwiegend ionisch aufgebauten Zink-Silikaten (durchschnittlicher Wert: 1.98 Å).^[116] Diese Ladungsteilung zwischen den positiven Stickstoff- und den negativen Sauerstoffatomen ist schließlich auch die Erklärung für die ungewöhnlich hohe Stabilität der gezeigten Systeme im wässrigen Medium. Es ist wohl bekannt, dass zwitterionische Spezies molekulare Strukturen in vielen biologischen Systemen enorm stabilisieren, wie bspw. in Amino-Säuren.^[170] **Der intramolekulare Zwitterioneneffekt in 167, 169 und 172 ermöglicht ihre Synthese und bewirkt weiterhin ihre außergewöhnlich hohe Stabilität in Gegenwart von Wasser.** Zudem ist davon auszugehen, dass der Aminohenkel durch eine Vorkoordination des Metalls im Edukt und einer dadurch hervorgerufenen räumlichen Annäherung zur Disiloxaneinheit die Spaltung auch kinetisch begünstigt (näheres folgt in Zusammenhang mit den quantenchemischen Studien in Kap. 4.3.5).

Es sei noch darauf hingewiesen, dass alle drei Verbindungen eine äußerst schlechte Löslichkeit in den gängigen organischen Solventien aufwiesen. Dennoch beeinflusste die Zahl der Aromaten bzw. Methylgruppen die Löslichkeit signifikant: je mehr Aromaten das Silicium trägt, desto leichter löslich ist das Zinksilanolat.

Tab. 4.26 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **172**, **167** und **169**.

Verbindung	172	167	169
Empirische Formel	$C_{16}H_{36}Si_2N_2O_2Br_4Zn_2$	$C_{26}H_{42}N_2O_2Si_2Zn_2Br_4$	$C_{36}H_{46}Si_2N_2O_2Zn_2Br_4$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	797.04	921.18	1045.31
Temperatur [K]		173	
Wellenlänge [Å]		0.71073	
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/n$ (14)	$Pna2_1$ (33)	$P2_1/c$ (14)
<i>a</i> [Å]	9.1760(8)	9.6814(12)	9.919(3)
<i>b</i> [Å]	15.0665(13)	17.790(2)	14.318(3)
<i>c</i> [Å]	10.4003(9)	20.618(3)	14.853(4)
β [°]	95.2523(15)	90	96.935(4)
Zellvolumen [Å ³]	1431.8(2)	3551.0(8)	2094.0(9)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.849	1.723	1.658
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.355	5.944	5.051
<i>F</i> (000)	784	1824	1040
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.30 x 0.20	0.40 x 0.20 x 0.20	0.40 x 0.40 x 0.20
Messbereich θ [°]	2.39 – 27.00	1.51 – 25.00	1.98 – 25.00
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 19$ $-13 \leq l \leq 13$	$-11 \leq h \leq 11$ $-21 \leq k \leq 21$ $-24 \leq l \leq 24$	$-11 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	38313	55960	11794
Unabhängige Reflexe	3128 ($R_{int} = 0.0524$)	6256 ($R_{int} = 0.0642$)	3684 ($R_{int} = 0.0526$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2		
Daten / Restraints / Parameter	3128 / 0 / 133	6256 / 1 / 351	3684 / 0 / 221
Goodness-of-fit on F^2	1.063	1.006	1.052
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0228,$ $wR2 = 0.0546$	$R1 = 0.0314,$ $wR2 = 0.0686$	$R1 = 0.0516,$ $wR2 = 0.1239$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0270,$ $wR2 = 0.0573$	$R1 = 0.0440,$ $wR2 = 0.0792$	$R1 = 0.0797,$ $wR2 = 0.1305$
Absoluter Strukturparameter	-	0.039(10)	-
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.454 und -0.591	0.519 und -0.564	2.196 und -1.284

4.3.4 Studien zur Allgemeingültigkeit des neu gefundenen Strukturmotivs

Von entscheidendem Interesse ist die Frage nach der Allgemeingültigkeit des neu gefundenen Strukturmotivs. Wie bereits geschildert, erfolgt die Bildung der Zinksilanolate ausgehend von den Disiloxanen unabhängig von den Substituenten am Silicium. Das nun folgende Unterkapitel beschäftigt sich mit weiteren Studien zur Variation von sowohl des verwendeten Metallsalzes und der Art des substituierten Amins als auch der Kettenlänge und der Zahl der Donoratome des Aminohenkels.

4.3.4.1 Variation des Metallsalzes (Teil 1)

Alle bislang gezeigten Verbindungen hatten als Metallkomponente Zink(II)bromid. Selbstverständlich stellte sich daher die Frage, ob die Bildung der Zinksilanolate einzig auf die Verwendung von ZnBr_2 beschränkt ist, oder ob sich die ans Zink gebundenen Anionen oder sogar das Metall selbst variieren lassen.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde in Analogie zu Schema 4.55 das dimethylsubstituierte Disiloxan **162** mit zwei Äquivalenten Zink(II)chlorid, gelöst in nicht getrocknetem Aceton ohne Schutzgasatmosphäre, versetzt und im Anschluss zur langsamen Kristallisation bei RT für 24 h Ruhen gelassen. Nach Entfernen des überschüssigen Solvens wurde der verbliebene, kristalline Rückstand mit kaltem Acetonitril gewaschen und anschließend mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die hierbei erhaltene Molekülstruktur im Kristall von **174** ist isostrukturell zur zuvor beschriebenen von **172** mit ZnBr_2 (vgl. Abb. 4.73 und Tab. 4.27 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung).

174 kristallisierte aus Aceton im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$, wobei erneut ein dimeres Strukturmotiv mit kristallographischem Inversionszentrum vorgefunden wird. Wie schon in den drei bereits vorgestellten Zinksilanolaten befinden sich auch hier die Sauerstoff-Zink-Abstände des zentralen Zn–O–Zn–O-Vierlings deutlich über denen kovalenter Bindungen, doch erneut im bekannten Bereich von ionisch aufgebauten Zinksilikaten [$\text{O–Zn} = 1.977(2) \text{ \AA}$ und $\text{O–Zn\#1} = 1.988(2) \text{ \AA}$].^[116] Das Auffinden der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen in der Differenz-Fourier-Karte bestätigt die hohe Hydrolysebeständigkeit aufgrund des Zwitterioneneffekts zwischen dem positiv geladenen Stickstoff und dem negativ geladenen Sauerstoff.

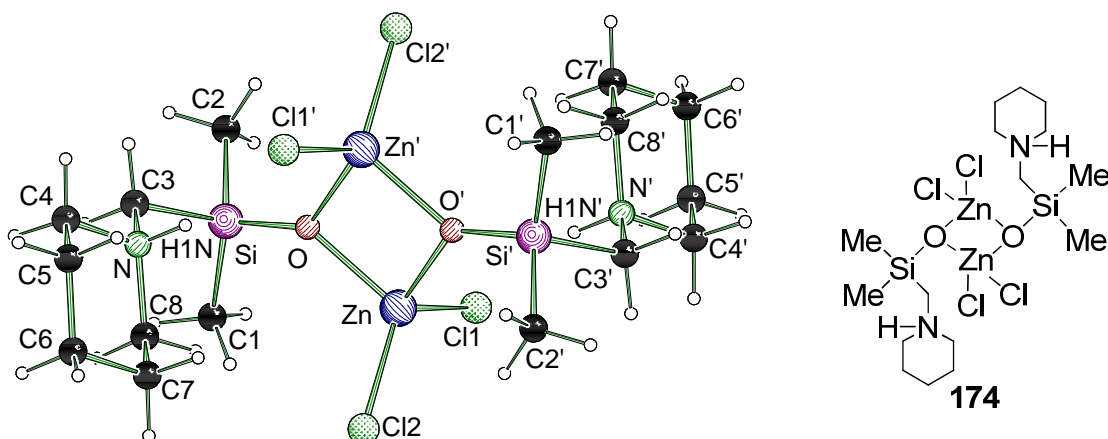
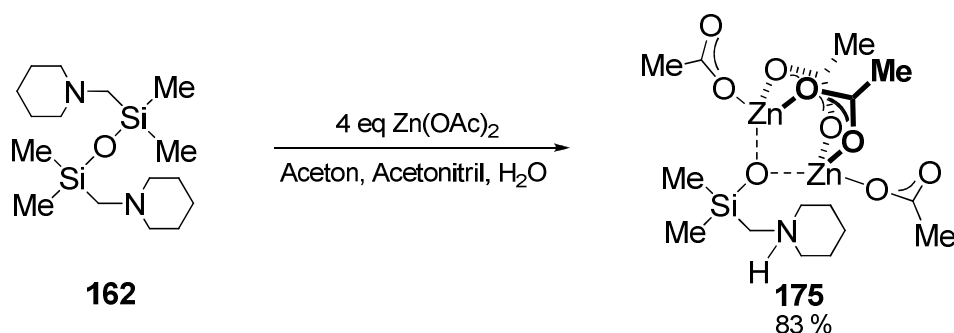


Abb. 4.73 Molekülstruktur von **174** im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme der Wasserstoffe an den Stickstoffatomen – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O–Si 1.618(2), O–Zn 1.977(2), O–Zn#1 1.988(2); verwendete Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 $-x+2, -y+2, -z$

Als weiteres zweiwertiges Zinksalz wurde im Verlauf dieser Studien Zink(II)acetat-dihydrat als Beispiel eines nicht halogenierten Zinksalzes eingesetzt. Zusätzlich kann die Acetat-Gruppe als einfachstes, synthetisches Modell für über Sauerstoff- und Stickstoff gebundene, in zinkhaltigen Enzymen auftretende Aminosäuren angesehen werden, obgleich hierbei natürlich keine zellbiologischen oder -physiologischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden (eine genaue Erklärung folgt weiter unten). Aufgrund der hohen Unlöslichkeit dieses Salzes in nahezu allen gängigen organischen Lösungsmitteln wurde eine Mischung aus H₂O, Aceton und Acetonitril verwendet. Wie sich zeigte, werden zur Kristallisation eines einkristallinen Feststoffes mit Zink(II)acetat nicht wie für ZnBr₂ und ZnCl₂ zwei Äquivalente, sondern vier Äquivalente des Salzes benötigt (wobei eine Änderung der Stöchiometrie nicht zur Ausbildung anderer Produkte führte). Nach der Zusammengabe des Disiloxans **162** (gelöst in Aceton) und dem Metallsalz (gelöst in H₂O, Aceton und Acetonitril) kam es zur sofortigen Bildung eines voluminösen Niederschlages. Nach vollständigem Verdampfen des Lösungsmittelgemisches bei RT für 96 h wurde der verbliebene weiße Feststoff in Acetonitril wieder gelöst und erneut zur langsamen Kristallisation bei RT für 72 h gelagert. Auf diese Weise gelang nach abschließender Reinigung des Rohmaterials durch Waschen mit kaltem *i*-PrOH die erfolgreiche Isolierung eines für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten, kristallinen Feststoffes in einer Ausbeute von 83 % (vgl. Schema 4.56). Die Homogenität des gesamten kristallinen Materials wurde erneut durch Pulverdiffraktometrie und Festkörper-NMR (vgl. Kap. 4.3.6) bestätigt.



Schema 4.56 Synthese des Zinksilanolats **175** durch selektive Spaltung der Si–O–Si-Einheit im Disiloxan **162** mit Zink(II)acetat.

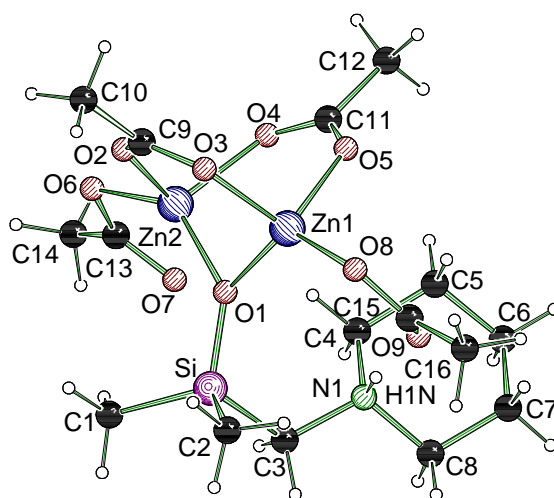


Abb. 4.74 Molekülstruktur von **175** im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme des Wasserstoffs am Stickstoffatom – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O(1)–Si(1) 1.626(3), O(1)–Zn(2) 1.955(3), O(1)–Zn(1) 1.975(2), O(3)–Zn(1) 1.971(3), O(5)–Zn(2) 1.959(3), O(6)–Zn(1) 2.001(3), O(7)–Zn(2) 1.976(3), O(8)–Zn(2) 1.921(3).

175 kristallisierte aus H₂O/Aceton/Acetonitril im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit befinden (vgl. Abb. 4.74 und Tab. 4.27 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Entgegen allen bislang vorgestellten Systemen ist die Verbindung nicht durch ein zentrales, dimeres Strukturmotiv geprägt, sondern monomer aufgebaut. Beide anwesenden Zinkatome werden sowohl vom an das Silicium gebundenen Sauerstoffatom, als auch von je drei Sauerstoffatomen der Acetat-Einheiten koordiniert. Dabei verbrücken zwei der insgesamt vier Acetatmoleküle die beiden Zinkatome, um dieses ungewöhnliche System zu formen. Insgesamt besitzen die Zinkatome wieder ihre bevorzugte, vierfache Koordination. In völliger Analogie zu den bisherigen Zinksilanolaten befinden sich erneut die Sauerstoff-Zink-Abstände im Bereich von ionisch aufgebauten Zinksilikaten [O1–Zn1 = 1.975(2) Å und O1–Zn2 = 1.955(3) Å].^[116] Schließlich nicht überraschend, konnte auch hier das Wasserstoffatom am Stickstoffatom in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert werden. Interessanterweise besitzt das Acetat eine – im Vergleich zu den bislang gezeigten

Systemen – relativ gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Solventien (z.B. in Aceton oder in Acetonitril aber auch in *i*-PrOH). Neben den weiter oben gemachten Beobachtungen zur Auswirkung der Substituenten am Silicium auf die Löslichkeit nimmt somit auch das koordinierende Metallsalz eine wichtige Rolle ein.

Tab. 4.27 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **174** und **175**.

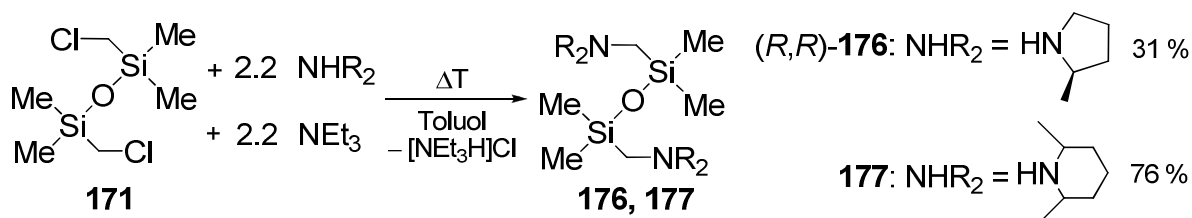
Verbindung	174	175
Empirische Formel	C ₁₆ H ₃₈ Si ₂ N ₂ O ₂ Cl ₄ Zn ₂	C ₁₆ H ₃₁ SiNO ₉ Zn ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	619.20	540.29
Temperatur [K]	173	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> ₂ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> ₂ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	9.0390(8)	8.6281(12)
<i>b</i> [Å]	14.6022(13)	32.988(5)
<i>c</i> [Å]	10.3123(9)	16.731(2)
β [°]	96.3314(17)	95.882(4)
Zellvolumen [Å ³]	1352.8(2)	4737.0(12)
Z	2	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.520	1.515
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.271	2.119
<i>F</i> (000)	640	1852
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20	0.50 x 0.50 x 0.10
Messbereich θ [°]	2.43 – 25.00	1.23 – 26.00
Index-Breite	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -38 ≤ <i>k</i> ≤ 40 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	28001	29654
Unabhängige Reflexe	2383 (<i>R</i> _{int} = 0.1092)	9283 (<i>R</i> _{int} = 0.0502)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	2383 / 0 / 133	9283 / 0 / 543
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.033	1.000
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0344, <i>wR</i> 2 = 0.0669	<i>R</i> 1 = 0.0428, <i>wR</i> 2 = 0.0851
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0512, <i>wR</i> 2 = 0.0732	<i>R</i> 1 = 0.0699, <i>wR</i> 2 = 0.0965
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.323 und -0.288	0.357 und -0.345

Weitere Kristallisationsexperimente unter Verwendung von MnBr₂, MnCl₂, CoCl₂, CuCl₂ und FeCl₂ waren unter Verwendung des Disiloxans **162** nicht erfolgreich (dies gelang z.T. erst unter Verwendung eines anderen Systems; Diskussion folgt), obgleich es in allen Fällen zur raschen Bildung von nicht kristallinen Feststoffen kam. Als wichtiges, vorläufiges Ergebnis lässt sich jedoch festhalten, dass **die Synthese der hydrolyse-**

stabilen, (piperidinomethyl)substituierten Zinksilanolate nicht nur auf den Einsatz von Zinkbromid beschränkt ist, sondern sich **allgemein mit zweiwertigen Zinksalzen** verwirklichen lässt (wobei jedoch die Bromide die besten Kristallisationseigenschaften aufweisen).

4.3.4.2 Variation des Amins

Neben dem verwendeten Metallsalz ist v.a. auch der Aminohenkel ein leicht zu variierender Teil der bislang gezeigten Metallasilanolate. Durch einfache Variation des Amins bei der Aminierungsreaktion ist so eine große Zahl unterschiedlich funktionalisierter Systeme zugänglich. In Analogie zur in Schema 4.54 gezeigten Synthese des Disiloxans **162** sollten zur Studie des Einflusses des Aminohenkels auf die Bildung der Metallasilanolate die Bis(aminomethyl)disiloxane (*R,R*)-**176** und **177** ausgehend von 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (**171**) synthetisiert werden. Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung zur oben beschriebenen, mit dem Unterschied, dass nur ein 2.2 facher Überschuss der Amine eingesetzt und 2.2 Äquivalente an NEt_3 als HCl -Fänger hinzugegeben wurden. Auf diese Weise konnten die beiden in Schema 4.57 gezeigten Systeme mit Ausbeuten von 31 % [(*R,R*)-**176**] bzw. 76 % (**177**) erfolgreich nach Aufarbeitung durch „Ethertrennungsgänge“^[120] isoliert werden.



Schema 4.57 Synthese der 1,3-Bis(aminomethyl)tetramethyldisiloxane (*R,R*)-**176** und **177**.

Im Anschluss wurden beide Disiloxane mit Metallsalzen [ZnBr_2 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, MnBr_2 , MnCl_2 , CoCl_2 und FeCl_3] in nicht getrockneten Lösungsmitteln bei RT umgesetzt und zur langsamen Kristallisation ruhen gelassen. Auf diese Weise konnte durch Lösen von (*R,R*)-**176** in Et_2O und Zugabe zu zwei Äquivalenten ZnBr_2 , gelöst in Aceton, ein einkristalliner Feststoff [(*R,R*)-**178**] nach abschließendem Waschen mit kaltem *i*-PrOH in einer Ausbeute von 66 % isoliert werden (vgl. Abb. 4.75 und Tab. 4.28 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Die Kristalle von (*R,R*)-**178** besaßen – neben dem oben beschriebenen Acetat – die bislang beste Löslichkeit in organischen Solventien (bereits löslich in *i*-PrOH), und dies obwohl es die gleiche Summenformel wie das sehr schlecht lösliche **172** besitzt. Geringe Veränderungen am jeweiligen System haben folglich starke Auswirkung auf dessen Löslichkeit.

Bei 1,3-Bis[*cis*-2,6-dimethyl(piperidinomethyl)]tetramethyldisiloxan (**177**) gestaltete sich die Kristallisation deutlich schwerer: bei keinem der Ansätze gelang selbst nach mehrmaligem Wiederholen des Versuches die erfolgreiche Kristallisation, da sich in allen Fällen direkt nach der Zugabe des Disiloxans zum Metallsalz sofort ein Feststoff bildete. Durch eine andere Kristallisationsmethode konnte schließlich auch hier mit ZnBr_2 erfolgreich ein einkristalliner Feststoff isoliert werden. Dazu wurden zwei Äquivalente des Metallsalzes in THF, versetzt mit Spuren von Wasser, gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ herabgekühlt. Anschließend wurde das Disiloxan **177** hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur ohne Schutzgasatmosphäre gelagert. Entscheidend ist hierbei, dass der Kristallisationsprozess bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ signifikant verlangsamt ist und es nicht wie zuvor zur sofortigen Fällung eines Feststoffes kommt. Dies deutet auf die bereits erwähnte, kinetische Silanolatbildung über eine durch den Aminohenkel vorkoordinierte Spezies hin. Nach drei Wochen Lagerung und abschließendem Abtrennen des Solvens konnte **179** erfolgreich in einer Ausbeute von 76 % in einkristalliner Form isoliert werden (vgl. Abb. 4.76 und Tab. 4.28 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung).

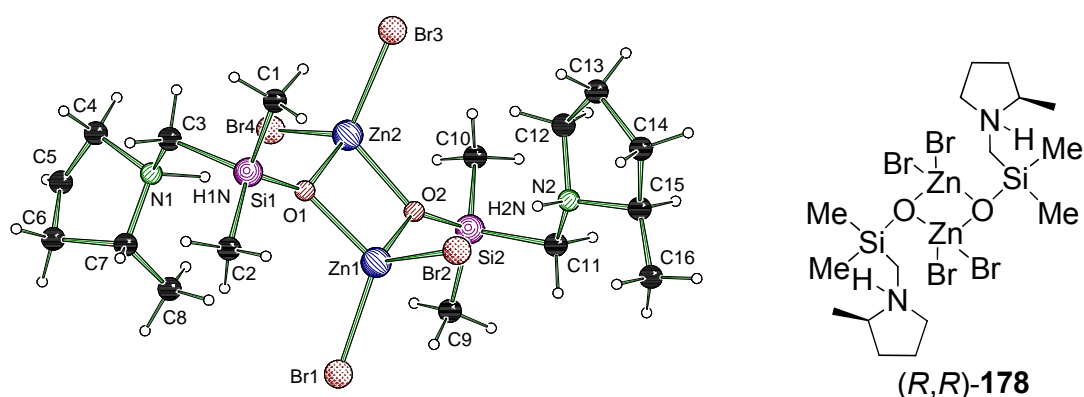


Abb. 4.75 Molekülstruktur von **(R,R)-178** im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme der Wasserstoffe an den Stickstoffatomen – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O(1)–Si(1) 1.623(4), O(1)–Zn(1) 1.982(4), O(1)–Zn(2) 1.992(4), O(2)–Si(2) 1.625(5), O(2)–Zn(1) 1.979(4), O(2)–Zn(2) 1.992(4).

(R,R)-178 kristallisierte aus Aceton im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$, **179** aus THF im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P4_2/n$. Beide Systeme weisen wieder das dimere Strukturmotiv mit zentralem Zn-O-Zn-O -Vierring und kristallographischem Inversionszentrum [bzw. pseudo Inversionszentrum bei **(R,R)-178**] auf. Die O–Zn-Abstände befinden sich im für Zinksilikate bekannten Bereich.^[116] Weiterhin konnten in beiden Systemen die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert werden. Zugleich ist **(R,R)-178** das erste Beispiele für ein hydrolysestabiles Zinksilanolat mit Chiralität im Aminohenkel. Bei **179** handelt es sich hingegen um die *meso*-Form. Die übrigen Bindungsparameter sind vergleichbar zu denen der oben bereits diskutierten Systeme.

Als wichtiges Ergebnis kann somit festgehalten werden, dass auch bei **Variation des Amins** der entsprechenden Disiloxane durch Umsetzung mit Metallsalzen **die Bildung der hydrolysestabilen, (aminomethyl)substituierten Metallasilanolate stattfindet.**

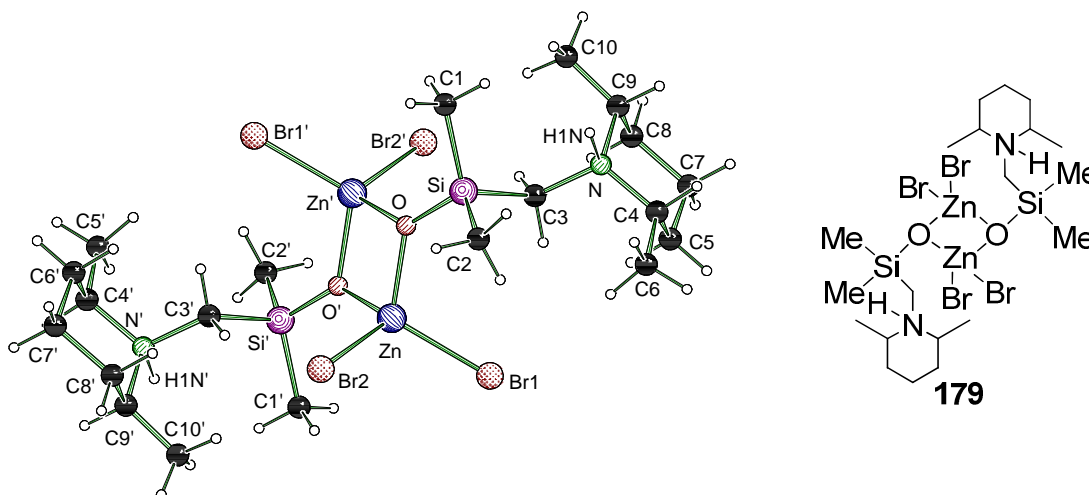


Abb. 4.76 Molekülstruktur von **179** im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme der Wasserstoffe an den Stickstoffatomen – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O–Si 1.618(5), O–Zn 1.966(6), O–Zn#1 2.004(6), Zn–O#1 2.004(6); verwendete Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 $-x+2, -y+1, -z+2$

Tab. 4.28 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*R,R*)-**178** und **179**.

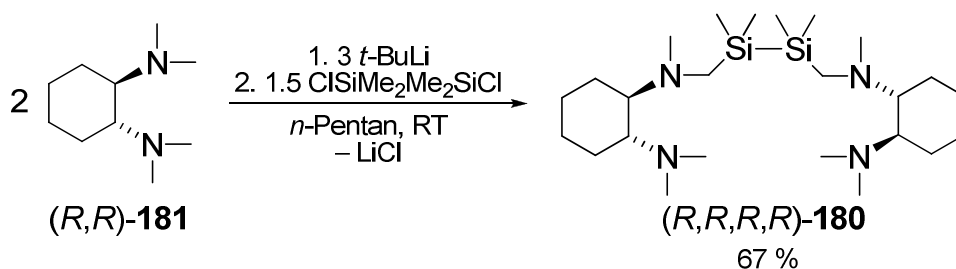
Verbindung	(<i>R,R</i>)- 178	179
Empirische Formel	$C_{16}H_{38}Si_2N_2O_2Zn_2Br_4$	$C_{20}H_{46}Si_2N_2O_2Zn_2Br_4$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	797.04	853.14
Temperatur [K]		173
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1$ (4)	$P4_2/n$ (86)
<i>a</i> [Å]	9.4749(3)	18.6763(4)
<i>b</i> [Å]	14.8840(5)	18.6763(4)
<i>c</i> [Å]	10.2967(4)	10.1785(6)
β [°]	96.779(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	1441.93(9)	3550.3(2)
Z	2	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.836	1.596
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.303	5.938
<i>F</i> (000)	784	1696
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.10 x 0.10	0.20 x 0.10 x 0.10
Messbereich θ [°]	1.99 – 26.00	2.18 – 26.00
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 11$	$-22 \leq h \leq 23$
	$-18 \leq k \leq 18$	$-18 \leq k \leq 23$
	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 11$

Gemessene Reflexe	27242	30564
Unabhängige Reflexe	5640 ($R_{\text{int}} = 0.0638$)	3475 ($R_{\text{int}} = 0.0527$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Restraints / Parameter	5640 / 1 / 267	3475 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F^2	1.010	1.019
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0385$, $wR2 = 0.0820$	$R1 = 0.0428$, $wR2 = 0.1281$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0522$, $wR2 = 0.08382$	$R1 = 0.0734$, $wR2 = 0.1333$
Absoluter Strukturparameter	-0.011(12)	-
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.905 und -0.612	1.580 und -0.438

4.3.4.3 Variation des Metallsalzes (Teil 2) und der Zahl der Donor- atome – Metallsalzinduzierte Si–Si-Spaltung von Disilanen

Alle bislang untersuchten Systeme trugen (Aminomethyl)gruppen mit je einem koordinierenden Stickstoffatom. Darüber hinaus stellt sich aber auch die Frage nach der vorherrschenden Situation bei Anwesenheit von mehreren Donoratomen in der Seitenkette der Eduktverbindung, da dies sowohl entscheidende Einflüsse auf die Bildung bzw. Reaktivität, als auch auf die resultierenden Produktsysteme haben kann.

Für weitere Studien bezüglich der Bildung von hydrolysestabilen Metallasilanolaten wurde das symmetrische Disilan (R,R,R,R)-**180**, ausgehend vom für seine guten Koordinationseigenschaften bei einer Vielzahl von Lithiumorganylen bekannten ($1R,2R$)- N,N,N',N' -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin [(R,R)-**181**] dargestellt.^[75b,161,171] Die Synthese erfolgte basierend auf der selektiven α -Lithiierung des Diamins nach V. H. Gessner mit 1.5 Äquivalenten $t\text{-BuLi}$ in n -Pentan (vgl. Schema 4.58).^[172] Nach einer Reaktionszeit von 4.5 h wurde das lithiierte Diamin mit 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dichlordisilan (1.5 eq) abgefangen und nach Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] erstmals in einer Ausbeute von 67 % erfolgreich isoliert (die isolierte Ausbeute von 67 % zeigt weiterhin, dass die Reaktion des lithiierten TMCDAs mit dem Chlorsilan signifikant bevorzugt zur alternativen Reaktion zwischen $t\text{-BuLi}$ und dem Chlorsilan ist).



Schema 4.58 Synthese des TMCDAs-funktionalisierten Disilans (R,R,R,R)-**180**.

Entgegen den zuvor untersuchten Disiloxanen handelte es sich hierbei wieder um ein Disilan, wobei davon ausgegangen wurde, dass aufgrund der beiden Aminohenkel analog zum symmetrischen Disilan **28** (vgl. Kap. 4.3.1 und Kap. 4.3.2) auch hier im wässrigen Milieu eine Hydrolyse der zentralen Si–Si-Bindung eintreten sollte. Jedoch zeigten sowohl NMR-Experimente in Gegenwart von Wasser als auch nach refluxieren für 5 h in Gegenwart von 2 M NaOH keine Hydrolyse der Si–Si-Bindung an. Eine mögliche Erklärung hierfür könnten die Methylgruppen an den Siliciumatomen sein. Basierend auf der weiter oben für die Peterson-Olefinierungen bereits gemachten Beobachtung (vgl. Kap. 4.2.3.1.2), dass Phenyl-Gruppen am Silicium die Ausbildung von penta-kordinierten Zwischenstufen begünstigen (vgl. Abb. 4.67), könnte ihr Fehlen im TMCDAsubstituierten Disilan (*R,R,R,R*)-**180** im Vergleich zum Disilan **28** die nicht erfolgte Hydrolyse hervorrufen.

Dennoch wurde in der Folge das Disilan mit je zwei Äquivalenten an ZnBr₂, CoCl₂, MnCl₂ und MnBr₂, gelöst in nicht getrockneten Lösungsmitteln, versetzt und zur langsamen Kristallisation ohne Schutzgasatmosphäre für je 24 h Ruhen gelassen (vgl. Abb. 4.77). In allen Fällen konnten nach vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels und Waschen der Rohprodukte mit kaltem *i*-PrOH anschließend einkristalline Verbindungen isoliert und erfolgreich mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen werden. Erfreulicherweise zeigte sich, dass in allen Fällen ein entsprechendes, im wässrigen Milieu stabiles Metallasilanolat gebildet wurde. Dies bedeutet einerseits, dass eine Hydrolyse der Si–Si-Bindung stattgefunden hatte, hierfür jedoch offensichtlich das jeweilige Metallsalz notwendig ist. Andererseits zeigt sich aber, dass sich die hydrolysestabilen Metallasilanolate auch bei Anwesenheit mehrerer Donoratome selektiv darstellen lassen.

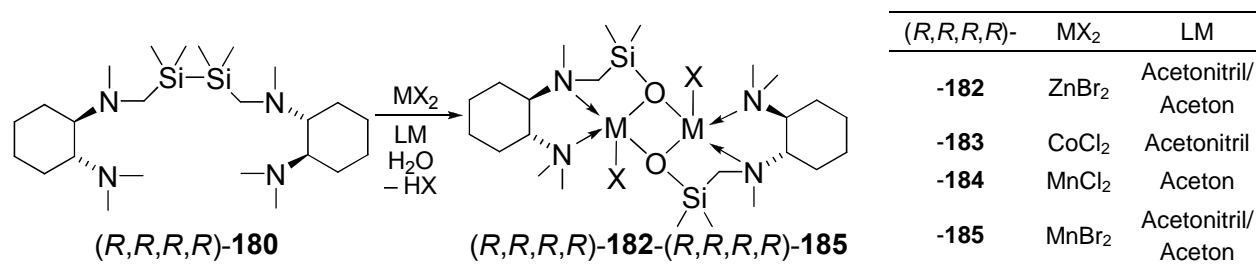


Abb. 4.77 Synthese der TMCDAsubstituierten Metallasilanolate (*R,R,R,R*)-**182** bis (*R,R,R,R*)-**185**.

Die Verbindungen (*R,R,R,R*)-**182**, (*R,R,R,R*)-**183** und (*R,R,R,R*)-**185** kristallisierten im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1 sowie (*R,R,R,R*)-**184** im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁ (vgl. Abb. 4.78, Abb. 4.79, Tab. 4.29 und Tab. 4.29 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung). Als grundlegende Unterschiede zu allen bisherigen Metallasilanolaten lassen sich die folgenden zwei Punkte festhalten:

1.) Die Stickstoffe der Henkel sind nicht protoniert, sondern koordinieren an die Metallionen. Dadurch besitzt das jeweilige metallische Zentrum durch sowohl die Koordination von zwei Sauerstoffen und dem jeweiligen Halogenid als auch den beiden Stickstoffatomen des TMCDÄ-Henkels insgesamt eine Koordinationszahl von fünf, was in einer pseudo-quadratisch-pyramidalen Anordnung resultiert. Auffallend ist dabei, dass bei allen vier Systemen immer der zum Siliciumatom „ β -ständige“ Stickstoff-Metall-Abstand im Vergleich zum zweiten Stickstoff-Metall-Abstand deutlich verlängert ist [bspw. (*R,R,R,R*)-**182**: N1–Zn1 = 2.316(4) Å, N3–Zn2 = 2.319(4) Å vs. N2–Zn1 = 2.131(4) Å, N4–Zn2 = 2.134(4) Å oder (*R,R,R,R*)-**183**: N1–Co1 = 2.290(4) Å, N3–Co2 = 2.289(4) Å vs. N2–Co1 = 2.124(4) Å, N4–Co2 = 2.115(4) Å oder (*R,R,R,R*)-**184**: N1–Mn1 = 2.350(3) Å, N3–Mn2 = 2.357(3) Å vs. N2–Mn1 = 2.273(3) Å, N4–Mn2 = 2.257(4) Å].

2.) An die Metalle ist jeweils nur noch ein Halogenidion gebunden, wodurch insgesamt ein Molekül HX (X = Cl, Br) frei gesetzt worden sein muss. Das dadurch denkbare, hydrohalogenierte Disiloxan (oder HX selbst) konnte jedoch bislang in keinem der Kristallisationsansätze nachgewiesen werden. Dennoch wäre beim Vergleich zu den obigen, (piperidinomethyl)substituierten Metallasilanolaten (sowie den vorgestellten Derivaten) denkbar, dass sich dort ebenfalls unter Ausbildung von sehr reaktiven Spezies ein Molekül HX abspalten lassen könnte. Die weiter unten noch folgenden Ergebnisse bspw. der ESI-MS-Untersuchungen am Zinksilanolat **172** deuten dies durch einfache thermische Behandlung bereits deutlich an, obgleich im Rahmen dieser Arbeit hierzu keine weiteren Untersuchungen unternommen wurden. Dies soll ein wichtiges Ziel zukünftiger Studien darstellen.

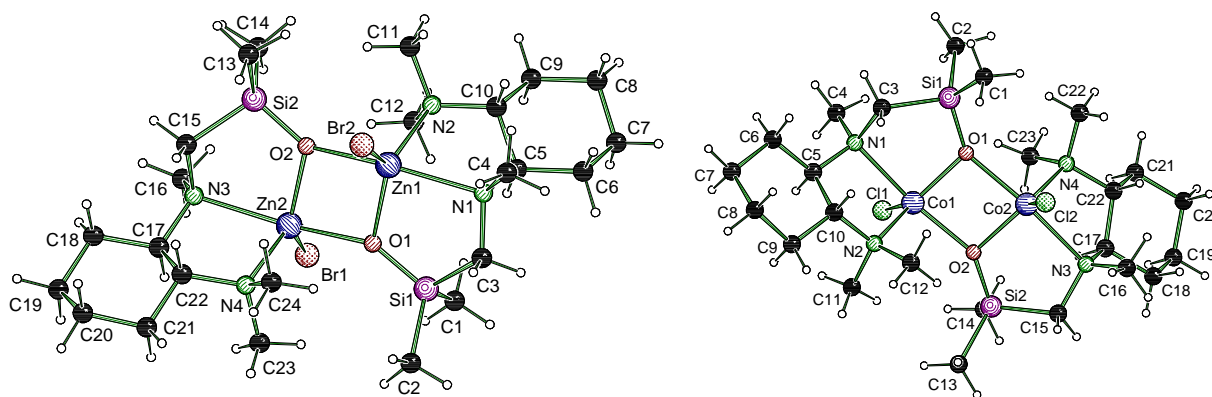


Abb. 4.78 Molekülstruktur von (*R,R,R,R*)-**182** (links) im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N(1)–Zn(1) 2.316(4), N(2)–Zn(1) 2.131(4), N(3)–Zn(2) 2.319(4), N(4)–Zn(2) 2.134(4), O(1)–Si(1) 1.622(4), O(1)–Zn(1) 2.001(3), O(1)–Zn(2) 2.099(3), O(2)–Si(2) 1.619(4), O(2)–Zn(1) 1.979(3), O(2)–Zn(2) 2.122(4); Molekülstruktur von (*R,R,R,R*)-**183** (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Co(1)–O(1) 1.984(3), Co(1)–O(2) 2.078(3), Co(1)–N(2) 2.124(4), Co(1)–N(1) 2.290(4), Co(2)–O(2) 2.001(3), Co(2)–O(1) 2.097(3), Co(2)–N(4) 2.115(4), Co(2)–N(3) 2.289(4), O(1)–Si(1) 1.614(3), O(2)–Si(2) 1.615(3).

Im Falle der Zinksilanolate befinden sich die Zink-Sauerstoff-Abstände [zwischen 1.979(3) und 2.122(4) Å], wie schon bei den weiter oben beschriebenen Systemen im

Bereich von ionisch aufgebauten Zinksilikaten.^[116] Auch die Co–O- [zwischen 1.984(3) und 2.097(3) Å] bzw. die Mn–O-Abstände [zwischen 2.086(5) und 2.115(3) Å] weisen ähnliche Werte auf und deuten somit erneut auf überwiegend ionische Wechselwirkungen als Ursache für die hohe Stabilität dieser Moleküle im wässrigen Milieu hin.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass alle vier isolierten Systeme sich deutlich besser in den gängigen organischen Solventien lösen lassen, als die oben vorgestellten Metallasilanolate mit nur einem Stickstoff im Henkel.

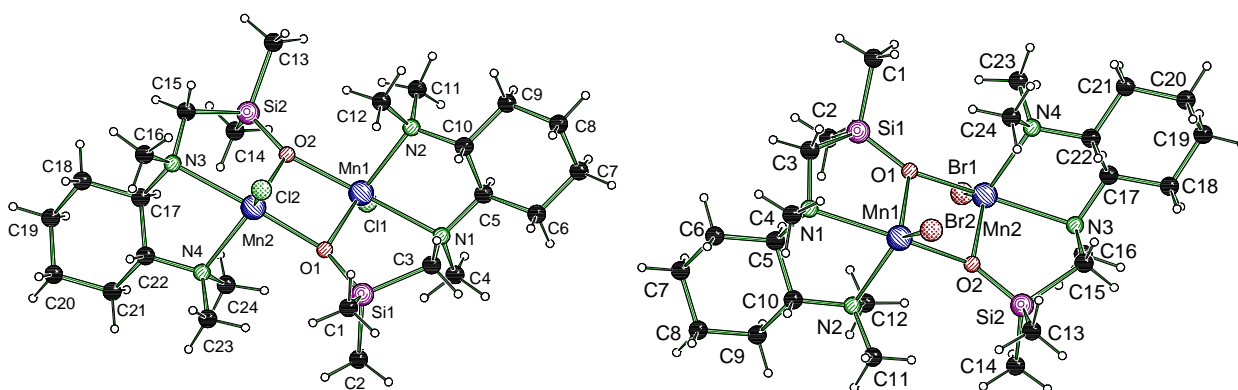


Abb. 4.79 Molekülstruktur von (*R,R,R,R*)-**184** (links) im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mn(1)–O(1) 2.091(3), Mn(1)–O(2) 2.112(3), Mn(1)–N(2) 2.273(3), Mn(1)–N(1) 2.350(3), Mn(2)–O(2) 2.090(3), Mn(2)–O(1) 2.114(3), Mn(2)–N(4) 2.257(4), Mn(2)–N(3) 2.357(3), O(1)–Si(1) 1.617(3), O(2)–Si(2) 1.614(3); Molekülstruktur von (*R,R,R,R*)-**185** (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mn(1)–O(2) 2.123(4), Mn(1)–O(1) 2.096(3), Mn(2)–N(4) 2.255(4), Mn(2)–N(3) 2.360(4), Mn(2)–O(1) 2.113(4), Mn(2)–O(2) 2.090(3), Mn(1)–N(2) 2.248(4), Mn(1)–N(1) 2.364(4), O(1)–Si(1) 1.618(4), O(2)–Si(2) 1.608(4).

Zusätzlich zu den stereogenen Kohlenstoffen der TMCD A-Einheiten wird nun jeweils der zum Silicium β -ständige Stickstoff des (Aminomethyl)henkels aufgrund der vierfachen Koordination in allen Verbindungen selbst zu einem stereogenen Zentrum. Dabei findet man immer jeweils an einem der stereogenen Stickstoffatome (*R*-), am anderen hingegen (*S*)-Konfiguration. Der Grund hierfür dürfte die Bildung des Gesamtsystems mit geringster Energie aufgrund eines Wechselspiels zweier Faktoren sein. Einerseits sollte im durch die Koordination gebildeten Fünfring der größere Substituent (der Silylrest) eine pseudo-äquatoriale Position einnehmen [(*R*)-Konfiguration, vgl. Abb. 4. 80]. Andererseits erfordert die Koordination des zweiten TMCD A-Henkels und der damit verbundene Energiegewinn jedoch offensichtlich aufgrund der geringen Flexibilität des Systems (*S*)-Konfiguration am zweiten Stickstoff. Die Koordination des zweiten TMCD A-Henkels tritt somit in Konkurrenz zur energetisch günstigeren pseudo-äquatorialen Position. Eine genaue Untersuchung der Einstellung des Stereozentrums am Stickstoff auch in Lösung (bspw. mittels Tieftemperatur-NMR-Studien) war nicht Ziel dieser Untersuchungen.

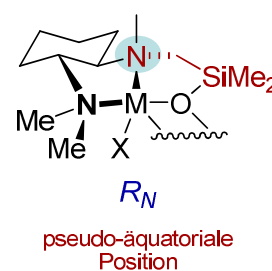
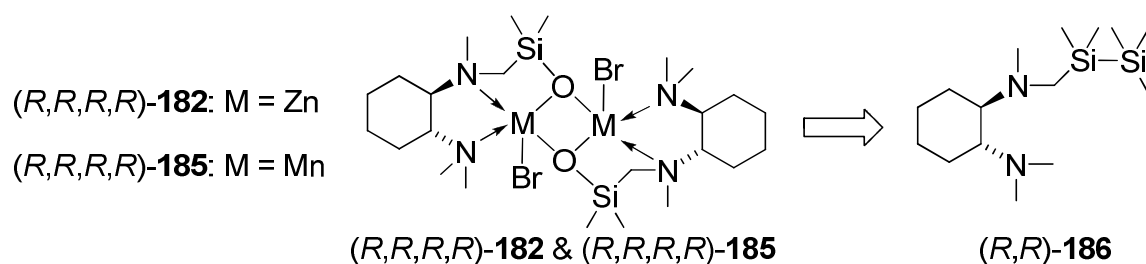


Abb. 4. 80 Schematische Darstellung der (*R*)-Konfiguration des stereogenen Stickstoffes.

Eine weitere, äußerst interessante Beobachtung im Zusammenhang mit diesen Studien zeigte sich bei der Reaktion des in Schema 4.59 gezeigten, unsymmetrischen Disilans (R,R) -**186** mit $ZnBr_2$ bzw. $MnBr_2$ in nicht getrocknetem Aceton [(R,R) -**186** wurde analog zum in Schema 4.58 gezeigten symmetrischen System in einer Ausbeute von 75 % synthetisiert]. Auch hier resultierten beide Ansätze in der erfolgreichen Kristallisation der eben diskutierten Zink- bzw. Mangansilanolate (R,R,R,R) -**182** und (R,R,R,R) -**185**, doch fiel ein bislang nicht identifiziertes Öl mit an, welches die Trimethylsilyleinheit enthalten muss. Auf eine Optimierung und detaillierte Studie wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation verzichtet, jedoch unterstreicht diese Umsetzung unter anderem die hohe Stabilität der gebildeten Metallasilanolate. Überdies zeigt sie auch, dass sowohl die Hydrolyse der Si–Si-Bindung als auch vielmehr die Bildung der Metallasilanolate nicht nur auf symmetrische Systeme beschränkt ist. Von entscheidender Bedeutung für zukünftige Studien ist zudem auch die Tatsache, dass sich die Spaltung und Metallasilanolatbildung auch mit nur einem Aminohenkel verwirklichen lässt.



Schema 4.59 Synthese der Metallasilanolate (R,R,R,R) -**182** und (R,R,R,R) -**185** ausgehend vom symmetrischen Disilan (R,R) -**186**.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse zur Synthese der hydrolysestabilen Metallasilanolate mit sowohl zusätzlichen Donoratomen in der Kette als auch verschiedenen Metallsalzen am Beispiel des Disilans (R,R,R,R) -**180** wurde abschließend hierzu eine Probe von (R,R,R,R) -**180** mit zwei Äquivalenten $HgCl_2$ in nicht getrocknetem Aceton versetzt und erneut für 24 h bei RT zur langsamen Kristallisation ruhen gelassen. Nach Waschen des Rohproduktes mit kaltem *i*-PrOH konnte so auch hier ein einkristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 81 % isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse erfolgreich untersucht werden. Jedoch zeigte sich dabei, dass entgegen den zuvor beschriebenen Umsetzungen mit Metallsalzen keine Hydrolyse oder Spaltung der Si–Si-Einheit stattgefunden hat. Stattdessen handelte es sich um die Eduktverbindung, in welche jeweils ein $HgCl_2$ von einem der beiden TMCDAs-Henkel koordiniert ist. Dies bestätigt indirekt die zuvor getätigte Aussage, dass das Metallsalz zur Hydrolyse der Disilaneinheit nötig ist und zeigt zugleich, dass dieses zweiwertige Metallsalz als erstes der untersuchten offensichtlich nicht in der Lage ist, die Spaltungssequenz und Metallasilanolatbildung einzuleiten.

(R,R,R,R) -**180**· $(HgCl_2)_2$ kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1

(vgl. Abb. 4.81 und Tab. 4.31 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung), wobei sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit befinden. Mit einem Wert von 2.349(2) Å befindet sich der Si–Si-Abstand genauso wie die übrigen Bindungsparameter im bekannten, und bereits im Verlauf dieser Arbeit beschriebenen Bereich von Disilanen (vgl. z.B. Kap. 4.1.1). Auffallend ist die relativ stark verzerrte tetraedrische Geometrie der Quecksilberatome, die maßgeblich von den sehr kleinen N–Hg–N-Bindungswinkeln hervorgerufen wird [z.B. N(2)–Hg(1)–N(1) 78.57(15) °]. Wie für dieses System zu erwarten, weisen die jeweiligen N–Hg-Abstände (bspw. N3–Hg2 und N4–Hg2) vergleichbare Werte auf. Überraschenderweise besitzen die beiden stereogenen Stickstoffatome (S)-Konfiguration und somit die eigentlich ungünstigere *pseudo-axiale* Anordnung. Dies könnte ein Resultat der geringen Flexibilität des Systems im Vergleich zu den zuvor beschriebenen sein, wodurch zur Ausbildung der energetisch günstigen Koordinationsverbindung nur diese Konfiguration möglich ist. NMR-spektroskopische Studien bestätigen die Existenz von nur einer Spezies in Lösung bei RT [hierbei ist es erwähnenswert, dass die Verschiebung im ^{29}Si -Spektrum mit einem Wert von –19.9 ppm sich signifikant von der des Zinksilanolats (*R,R,R,R*)-**182** mit einem Wert von –2.22 ppm unterscheidet, was die ausgebliebene Metallasilanolatbildung bei Verwendung von HgCl_2 zusätzlich bestätigt].

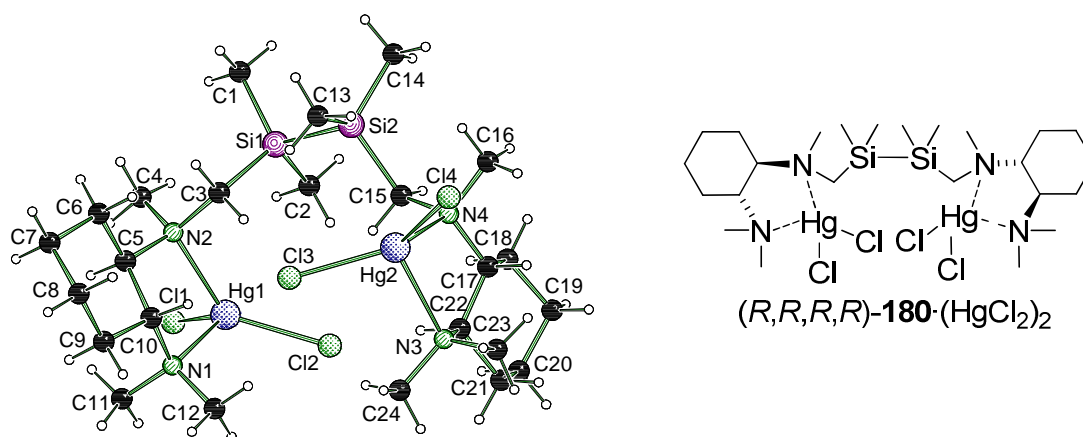


Abb. 4.81 Molekülstruktur von $(R,R,R,R)\text{-180}\cdot(\text{HgCl}_2)_2$ (Molekül 1 von 2) im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hg(1)–N(2) 2.375(4), Hg(1)–N(1) 2.377(5), Hg(2)–N(3) 2.384(4), Hg(2)–N(4) 2.395(5), Hg(3)–N(5) 2.370(4), Hg(3)–N(6) 2.371(4), Hg(4)–N(7) 2.365(5), Hg(4)–N(8) 2.393(5), Si(1)–Si(2) 2.349(2), Si(3)–Si(4) 2.353(2), N(2)–Hg(1)–N(1) 78.57(15), N(2)–Hg(1)–Cl(2) 126.48(12), N(1)–Hg(1)–Cl(2) 101.86(12), N(2)–Hg(1)–Cl(1) 102.13(11), N(1)–Hg(1)–Cl(1) 113.14(12), Cl(2)–Hg(1)–Cl(1) 124.73(5), N(3)–Hg(2)–N(4) 77.94(15), N(3)–Hg(2)–Cl(4) 113.56(11), N(4)–Hg(2)–Cl(4) 103.31(11), N(3)–Hg(2)–Cl(3) 100.36(12), N(4)–Hg(2)–Cl(3) 120.52(11), Cl(4)–Hg(2)–Cl(3) 129.20(5).

Abschließend lassen sich die wichtigsten Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

- Ausgehend vom **symmetrischen Disilan (*R,R,R,R*)-180** lässt sich **Metallsalz-induziert selektiv dessen Si–Si-Bindung im wässrigen Milieu** unter Ausbildung **hydrolysestabiler Metallasilanolate** spalten. **Mangan-** als auch **Zink-**

und **Cobaltsalze** ermöglichen sowohl die Hydrolyse als auch die nachfolgende Metallasilanolatbildung (einzig bei HgCl_2 erfolgte keine Hydrolyse sowie Metallasilanolatbildung). Die Bildung von zwei Metallasilanolaten konnte auch ausgehend vom **unsymmetrischen Disilan (R,R)-186** nachgewiesen werden.

- Bei den erfolgreich isolierten Metallasilanolaten deuten die erhaltenen Ergebnisse wieder auf dominierende, **ionischen Wechselwirkungen als Ursache für die hohe Stabilität** im wässrigen Milieu hin.
- Die Anwesenheit von **zwei koordinierenden Stickstoffen** pro Aminohenkel resultiert in einer **pseudo-quadratisch-pyramidalen Anordnung** des jeweiligen Metalles, die durch eine **Abstraktion eines Moleküles HX** hervorgerufen wird. Dabei liegt keines der Stickstoffe protoniert vor.
- Die vorhandene, **absolute Konfiguration der Stickstoffe** scheint ein Resultat aus günstigster, *pseudo-äquatorialer* Anordnung der sterisch anspruchsvolleren Reste und der erfolgreichen Koordination des Metallsalzes zu sein.

Tab. 4.29 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R,R,R,R)-182 und (R,R,R,R)-183.

Verbindung	(R,R,R,R)-182	(R,R,R,R)-183
Empirische Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_2\text{Zn}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Co}_2$
Formelmass [g·mol ⁻¹]	777.46	675.65
Temperatur [K]		173
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe (Nr.)		P1 (1)
a [Å]	8.2301(7)	8.1864(9)
b [Å]	9.5943(8)	9.4074(10)
c [Å]	11.8555(10)	11.8668(13)
α [°]	113.3740(10)	113.0883(17)
β [°]	97.664(2)	98.0556(18)
γ [°]	94.788(2)	94.0262(19)
Zellvolumen [Å ³]	841.98(12)	824.50(16)
Z		1
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.533	1.361
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.895	1.267
F(000)	400	358
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20	0.30 x 0.30 x 0.10
Messbereich θ [°]	1.90 – 27.00	1.90 – 27.00
Index-Breite	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -15 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	15506	16708
Unabhängige Reflexe	7144 (R _{int} = 0.0275)	7080 (R _{int} = 0.0331)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	

Daten / Restraints / Parameter	7144 / 3 / 335	7080 / 3 / 335
Goodness-of-fit on F^2	1.085	1.098
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0389,$ $wR2 = 0.0889$	$R1 = 0.0441,$ $wR2 = 0.1057$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0446,$ $wR2 = 0.0983$	$R1 = 0.0490,$ $wR2 = 0.1093$
Absoluter Strukturparameter	-0.006(9)	0.014(13)
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.551 und -0.426	0.437 und -0.460

Tab. 4. 30 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R,R,R,R) -**182**, (R,R,R,R) -**183** und (R,R,R,R) -**180**· $(\text{HgCl}_2)_2$.

Verbindung	(R,R,R,R) - 184	(R,R,R,R) - 185	(R,R,R,R) - 180 · $(\text{HgCl}_2)_2$
Empirische Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Mn}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_2\text{Mn}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{N}_4\text{OCl}_4\text{Hg}_2$
Formelmass [g·mol ⁻¹]	667.67	756.57	1013.88
Temperatur [K]		173	
Wellenlänge [Å]		0.71073	
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1$ (4)	$P1$ (1)	$P1$ (1)
a [Å]	9.7534(12)	8.3358(14)	12.4504(3)
b [Å]	8.2560(10)	9.6826(16)	12.8643(3)
c [Å]	21.153(3)	11.9127(19)	13.6435(3)
α [°]	90	113.429(2)	79.809(2)
β [°]	91.128(2)	97.546(3)	66.664(2)
γ [°]	90	95.152(3)	62.697(3)
Zellvolumen [Å ³]	1703.0(4)	863.9(2)	1782.90(7)
Z	2	1	1
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.302	1.454	2.690
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.995	3.139	13.277
$F(000)$	708	390	1352
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20	0.50 x 0.40 x 0.20	0.30 x 0.30 x 0.20
Messbereich θ [°]	0.96 – 26.00	1.90 – 27.00	1.97 – 25.00
Index-Breite	$-12 \leq h \leq 12$ $-10 \leq k \leq 10$ $-26 \leq l \leq 26$	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-15 \leq l \leq 15$	$-14 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	30228	13063	33713
Unabhängige Reflexe	6670 ($R_{\text{int}} = 0.0419$)	7310 ($R_{\text{int}} = 0.0606$)	12437 ($R_{\text{int}} = 0.0320$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2		
Daten / Restraints / Parameter	6670 / 1 / 335	7310 / 3 / 335	12437 / 3 / 669
Goodness-of-fit on F^2	1.010	1.020	1.004
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0476,$ $wR2 = 0.1184$	$R1 = 0.0414,$ $wR2 = 0.0932$	$R1 = 0.0216,$ $wR2 = 0.0344$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0518,$ $wR2 = 0.1216$	$R1 = 0.0524,$ $wR2 = 0.0960$	$R1 = 0.0258,$ $wR2 = 0.0347$
Absoluter Strukturparameter	0.02(2)	0.016(7)	-0.007(3)
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.600 und -0.424	0.730 und -0.797	1.240 und -0.721

4.3.4.4 Variation der Kettenlänge

Eine weitere wichtige Frage betrifft den zur Ausbildung der Metallasilanolate nötigen Abstand des Stickstoffatoms des Aminohenkels zur Si–O–Metall-Einheit, d.h. die Frage nach der Kettenlänge. Zu deren Beantwortung wurde analog zur in Schema 4.54 gezeigten Aminierungsreaktion von **171** das um eine Ethyleneinheit verlängerte 1,3-Bis(chlorpropyl)tetramethyldisiloxan **187** mit einem 4.4 fachen Überschuss an Piperidin für 48 h zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] konnte so das gewünschte bis(piperidinopropyl)substituierte Disiloxan **188** in einer Ausbeute von 69 % erfolgreich isoliert und vollständig charakterisiert werden. Anschließend wurden jeweils zwei Äquivalente eines entsprechenden Metallsalzes [ZnBr₂, ZnCl₂, Zn(OAc)₂, MnBr₂, MnCl₂, CoCl₂ und FeCl₃] in ca. 5 ml nicht getrocknetem Aceton bzw. Acetonitril [bei Zn(OAc)₂ zusätzlich H₂O] gelöst und mit einem Äquivalent des Disiloxans versetzt, was in allen Fällen zur sofortigen Bildung eines Niederschlages führte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren gelang es beim Ansatz mit ZnBr₂ einen für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten, kristallinen Feststoff zu isolieren. Dabei zeigte sich jedoch, dass es sich nicht um das gewünschte Zinksilanolat, sondern um das protonierte Eduktsystem mit ZnBr₄²⁻ als Gegenion handelt (**188**·H₂ZnBr₄). Auch zahlreiche Wiederholungen dieses Kristallisationsprozesses mit veränderten Reaktionsbedingungen (bspw. veränderten Lösungsmitteln, verwendeten Volumina oder der Kristallisation bei –78 °C) resultierten – sofern es zur Kristallisation kam – immer in der Ausbildung dieses Systems. Somit kann am Beispiel des bis(piperidinopropyl)substituierten Disiloxans **188** bislang keine erfolgreiche Spaltungsreaktion sowie Metallasilanolatbildung bestätigt werden. Der Hauptgrund hierfür dürfte die zu große Flexibilität des (Aminopropyl)enkels sein. Dadurch werden wahrscheinlich die reaktiven Gruppen (Metallsalz und Si–O–Si-Einheit) nicht ausreichend genug zusammengebracht, wodurch in der Folge die Spaltung nicht möglich ist.

188·H₂ZnBr₄ kristallisierte aus einer Mischung aus Aceton, Acetonitril, *i*-PrOH und Et₂O im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 (vgl. Abb. 4.82 und Tab. 4.29 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung), wobei sich vier Moleküle in der asymmetrischen Einheit befinden. Wie für diese Verbindungsklasse bekannt,^[123b] liegt der Winkel der zentralen Si–O–Si-Einheit aller vier Moleküle zwischen dem idealen Tetraederwinkel (109.5 °; idealisiert für eine rein kovalente Bindung) und 180 ° (idealisiert für eine ionische Bindung) [144.6(6), 150.4(5), 160.9(7) und 154.9(6) °]. Dem entgegen weisen die ZnBr₄²⁻ Gegenionen aller vier Moleküle jedoch nahezu idealen Tetraederwinkel auf und unterstreichen somit diese bevorzugte räumliche Anordnung von vierfach koordiniertem Zink. Die übrigen Bindungsparameter befinden sich im für Oligosilane bekannten und bereits diskutierten Bereich.

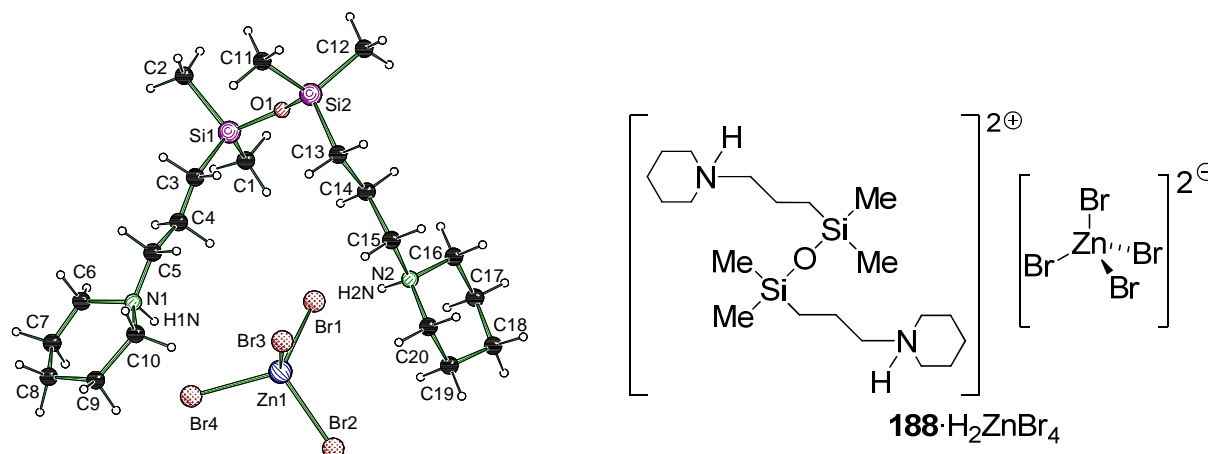
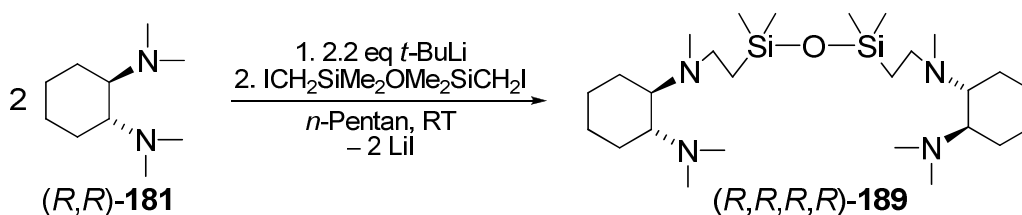


Abb. 4.82 Molekülstruktur von **188**·H₂ZnBr₄ (Molekül 1 von 4) im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Zur besseren Übersicht wurde auf das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome – mit Ausnahme der Wasserstoffe an den Stickstoffatomen – verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C(1)–Si(1) 1.856(17), C(2)–Si(1) 1.761(15), C(3)–Si(1) 1.811(18), C(5)–N(1) 1.37(3), C(11)–Si(2) 1.845(11), C(12)–Si(2) 1.835(16), C(13)–Si(2) 1.869(11), Si(1)–O(1)–Si(2) 144.6(6), Si(3)–O(2)–Si(4) 150.4(5), Si(6)–O(3)–Si(5) 154.9(6), Si(8)–O(4)–Si(7) 160.9(7), Br(1)–Zn(1)–Br(3) 102.44(7), Br(1)–Zn(1)–Br(4) 111.05(8), Br(1)–Zn(1)–Br(2) 109.38(9), Br(4)–Zn(1)–Br(2) 106.54(8).

Als letztes Modellsystem dieser Studien diene das TMCD-funktionalisierte Disiloxan (*R,R,R,R*)-**189** mit Ethyleinheit zwischen Silicium und Stickstoff. Dessen Synthese sollte in Abwandlung der in Schema 4.58 gezeigten Reaktionssequenz durch Lithiierung von (*R,R*)-TMCD (**181**) und anschließender Abfangreaktion mit 1,3-Bis(chlormethyl)-tetramethyldisiloxan (**171**) erfolgen. Jedoch reagierte das lithiierte TMCD selbst bei -78 °C äußerst heftig mit **171**, was eine erfolgreiche Isolierung unmöglich machte. Die genauen Gründe hierfür sind bislang unbekannt. Um diese Reaktion dennoch zu verwirklichen wurde in einem zusätzlichen Reaktionsschritt über eine Finkelsteinreaktion zuvor das Chlorid im Disiloxan gegen ein Iodid ausgetauscht. Unter Verwendung von 1,3-Bis(iodmethyl)tetramethyldisiloxan (**190**) gelang anschließend, obgleich die Reaktion noch immer sehr heftig war, die Umsetzung mit dem lithiierten TMCD bei -78 °C . Nach Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] konnte das gewünschte Disiloxan (*R,R,R,R*)-**189** schließlich in einer Ausbeute von 19 % erfolgreich isoliert werden (vgl. Schema 4.60). Jedoch deutet die sehr geringe Ausbeute auf konkurrierende Reaktionen, wie bswp. Iod-Lithium-Austausch oder ähnliches hin (von einer Optimierung wurde aufgrund der für die nachfolgenden Studien ausreichenden Menge abgesehen).



Schema 4.60 Synthese des TMCD-funktionalisierten Disiloxans (*R,R,R,R*)-**189**

Anschließend wurde das Disiloxan in der bereits beschriebenen Weise mit zwei Äquivalenten ZnBr_2 , $\text{Zn}(\text{OAc})$, MnBr_2 und MnCl_2 in nicht getrocknetem Aceton (bzw. zusätzlich mit Acetonitril und H_2O im Falle des Acetats) umgesetzt und zur langsamen Kristallisation bei RT aufbewahrt. Nach 24 h konnte so im Fall von ZnBr_2 ein für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 91 % isoliert werden. Hierbei zeigte sich, dass keine Spaltung der Si–O–Si-Einheit unter Ausbildung eines Zinksilanolats stattgefunden hatte, sondern das Eduktsystem mit koordiniertem Zinkbromid gebildet wurde (es ist erwähnenswert, dass auch eine substöchiometrische Menge des Metallsalzes in der Ausbildung derselben Verbindung resultierte).

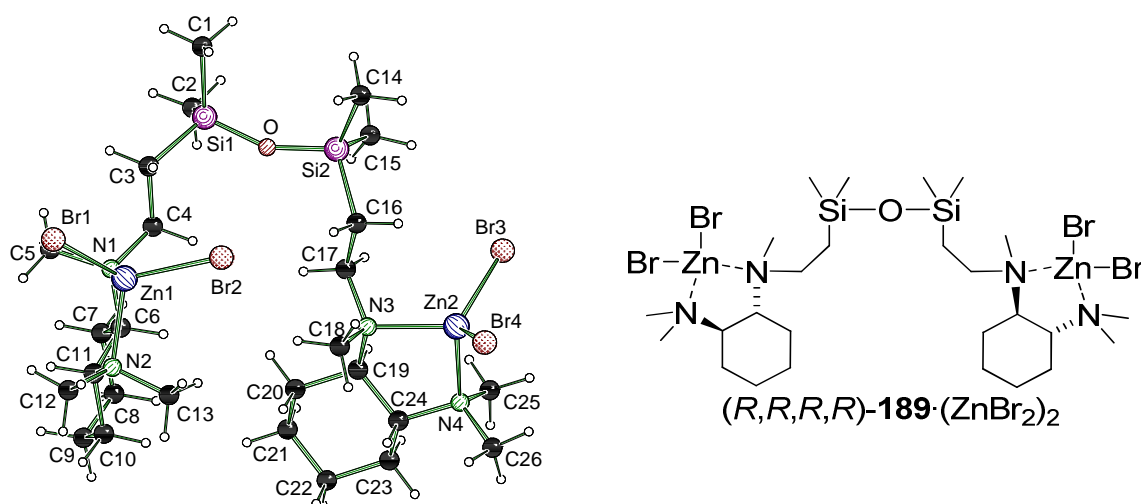


Abb. 4.83 Molekülstruktur von $(R,R,R,R)\text{-189}\cdot(\text{ZnBr}_2)_2$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[119]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)–Zn(1) 2.080(6), N(2)–Zn(1) 2.104(6), N(3)–Zn(2) 2.074(6), N(4)–Zn(2) 2.108(6), O(1)–Si(2) 1.614(5), O(1)–Si(1) 1.619(5), Si(2)–O(1)–Si(1) 155.5(4), N(1)–Zn(1)–N(2) 86.4(2), N(1)–Zn(1)–Br(2) 111.35(16), N(2)–Zn(1)–Br(2) 111.26(18), N(1)–Zn(1)–Br(1) 116.74(15), N(2)–Zn(1)–Br(1) 112.07(17), Br(2)–Zn(1)–Br(1) 115.51(5), N(3)–Zn(2)–N(4) 87.5(2), N(3)–Zn(2)–Br(4) 113.93(15), N(4)–Zn(2)–Br(4) 111.75(19), N(3)–Zn(2)–Br(3) 112.71(15), N(4)–Zn(2)–Br(3) 110.19(19), Br(4)–Zn(2)–Br(3) 116.97(6).

$(R,R,R,R)\text{-189}\cdot(\text{ZnBr}_2)_2$ kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (vgl. Abb. 4.83 und Tab. 4.31 für zusätzliche kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung), wobei sich im Kristall zusätzlich ein Molekül Aceton befindet (nicht mit abgebildet). Wie bereits bei $\mathbf{188}\cdot\text{H}_2\text{ZnBr}_4$ liegt der Winkel der zentralen Si–O–Si-Einheit zwischen 109.5 und 180 ° [155.5(4) °]. Bedingt durch die Koordination durch TMEDA weisen die Zinkatome eine verzerrt, tetraedrische Anordnung der Substituenten auf, was sich wieder auf die sehr kleinen N–Zn–N-Winkel zurückführen lässt [bspw.: N(1)–Zn(1)–N(2) 86.4(2)°]. Wie schon für das Quecksilberaddukt $(R,R,R,R)\text{-180}\cdot(\text{HgCl}_2)_2$ beobachtet, weisen auch hier die jeweiligen N–Metall-Abstände (N1–Zn1 und N2–Zn1) vergleichbare Werte auf.

Beide stereogenen Stickstoffatome besitzen die günstigere (*R*)-Konfiguration. Dies könnte auf die im Vergleich zur oben beschriebenen Quecksilberverbindung hier vor-

handene, deutlich größere Flexibilität der Si–O–Si-Einheit zurückzuführen sein. Eine schnelle, kinetisch kontrollierte Ausbildung dieser stark begünstigten koordinativen Wechselwirkung könnte auch die ausgebliebene Bindungsspaltung und Zinksilanolatbildung erklären, da bei der Bildung des Spaltungsproduktes (obgleich das Produkt thermodynamisch bevorzugt wäre) eine gewisse Aktivierungsenergie nötig ist. Eine wichtige Beobachtung in diesem Zusammenhang bezieht sich auch auf die räumliche Anordnung der TMEDA-Henkel zur Disiloxaneinheit. Wie zu erkennen ist, sind beide Henkel aufgrund ihrer Flexibilität von der Disiloxaneinheit weggedreht und nehmen dabei eine Anordnung ein, bei welcher sie sich selbst möglichst wenig sterisch behindern. Diese fehlende räumliche Nähe zwischen dem Metallsalz und der Si–O–Si-Einheit kann ein entscheidender Grund für die nicht erfolgte Metallasilanolatbildung sein.

Abschließend zu diesen Studien lässt sich somit festhalten, dass es bislang nicht gelang, ausgehend von (aminoalkyl)substituierten Disiloxanen mit Ethyl- bzw. Propyleinheit zwischen Stickstoff und Silicium erfolgreich Metallasilanolate durch Reaktion mit zweiwertigen Metallsalzen darzustellen und mittels Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Jedoch deutet sich in den stattdessen isolierten Systemen an, dass verlängerte, aber zeitgleich stärker fixierte Ketten diese Reaktion in Zukunft dennoch ermöglichen könnten. Dies könnte bspw. durch das Einführen von aromatischen Aminohenkeln gewährleistet werden (vgl. Abb. 4.84 für ein mögliches Startsystem zukünftiger Studien).

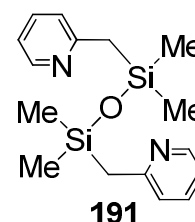


Abb. 4.84 Mögliches Startmolekül zukünftiger Studien.

Tab. 4.31 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **188**·H₂ZnBr₄ und (*R,R,R,R*)-**189**·(ZnBr₂)₂.

Verbindung	188 ·H ₂ ZnBr ₄	(<i>R,R,R,R</i>)- 189 ·(ZnBr ₂) ₂
Empirische Formel	C ₂₀ H ₄₆ Si ₂ N ₂ OBr ₄ Zn	C ₂₉ H ₆₄ Si ₂ N ₄ O ₂ Br ₄ Zn ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	771.78	1007.40
Temperatur [K]		173
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
<i>a</i> [Å]	14.5348(8)	8.3190(9)
<i>b</i> [Å]	14.8850(9)	17.474(2)
<i>c</i> [Å]	33.315(2)	29.819(4)
α [°]	91.975(6)	90
β [°]	95.070(6)	90
γ [°]	115.841(6)	90
Zellvolumen [Å ³]	6408.4(7)	4334.8(9)
Z	8	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.600	1.544
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.844	4.877

$F(000)$	3088	2040
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.10	0.40 x 0.10 x 0.10
Messbereich θ [°]	2.01 – 25.00	1.35 – 25.00
Index-Breite	$-17 \leq h \leq 15$ $-17 \leq k \leq 17$ $-38 \leq l \leq 34$	$-9 \leq h \leq 9$ $-20 \leq k \leq 20$ $-35 \leq l \leq 35$
Gemessene Reflexe	26133	34166
Unabhängige Reflexe	13715 ($R_{\text{int}} = 0.0582$)	7625 ($R_{\text{int}} = 0.1108$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Restraints / Parameter	13715 / 0 / 1121	7625 / 0 / 400
Goodness-of-fit on F^2	1.009	1.021
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0529,$ $wR2 = 0.0990$	$R1 = 0.0536,$ $wR2 = 0.0841$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1225,$ $wR2 = 0.1034$	$R1 = 0.0914,$ $wR2 = 0.0943$
Absoluter Strukturparameter	-	-0.005(12)
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	4.089 und -0.717	0.630 und -0.401

4.3.5 Quantenchemische Studien zum Mechanismus der Bildung

Im Zusammenhang mit den ablaufenden Prozessen während der Reaktion zwischen den Disiloxanen und den Metallsalzen verbleibt eine entscheidende Frage: *Wie lässt sich der Mechanismus der Spaltung der Si–O–Si-Einheit in Disiloxanen und die daraus resultierende Bildung der Metallasilanolate verstehen?* Zu einem besseren Verständnis dieser Frage wurden DFT-Berechnungen [B3LYP/6-31+G(d)]^[127] für einen Zink-unterstützten Hydrolysemechanismus an dem Modellsystem (H₂NCH₂)SiH₂OSiH₃ (kleineres Modell des Disiloxans **172**) über einen penta-kordinierten Übergangszustand durchgeführt (vgl. Abb. 4.85, es sei auf den Metall-kordinierenden Stickstoffhenkel hingewiesen). ZnBr₂(H₂O)₂ wurde als ein mögliches Startsystem des Zinksalzes unter wässrigen Bedingungen gewählt.

Im ersten Schritt der Bindungsspaltung koordiniert die Zinkverbindung **B** an den (Aminomethyl)henkel des Disiloxans **A** unter Abstraktion eines Wassermoleküls. Zusätzlich führt dies zu einer Koordination des Sauerstoffs der Si–O–Si-Einheit an das Zink, was dadurch die reaktiven Gruppen des Startsystems **C** zur nachfolgenden Spaltungsreaktion in räumliche Nähe bringt. Der gesamte Prozess der Bildung von **C** ist um 40 kJ·mol⁻¹ begünstigt im Vergleich zu den nicht koordinierten Startmolekülen und sollte somit bereitwillig bei RT ablaufen. Die folgende, weitere Annäherung des verbleibenden Wassermoleküls an das Siliciumatom von **C** resultiert in der Ausbildung des penta-kordinierten Übergangszustandes **TS**, in welchem die O(ZnBr₂)–SiR₃ Abgangsgruppe axial positioniert ist. Über diese bevorzugte axiale Anordnung der Abgangs-

gruppe im Hydrolyseprozess von penta-koordinierten Siliciumverbindungen wurde bereits zuvor ausführlich von *Krouse et al.* berichtet.^[173] Mit der Bildung des Übergangszustandes **TS** geht eine Verlängerung der Si–O-Bindung einher, was schließlich in der Ausbildung der experimentell vorgefundenen Si–O–Zn-Einheit des Zinksilanolats resultiert. Die Energiebarriere beträgt insgesamt $103 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und sollte somit bei Raumtemperatur zu überwinden sein. Zudem sollten in diesem Mechanismus unberücksichtigte, unter experimentellen Bedingungen aber stattfindende Protonenübertragungen das gebildete „Silylkation“ zusätzlich stabilisieren, was sich in einer signifikanten Erniedrigung der Energiebarriere der Gasphasenrechnungen bemerkbar machen sollte.

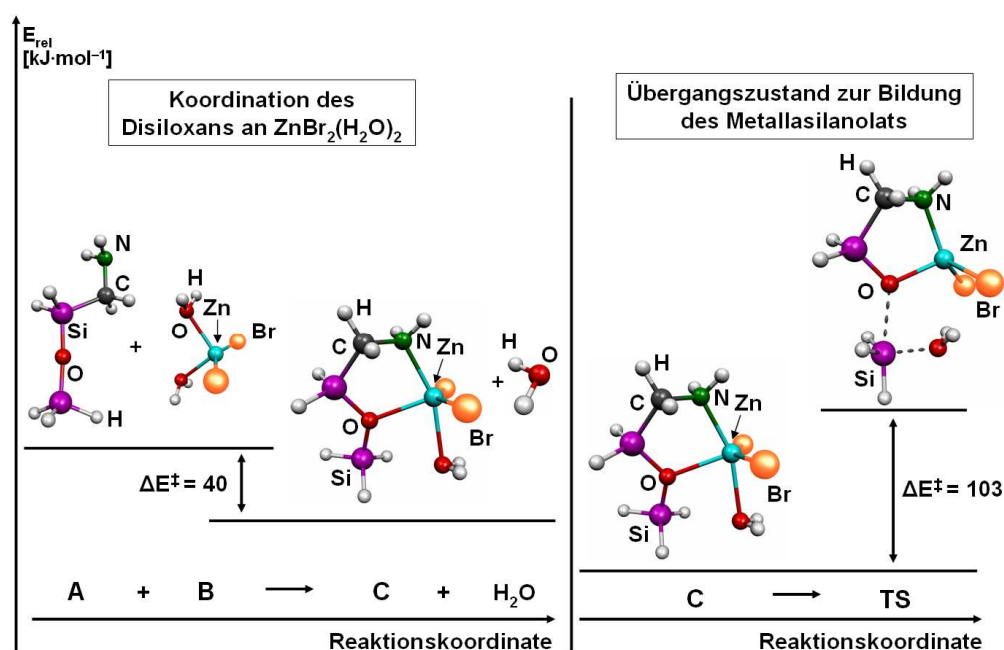


Abb. 4.85 Koordination des Disiloxans $(\text{H}_2\text{NCH}_2)_2\text{H}_2\text{SiOSiH}_3$ (**A**) an $\text{ZnBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**B**) unter Ausbildung der Startverbindung **C** der folgenden Zinksilanolatbildung (links); Übergangszustand **TS** der Silanolatbildung (rechts), *Molekel-Darstellung*^[128].

Dennoch ist diese relativ hohe Energiebarriere in Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse von besonderem Interesse. Wie beschrieben, folgt bei der Synthese von vielen dieser Metallasilanolate direkt auf das Zusammengeben der einzelnen Reaktanden eine starke Trübung bis hin zur sofortigen Bildung eines Niederschlages. Beim Kristallisationsansatz von 1,3-Bis[*cis*-2,6-dimethyl(piperidinomethyl)]tetramethyldisiloxan **177** mit Zink(II)bromid wurden deshalb die Reaktanden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ zusammengegeben, da nur bei dieser tiefen Temperatur die sofortige Bildung eines schwerlöslichen Feststoffes des entsprechenden Zinksilanolats vermieden werden konnte. Diese verlangsamte Bildung bei tiefen Temperaturen konnte auch für andere Systeme beobachtet werden und steht somit im Einklang mit der in den Rechnungen ermittelten, relativ hohen Energiebarriere bei der Bildung der Metallasilanolate. Tab. 4.32 gibt abschließend die absoluten Energien der berechneten Modellverbindungen wieder.

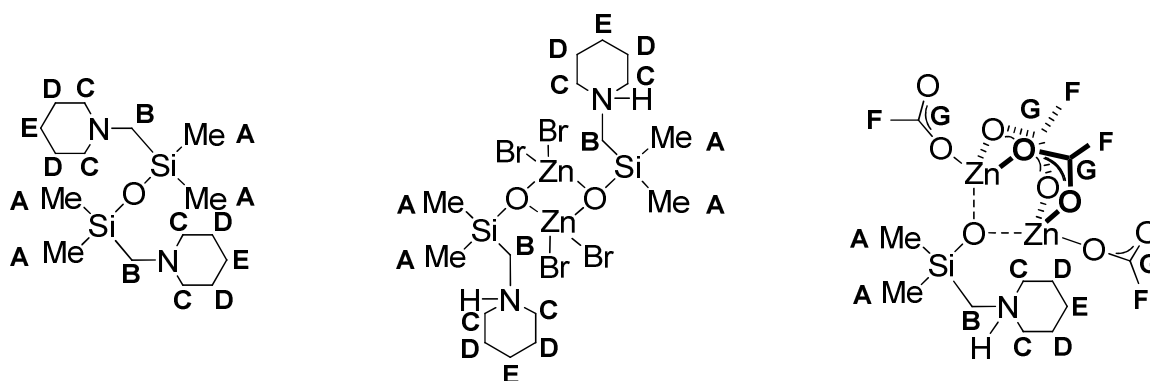
Tab. 4.32 Absolute Energien der berechneten Modellsysteme.

System	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
Disiloxan A	-752.559143	-752.456850
ZnBr ₂ (H ₂ O) ₂ (B)	-7075.634072	-7075.583707
Startverbindung C	-7751.786709	-7751.654469
H ₂ O	-76.422572	-76.401466
Übergangszustand TS	-7751.747452	-7751.615216

4.3.6 NMR-spektroskopische Untersuchungen an ausgewählten Beispielen – Die Frage nach der Situation in Lösung

Bislang wurden ausgiebig die Molekülstrukturen im Kristall der neuen Verbindungs-klasse der hydrolysestabilen Metallasilanolate vorgestellt. Ungeklärt blieb jedoch bislang die Frage nach der Situation in Lösung und somit danach, ob die bestimmten Festkörperstrukturen auch in Lösung erhalten bleiben. Gerade aber die Struktur in Lösung ist von zentraler Bedeutung hinsichtlich der Relevanz des vorgefundenen Strukturmotivs für die siliciumorganische Chemie.

Zur Beantwortung dieser Fragen sollen an dieser Stelle exemplarisch für das Zinkbromid **172**, sowie für das Acetat **175** (aufgrund des vom Grundprinzip ähnlichen Bindungsmotivs von in der Natur vorkommenden Aminosäuren in zinkhaltigen Enzymen) detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen aufgezeigt werden. In beiden Fällen wurden sowohl Festkörper- als auch Lösungs-NMR (Solvens: **172**: DMSO-*d*⁶; **175**: CD₃CN) durchgeführt und mit den Spektren des Eduktsystems **162** (Solvens: CD₃CN) verglichen. Abb. 4.86 zeigt das verwendete Nummerierungsschema der untersuchten Verbindungen.

**Abb. 4.86** Verwendetes Nummerierungsschema der einzelnen Gruppen in **162** (links), **172** (Mitte) und **175** (rechts).

In beiden Zinksilanolaten konnte jeweils nur eine definierte Verbindung in Lösung identifiziert werden, was die bereits mittels Pulverdiffraktometrie bestätigte Homogenität des

gesamten Materials des Festkörpers somit auch in Lösung untermauert. Die ^{29}Si -NMR Spektren zeigten Resonanzsignale bei 4.7 (**172**) bzw. 6.3 (**175**) ppm und befinden sich damit im selben Bereich wie die der Festkörperuntersuchungen (vgl. Abb. 4.87). NMR-quantenchemische Berechnungen [GAIO/B3LYP/IGLO-II//B3LYP/6-31+G(d)]^[127] an **172** und **175** auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigten weiterhin die chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Signale in diesem Bereich der ppm-Skala [für die Berechnungen wurden beide Systeme zuvor auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31+G(d)^[127] energieoptimiert und auf die Übereinstimmung der theoretischen Bindungsparameter mit den experimentellen überprüft].

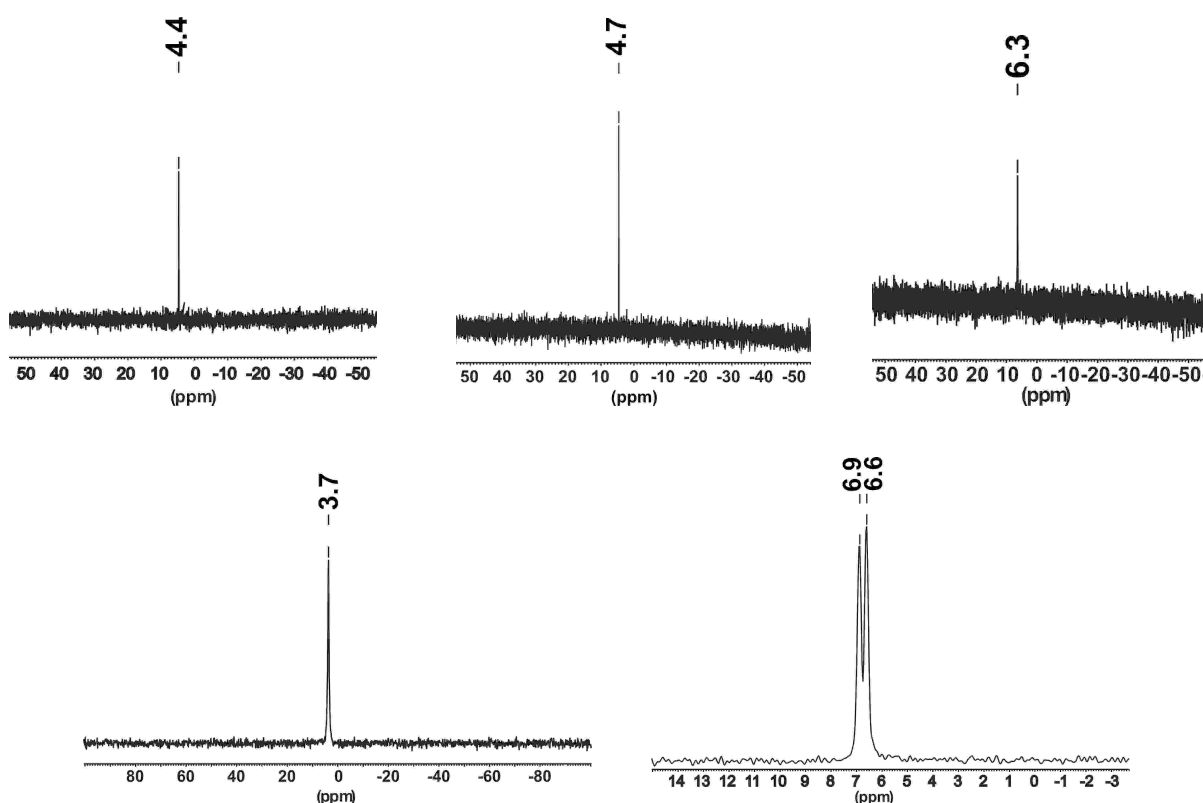


Abb. 4.87 obere Reihe: Lösungs- ^{29}Si -Spektren des Disiloxans **162** (links, in CD_3CN), des Zinkbromids **172** (Mitte, in DMSO-d_6) sowie des Zinkacetats **175** (rechts, in CD_3CN); untere Reihe: Festkörper ^{29}Si -Spektren des Zinkbromids **172** (links) sowie des Zinkacetats **175** (rechts).

Im Festkörper-NMR konnte für das Zinkbromid **172** ein Resonanzsignal bei 3.7 ppm identifiziert werden, wohingegen für das Acetat **175** – auf den ersten Blick überraschend – zwei Signale lokalisiert wurden (6.6 and 6.9 ppm). Bei genauerer Betrachtung ist dieses gedoppelte Signal von **175** aber in perfekter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle, was sich im Festkörper-NMR in der Ausbildung von zwei Signalen im Spektrum widerspiegelt (diese „gedoppelten“ Signalsätze finden sich auch im ^{13}C - und im ^{15}N -Spektrum der Festkörperuntersuchungen von **175** wieder, vgl. Abb. 4.89).

Die ^{13}C -Signale beider Moleküle haben überdies vergleichbare Werte im Festkörper und in Lösung, wobei es erwähnenswert ist, dass die Resonanzsignale der (Piperidino)-methylgruppen im Vergleich zum Eduktdisiloxan zu tiefem Feld verschoben sind. Dies deutet klar auf die in den Einkristallröntgenstrukturanalysen beobachteten, protonierten Stickstoffatome hin (vgl. Abb. 4.88).

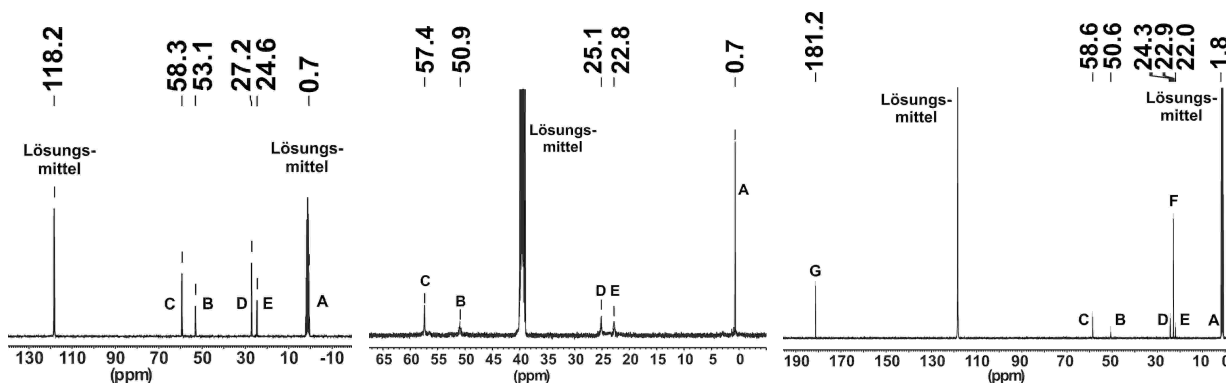


Abb. 4.88 Lösungs- ^{13}C -Spektren des Disiloxans **162** (links, in CD_3CN), des Zincbromids **172** (Mitte, in $\text{DMSO}-d^6$) sowie des Zincacetats **175** (rechts, in CD_3CN).

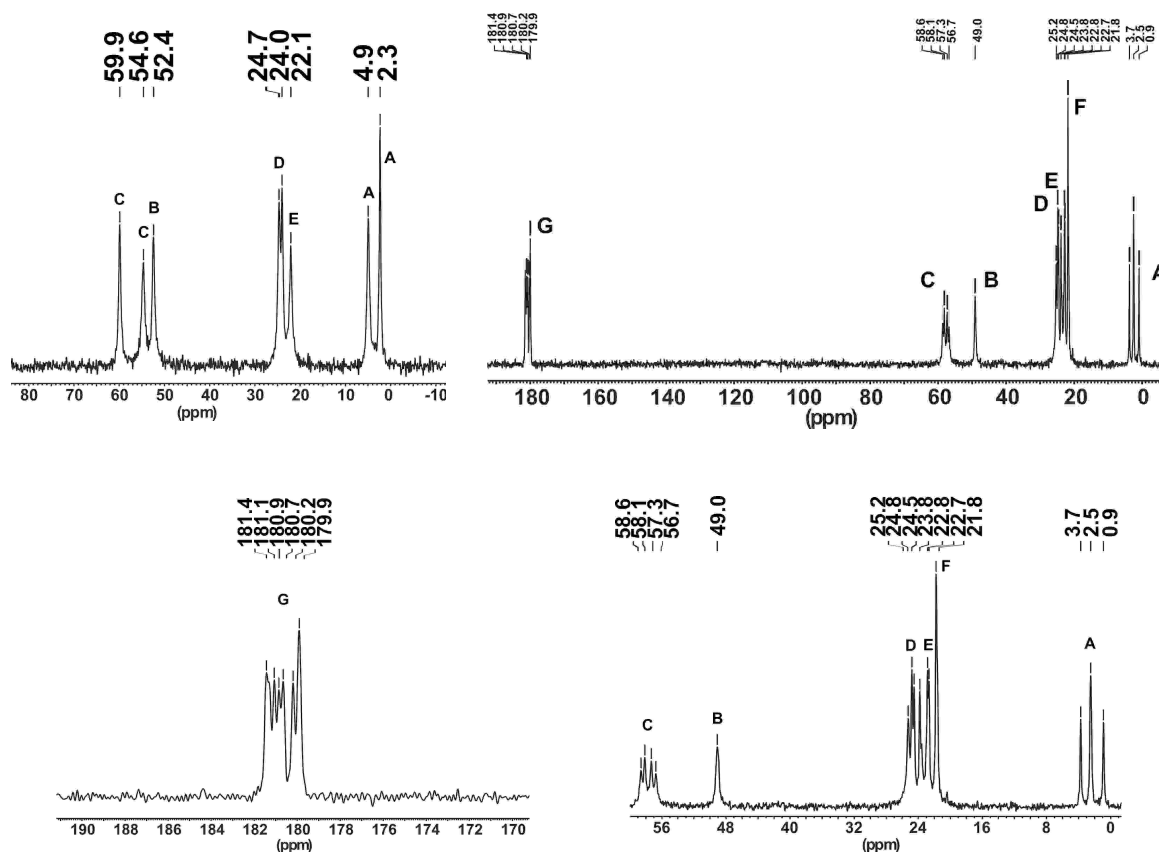


Abb. 4.89 obere Reihe: Festkörper ^{13}C -Spektren des Zincbromids **172** (links) sowie des Zincacetats **175** (rechts); untere Reihe: Vergrößerung der Teilbereiche des Festkörper ^{13}C -Spektrums des Zincacetats **175**.

Im Zusammenhang mit den ^1H -NMR-Spektren ist ein weiteres interessantes Detail von Bedeutung: die $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - (in **172**) bzw. die $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - und $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppen (in **175**) haben unterschiedliche Resonanzsignale was deutlich auf die Komplexierung des jeweiligen Zinksalzes an das Silicium-Fragment hinweist (vgl. Abb. 4.90). Dennoch ist eine solche Aufspaltung der Signalsätze auch denkbar, wenn es in Lösung aufgrund von Gleichgewichtsprozessen zur Änderung der Struktur, bspw. unter Ausbildung eines Hydrobromids oder eines Hydroacetats kommt. Um dies auszuschließen wurden weitere NMR-Untersuchungen der beiden Zinksilanolate in Gegenwart des freien Disiloxans als auch in Gegenwart des jeweiligen Metallsalzes gemacht. Weder die Zugabe des freien Disiloxans noch die Zugabe des Zinksalzes änderte in beiden Proben die Gestalt der Signalsätze (selbstverständlich führte die Zugabe des Disiloxans zum Erscheinen seiner Signale). Somit gibt es bei beiden Verbindungen keinerlei Hinweise auf die Existenz weiterer Komponenten in Lösung, hervorgerufen bspw. durch Gleichgewichtsreaktionen, und die aufgespalteten Signalsätze können nur auf eine Koordination des Zinksalzes zurückgeführt werden.

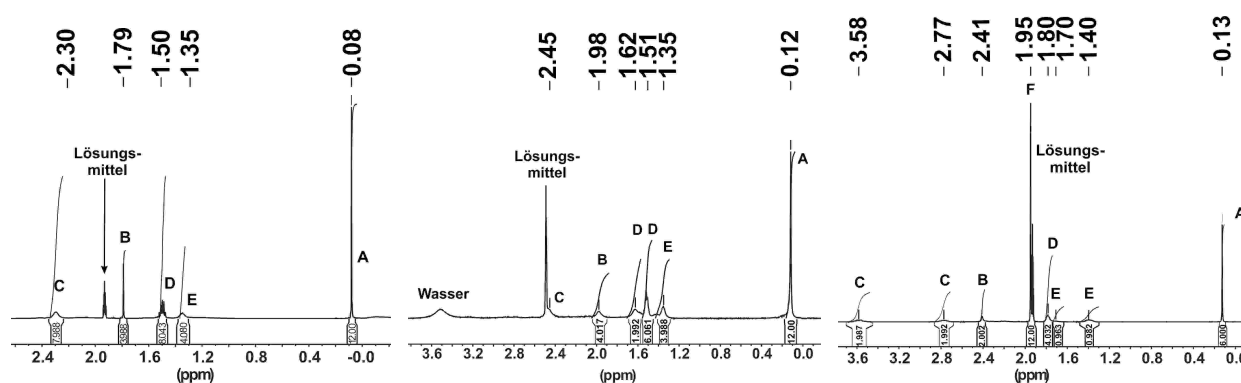


Abb. 4.90 Lösungs- ^1H -Spektren des Disiloxans **162** (links, in CD_3CN), des Zinkbromids **172** (Mitte, in $\text{DMSO}-d_6$) sowie des Zinkacetats **175** (rechts, in CD_3CN); es sei auf den deutlichen Wasserpeak im Spektrum des Zinkbromids hingewiesen.

Als entscheidende Schlussfolgerung dieser NMR Studien bleibt somit festzuhalten, dass alle erhaltenen Ergebnisse auf **dieselbe Struktur der Zinksilanolate (bzw. der Metallasilanolate) in Lösung wie auch im Festkörper** hindeuten.

Massenspektrometrische Studien an **172** und **175**

Als zusätzliche Analyseverfahren wurden abschließend von beiden Zinksilanolaten ESI-MS-Spektren aufgenommen. Dabei zeigte das Massenspektrum von **172** (ESI; Lösungsmittel: CH_3CN) die Abstraktion eines Moleküls HBr vom Gesamtsystem ($m/z = 716.7$). Dies deutet auf die bereits weiter oben angesprochene, mögliche thermische Abstraktion eines Moleküls HX in den Metallasilanolaten zur Erzeugung hoch reaktiver Systeme hin.

Das Massenspektrum von **175** (ESI; Lösungsmittel: CH₃CN) zeigte überraschend ein Signal für das Molekülion bei $m/z = 531.1$, welches eigentlich bei $m/z = 537.0$ erwartet wurde. Diese unerwartete, kleinere Masse konnte schließlich als [**175** – AcOH + (H₂O)₃] identifiziert werden, gebildet durch den Austausch eines Acetats durch drei Moleküle Wasser. Zusätzlich konnte auch die Abstraktion eines Moleküls ZnOAc vom Gesamtsystem identifiziert werden ($m/z = 407.1$).

Somit bestätigen auch die massenspektrometrischen Untersuchungen die hohe Stabilität der zentralen Si–O–Zn-Einheit in Gegenwart von Wasser (eben selbst unter den eher drastischeren Bedingungen der Massenspektrometrie).

4.3.7 Bedeutung der erarbeiteten Ergebnisse für die siliciumorganische Chemie

Viele Bereiche der industriellen, siliciumorganischen Chemie basieren auf der großen Inertheit des zentralen Si–O–Si-Strukturmotivs von funktionalisierten Silikonen gegenüber verschiedensten Reagenzien, Strahlung und Hitze. Jedoch stellt dies zugleich auch den limitierenden Faktor bei der Wiederverwertung von Silikonen dar, da diese bislang weitestgehend als nicht biologisch abbaubar angesehen werden. So gibt es weltweit zahlreiche Forschungsgruppen, die nach einer Möglichkeit zur selektiven Spaltung der Siloxaneinheit suchen,^[174] obgleich bislang nur wenig konkrete Ergebnisse zu dieser Thematik existieren. Erst kürzlich konnten *F. Baud-Grasset* und *J.-C. Palla* einen Weg zur Spaltung von Polydimethylsiloxanen mit Hilfe bestimmter mikroskopischer Pilze (*P. sordida* und *P. chrysosporium*), „vorzugsweise in Anwesenheit mindestens eines Cobalt-Substrats“ aufzeigen. Dabei berichteten sie auch davon, dass ein „nicht an Stickstoff verarmtes Medium, vorzugsweise bei einem nahezu neutralen pH“, offensichtlich von Notwendigkeit für den Erfolg der Spaltungsreaktion ist.^[175]

Zudem ist die Reaktivität der Si–O–Si-Einheit jedoch nicht nur von entscheidender Bedeutung in Hinsicht für einen Abbau der industriell gefertigten Silikone, sondern darüber hinaus auch für siliciumbasierte, biochemische Prozesse, bspw. der Biomineralisation von Kieselsäure zum Aufbau nano-strukturierter Silikatwände in Diatomeen (vgl. Kap. 2.7). Sowohl Amine^[104] als auch die Zinkkonzentration^[106-109] beeinflussen diesen Prozess maßgeblich, obgleich außer Rahmenbedingungen und beeinflussenden Faktoren bislang keine Informationen über involvierte Spezies sowie Mechanismen auf molekularer existieren. Völlig unklar ist u.a. die Frage danach, wie es Diatomeen gelingt, die – aufgrund der benötigten, hohen Konzentrationen an Monokieselsäure (bzw. geringfügig kondensierten Derivaten) eigentlich eintretende – spontane Polymerisation zu Silikaten zu unterbinden bzw. die nicht oder nur geringfügig kondensierten Spezies zuvor zu stabilisieren. Gerade eine unkontrollierte, spontane

Polymerisation würde aber die Bildung der spezie-spezifischen Silikatstrukturen (bislang sind über 200000 unterschiedliche bekannt) ausschließen.^[17]

Die in der vorliegenden Dissertation vorgestellten Metallasilanolate stellen nicht nur die ersten stabilen Verbindungen von Übergangsmetallen dieser Klasse im wässrigen Milieu überhaupt dar (bislang galten molekulare Verbindungen mit Si–O–Metall-Einheit als instabil in Gegenwart von Wasser^[112,113]), sondern zeigen vielmehr eine milde Methode zur Spaltung der starken und unreaktiven Si–O–Si-Bindung mit Hilfe von einfachen, zweiwertigen Metallsalzen auf. Aufgrund der angenommenen großen Hydrolysebereitschaft ist es auch leicht zu verstehen, dass molekulare Systeme mit $R_3Si-O-MX_n$ -Einheit bislang als nicht von Bedeutung unter physiologischen Bedingungen angesehen wurden. Zwar handelt es sich bei den vorgestellten (aminomethyl)-substituierten Metallasilanolaten um Modellsysteme, die keine zellbiologischen oder -physiologischen Wechselwirkungen berücksichtigen noch erklären wollen, doch kann sowohl ihre Bildung als auch Existenz ein entscheidender Ausgangspunkt für ein besseres chemisches Verständnis bspw. bei der Biomineralisation von Kieselsäure in der Natur sein. Gerade die Notwendigkeit der Aminohenkel zur Ausbildung zwitterionischer Strukturen steht hierbei im Einklang mit existierenden Studien zum Einfluss von Silaffinen und Polyaminen auf den Prozess der Silikatstrukturbildung. Die kürzlich von *F. Baud-Grasset* und *J.-C. Palla* vorgestellte Arbeit bezüglich des Cobalt-unterstützten Abbauprozesses von Siloxanen durch Pilze in Stickstoff-haltiger Atmosphäre könnte somit eventuell mit vergleichbaren Verbindungen erklärt werden (vgl. hierzu auch das in Kap. 4.3.4.3 vorgestellte Metallasilanolat mit Cobaltchlorid).

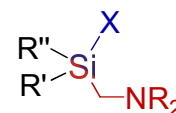
Darüber hinaus zeigt die Unabhängigkeit der Metallasilanolatbildung von sowohl den Metallsalzen, den Substituenten am Silicium, als auch den Aminohenkeln (inklusive der Zahl der Donoratome), dass es sich um ein grundlegendes, bislang unbekanntes Strukturmotiv der siliciumorganischen Chemie im wässrigen Milieu handelt. So sollten diese Systeme auch von entscheidendem Interesse im Bereich der Materialforschung, sowie generell bei Prozessen der siliciumorganischen Chemie bei zeitgleicher Anwesenheit von Silanen, Metallsalzen und Aminen in Gegenwart von Wasser sein. In der Folge könnte darauf basieren auch ein Weg zum gezielten Abbau von Silikonen als das große Ziel zukünftiger Studien stehen.

5 Zusammenfassung und Summary

5.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gibt neue entscheidende Einblicke in die **Synthese und Struktur** sowie in das **grundlegende Verständnis der Reaktivität** einer Vielzahl **siliciumorganischer Verbindungen** und deren Folgeprodukte auf Basis **experimenteller** und detaillierter **struktureller Studien**, als auch **quantenchemischer Untersuchungen**. Durch den gezielten Einsatz funktionalisierter, stereogener Siliciumzentren konnten so wichtige Erkenntnisse zu speziellen stereochemischen Fragen als auch ablaufenden Mechanismen erlangt werden. Basierend auf der **zentralen (Aminomethyl)silyleinheit** der untersuchten Systeme lassen (vgl. Abb. 5.1) sich die Ergebnisse in die folgenden drei großen Bereiche einteilen:

Untersuchtes
Reaktivitätszentrum



(Aminomethyl)-
silyleinheit

Abb. 5.1 Zentrale Einheit der Dissertation.

- A. Studien zur Synthese, Struktur und Reaktivität **enantiomerenreiner Lithiosilane**
- B. **Selektive α -Lithiierung von Silanen** als potentes Werkzeug für die Synthese neuer, funktionalisierter Systeme
- C. Von der **selektiven Spaltung der Si–O–Si-Einheit** in Disiloxanen zu **hydrolysestabilen Metallasilanolaten**

A. Studien zur Synthese, Struktur und Reaktivität enantiomerenreiner Lithiosilane

Aufgrund der ab der dritten Periode auftretenden Hybridisierungsdefekte und der damit verbundenen, relativ hohen konfigurativen Stabilität lithierter Siliciumzentren sind enantiomerenreine Lithiosilane zum gezielten Übertrag ihrer Stereoinformation auf Elektrophile befähigt. Hohe Produktausbeuten und Selektivitäten setzen dabei die Dominanz eines Reaktionsmechanismus voraus. Aufgrund der limitierten Zahl an enantiomerenreinen Lithiosilanen sind jedoch bislang nur wenige Reaktionen mit Elektrophilen untersucht, wodurch auch ihr synthetisches Potential nur wenig verstanden ist. Durch eine systematische Studie an einer Vielzahl unterschiedlichster Halogenelektrophile konnten die Erkenntnisse hierzu in der vorliegenden Dissertation entscheidend erweitert werden.

So zeigte sich, dass die **Reaktion enantiomerenreiner Lithiosilane mit Chlorgermanen unter vollem Erhalt der absoluten Konfiguration des stereogenen**

Siliciumzentrums bei einer Reaktionsführung von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt. Durch die Ergebnisse einer Einkristallröntgenstrukturanalyse des Methylodids des primären Abfangproduktes konnte darüber hinaus eindeutig belegt werden, dass – ausgehend vom (*R*)-konfigurierten Edukt – auch die Zielverbindung mit (*R*)-Konfiguration und somit unter Retention über den gesamten Reaktionsverlauf (e.r. $\geq 99:1$) isoliert werden kann (vgl. Abb. 5.2).

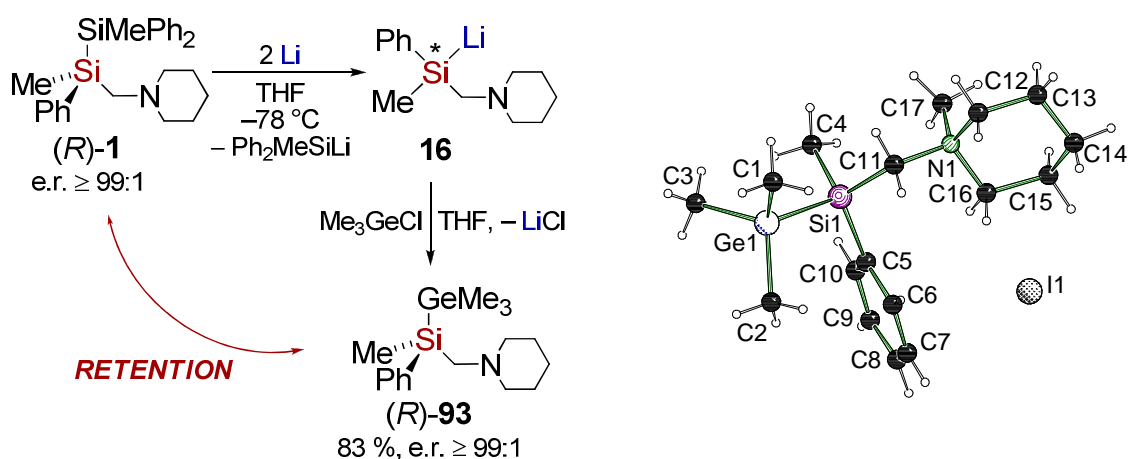


Abb. 5.2 Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Trimethylchlorgerman unter Erhalt der Stereoinformation als Zugang zum enantiomerenreinen Silagerman (*R*)-**93** (links); Molekülstruktur von (*R*)-**93**·MeI (rechts).

In einer analogen Reaktionsführung konnte weiterhin gezeigt werden, dass auch die Umsetzung **enantiomerenreiner Lithiosilane mit Halogensilanen** (Halogen = Cl, Br, I) **unter vollem Erhalt der Stereoinformation (Retention)** verläuft (e.r. $\geq 99:1$). Ein anderes Bild zeigte sich jedoch für eine Reihe von verschiedensten **Halogenorganyle**. Hier hängen sowohl die **Produktausbeute als auch der stereochemische Verlauf** der einzelnen Reaktionen selbst bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ entscheidend von der **Art des eingesetzten Organyls** sowie des **Halogenids** ab (vgl. Abb. 5.3).

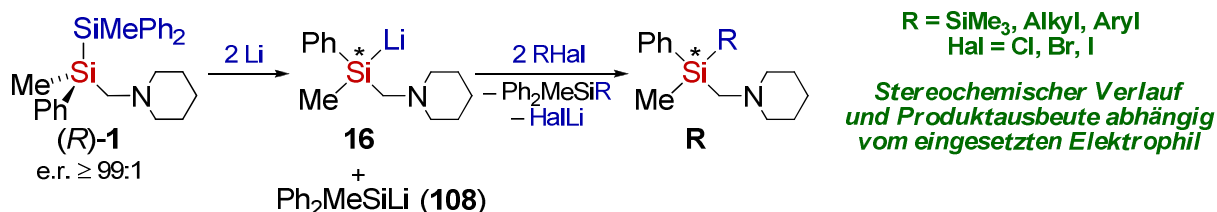


Abb. 5.3 Reaktion des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Halogenorganyle: sowohl Produktausbeute als auch Stereoselektivität hängen vom Elektrophil ab (analog wurde die Reaktionsfolge mit dem enantiomerenreinen Disilan (*R*)-**17** und Halogenbenzolen durchgeführt).

Basierend auf der Ausbeute des jeweiligen Primärproduktes sowie dessen Enantiomerenverhältnisses lassen sich die erhaltenen Ergebnisse in sechs unterschiedliche Kategorien einteilen, angefangen bei Umsetzungen mit hohen Ausbeuten und hohen

Enantiomerenverhältnissen bis hin zu niedrigen Ausbeuten und niedrigen Enantiomerenverhältnissen. Die folgende Tab. 5.1 gibt diese Beobachtungen zusammenfassend wieder.

Tab. 5.1 Ergebnisse der Umsetzung des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit Halogenelektrophilen [* 50 % entspricht vollständiger Umsetzung zum gewünschten Primärprodukt (das aufgrund der Methode mit entstehende Silan ist hier das einzige Nebenprodukt); ** absolute Konfiguration experimentell bestimmt; *** Umsetzung mit dem Lithiosilan **29**].

Abfangreagenz (RHal)	Anteil des Primärproduktes im Gemisch [%]	e.r. des Primärproduktes (R)	Einteilung der Abfangreagenzien und Produkte
Trimethylchlorgerman	50*	99:1**	<i>Hohe Ausbeute und hohe Enantiomerenverhältnisse</i>
Triorganylchlorosilane	50*	99:1**	
Trimethylbromsilan	50*	99:1**	
Trimethyliodsilan	50*	99:1**	
(Chlormethyl)-trimethylsilan	50*	3:97	
Chlorbenzol***	48*	78:22**	
(Iodmethyl)-trimethylsilan	43	61:39	<i>Hohe Ausbeute und niedrige Enantiomerenverhältnisse</i>
4-Chloranisol	42	50:50	
1-Chlornaphthalin	41	51:49	
Brombenzol***	48	70:30**	<i>Hohe/akzeptable Ausbeute und gute Enantiomerenverhältnisse</i>
(Brommethyl)-trimethylsilan	36	78:22	
4-Bromanisol	36	19:81	
Iodbenzol***	48	50:50**	<i>Hohe/akzeptable Ausbeute und niedrige Enantiomerenverhältnisse</i>
Neopentylchlorid	36	45:55	
Neopentylbromid	32	61:39	
4-Iodanisol	37	34:66	
2-Chloranisol	30	67:33	
(Chlormethyl)-phenylsulfid	25	18:82	<i>Niedrige Ausbeute und gutes Enantiomerenverhältnis</i>
Neopentyljodid	29	55:45	<i>Niedrige Ausbeute und niedrige Enantiomerenverhältnisse</i>
2-Bromanisol	22	50:50	
2-Iodanisol	27	47:53	
1-Bromnaphthalin	12	41:59	
1-Iodnaphthalin	9	51:49	

Bei Berücksichtigung aller Ergebnisse der hier durchgeführten Studien bezüglich der Umsetzung enantiomerenreiner Lithiosilane mit Halogenelektrophilen lassen sich die folgenden, grundlegenden Aussagen zu deren Reaktivität treffen:

- **Hohe Stereoselektivitäten und Produktausbeuten** werden in allen Fällen nur dann erreicht, wenn bei der jeweiligen Abfangreaktion **ein Mechanismus dominiert**.

- Die Reaktion enantiomerenreiner Lithiosilane mit **Chlorgermanen** und **Halogensilanen** (Chlor, Brom und Iod) verläuft hoch selektiv **unter Retention** der absoluten Konfiguration am stereogenen Silicium.
- Die Reaktion von enantiomerenreinen Lithiosilanen mit aliphatischen **Chlororganen** verläuft bevorzugt **unter Retention** der absoluten Konfiguration über einen **S_N2-Mechanismus**, wohingegen aliphatische **Bromorganyle** bevorzugt **unter Inversion** der absoluten Konfiguration einen at-Komplex bildenden **Halogen-Lithium-Austausch** eingehen. Bei den **Iodspezies** spielt zunehmend ein **radikalischer Mechanismus** eine tragende Rolle.
 - Generell **verschlechtert** sich hierbei das erhaltene **Enantiomerenverhältnis beginnend bei den Chlorspezies über das Brom- bis hin zum Iodanalogon** aufgrund konkurrierender Mechanismen.
 - Je stärker die jeweilige **Zwischenstufe** (penta-koodinierte Spezies des S_N2-Mechanismus oder at-Komplexes) durch das verwendete **Elektrophil stabilisiert wird, desto selektiver die Reaktion** und desto **höher die Enantiomerenverhältnisse und Produktausbeuten**.
- Die Reaktion von enantiomerenreinen Lithiosilanen mit **aromatischen Halogenelektrophilen** lieferte **insgesamt schlechtere Ergebnisse** hinsichtlich Enantioselektivität und Produktausbeute. Dennoch verlaufen die **Reaktionen des enantiomerenreinen Lithiosilans 29 mit Chlor- und Brombenzol mit guten Stereoselektivitäten und hohen Produktausbeuten unter Inversion**.
 - **Quantenchemische Berechnungen** sprechen für den bevorzugten Ablauf der beiden Reaktionen **über einen at-Komplex**.

Zusätzlich wurde in Zusammenhang mit den enantiomerenreinen Lithiosilanen deren Bildung durch **Silicium-Element-Bindungsspaltung** (Element = Si, C oder Ge) in Oligosilanen mit Lithium zum generellen Verständnis dieser Reaktionen selbst untersucht. Bereits während der eigenen Diplomarbeit zeigte sich, dass neben der i.d.R. gewünschten, selektiven Spaltung der zentralen Si–Si-Bindung in Disilanen in Abhängigkeit der Substituenten als Konkurrenz auch die Spaltung einer Si–C-Bindung zum am Silicium gebundenen Aromaten möglich ist. So führte die Umsetzung des Disilans **17** mit elementarem Lithium zur selektiven Spaltung der Si–C-Bindung zum Phenylsubstituenten, obgleich auf der Grundlage eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes mit einem Edukt-ähnlichen Übergangszustand die bevorzugte Spaltung der Si–Si-Bindung zu erwarten gewesen wäre. Dem entgegen wurde bei der Reaktion des homologen Silagermans **93** mit elementarem Lithium erwartungsgemäß selektiv die Spaltung der schwächsten Bindung – zwischen Silicium und Germanium – im Experiment beobachtet (vgl. Abb. 5.4).

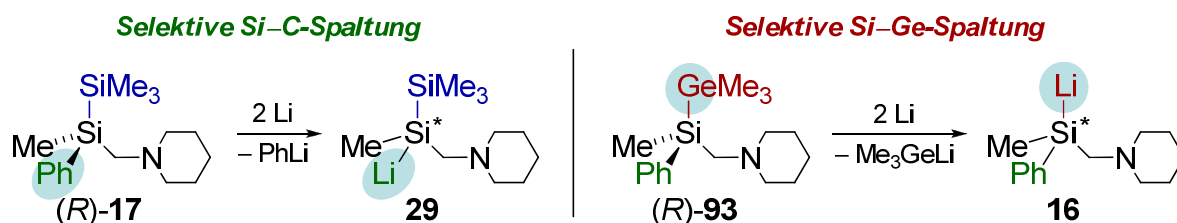


Abb. 5.4 Reaktionen des enantiomerenreinen Disilans (R)-17 (links) bzw. des enantiomerenreinen Silagermans (R)-93 (rechts) mit elementarem Lithium.

Mit Hilfe **quantenchemischer Studien** wurde im Anschluss die Frage nach den Ursachen dieser unterschiedlichen Reaktivitäten der verwandten Verbindungen untersucht. Da im ersten Schritt der Bindungsspaltungen mit Lithium ein Elektronentransfer vom Metall auf das Silan angenommen wird, wurden Studien zum Mechanismus der Bildung an Modellen der neutralen Systeme (HOMO und LUMO), sowie deren Radikalanionen (SOMO, nach dem ET) durchgeführt (vgl. Abb. 5.5). Die erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die im Experiment beobachtete **Änderung der Reaktivität** vom Disilan **17** zum Silagerman **93** durch den **unterschiedlichen ionischen Anteil** in den relevanten Bindungen sowie der veränderten Lage des SOMO's – und dem somit **veränderten, bindenden Anteil** (v.a. dem **π -bindenden Anteil zum Aromaten**: stärker im Silagerman) – hervorgerufen wird.

Aufbauend von diesen ersten Resultaten zeigte sich bei einer Serie weiterer experimenteller Studien zur **Si–Element-Spaltung** (Element = Si, C), dass diese Reaktionen jedoch keineswegs nur selektiv, sondern auch – z.T. nur in Abhängigkeit von der Temperatur (Verbindungen **92** und **103**) – unter Bildung von **Produktgemischen** durch unterschiedliche Spaltungsreaktionen (Si–Si- und Si–C-) ablaufen können (vgl. Abb. 5.6).

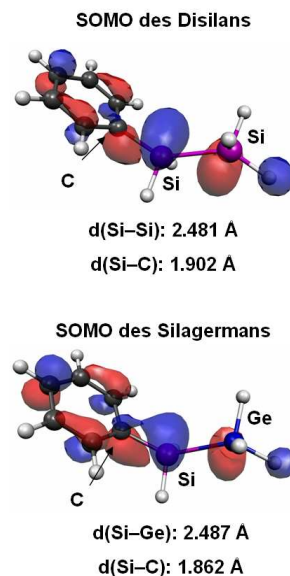


Abb. 5.5 Berechnete SOMO's des Silagermans und des Disilans [B3LYP/6-31+G(d)].

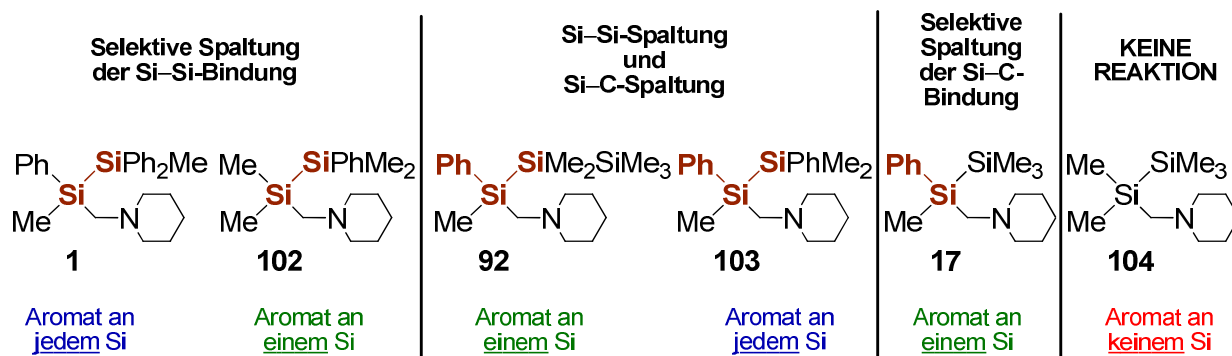


Abb. 5.6 Si–Si-Spaltung vs. Si–C-Spaltung bei der Reaktion mit elementarem Lithium an einer Reihe von funktionalisierten Oligosilanen.

Nach einer allgemeinen Formulierung der Reaktivität von Oligosilanen gegenüber Lithium sollten sich alle Disilane mit mindestens einem aromatischen Substituenten an jedem Silicium selektiv an ihrer zentralen Si–Si-Bindung spalten lassen. Diese Aussage konnte durch die hier durchgeführten Experimente nicht bestätigt werden (vgl. bspw. **103** in Abb. 5.6). Vielmehr zeigte sich in quantenchemischen Untersuchungen, dass der Aromat zwar sehr wohl für den Ablauf einer Spaltungsreaktion im Allgemeinen verantwortlich ist, indem er das im ET übertragene Elektron (erster Schritt der Spaltung) auf dem Oligosilan in einem Orbital geeigneter Gestalt und Energie stabilisiert. Jedoch wird das reaktive Zentrum durch ein **Wechselspiel zwischen der durch den ET hervorgerufenen Bindungsverlängerung** der relevanten Bindungen und dem **Ausmaß des bindenden und antibindenden Anteils** zwischen selbigen bestimmt. Ausreichend große **Bindungsverlängerung** und **σ -antibindender Anteil der Si–Si-Bindung** unter zeitgleicher Stabilisierung der Si–C-Bindung zum Aromaten durch einen **π -bindenden Anteil** führt so zur selektiven Si–Si-Spaltung. Abb. 5.7 gibt die berechneten Grenzorbitale des Disilans **1** mit selektiver Si–Si-Spaltung, sowie des Disilans **17** mit selektiver Si–C-Spaltung im Experiment exemplarisch für die durchgeführten Studien wieder.

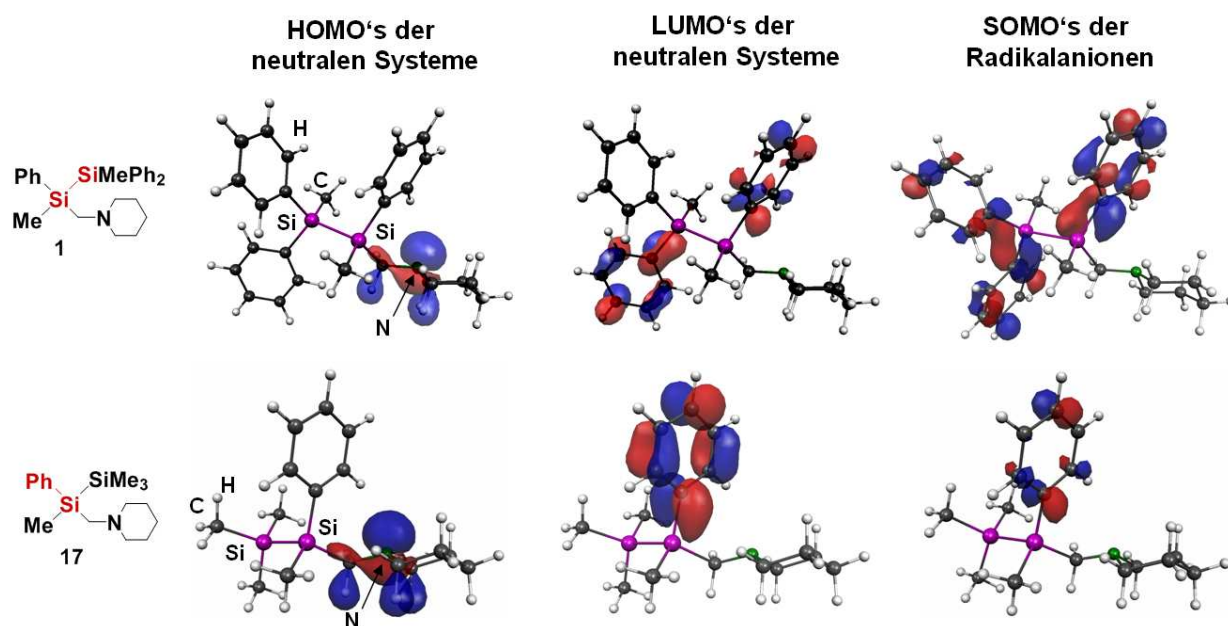


Abb. 5.7 Berechnete Grenzorbitale des Disilans **1** (oben, selektive Si–Si-Spaltung) sowie des Disilans **17** (unten, selektive Si–C-Spaltung) [B3LYP/6-31+G(d)].

B. Selektive α -Lithiierung von Silanen als potentes Werkzeug für die Synthese neuer, funktionalisierter Systeme

Die Einführung von (Aminomethyl)henkel in funktionalisierte Silane ist eine elegante Methode, die eigentlich nicht mögliche, direkte Deprotonierung α -ständiger Gruppen dennoch zu verwirklichen. Darüber hinaus bewirkt die Fixierung des Lithiums am metallierten Kohlenstoff durch die sog. *side-arm complexation* eine signifikante Erhöhung der Inversionsbarriere und erlaubt dadurch sogar stereoselektive Transformationen (in Abhängigkeit des verwendeten Abfangreagenzes sowohl unter Inversion als auch unter Retention bekannt). Obgleich bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Abfangreagenzien untersucht wurde, so fehlten bislang Informationen über die Faktoren, welche die erhaltene Stereochemie verursachen. Zur Beantwortung dieser Fragen wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation detaillierte Studien zur Reaktivität, der Struktur und dem stereochemischen Verlauf der Lithiierung des Benzylsilans (*S*)-**74** und der folgenden Abfangreaktion mit Trimethylzinnchlorid durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Deprotonierung bei tiefen Temperaturen im unpolaren *n*-Pentan zum hoch diastereomerenangereicherten α -lithiierten (*R,S*)-**78**·Quinuklidin führt, welches sich anschließend unter **Inversion** (Angriff von der Rückseite) **des stereogenen Kohlenstoffatoms** zum α -funktionalisierten Stannan (*S,S*)-**85** (d.r. \geq 98:2) umsetzen lässt. Der stereochemische Verlauf der Gesamtreaktion wurde über das Methylidiod (*S,R,S*)-**85**·MeI bestimmt (vgl. Abb. 5.8).

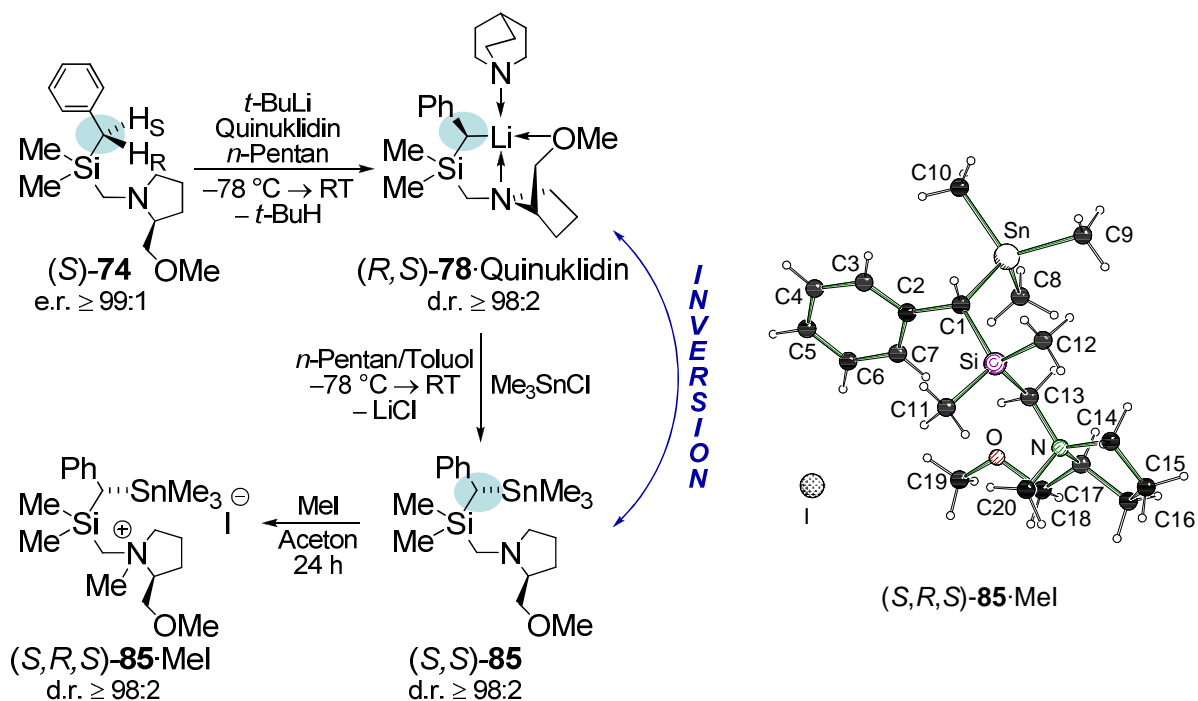


Abb. 5.8 Synthese von (*R,S*)-**78**·Quinuklidin und dessen Umsetzung mit Me_3SnCl unter selektiver Inversion (links); Molekülstruktur von (*S,R,S*)-**85**·MeI (rechts).

Aufgrund der hohen Qualität der Kristalle des α -lithiierten (*R,S*)-**78**-Quinuklidin konnten in Zusammenarbeit mit der Gruppe von *D. Stalke* erstmals **hochaufgelöste Elektronendichtestudien** an solch einem System durchgeführt werden. Mittels dieser Untersuchungen ließen sich u.a. drei zentrale und entscheidende Fragen in Zusammenhang mit der Reaktivität α -lithierter Benzylsilane beantworten:

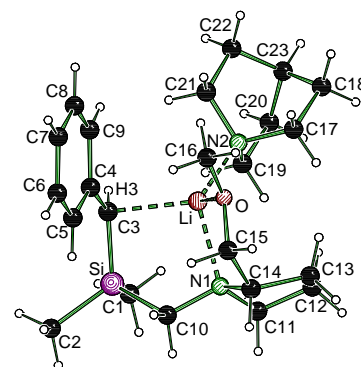


Abb. 5.9 (*R,S*)-**78**-Quinuklidin.

i) Überraschenderweise erwies sich der **Einfluss des Aromaten** hinsichtlich der **Stabilisierung der negativen Ladung viel geringer** als erwartet. Die negative Ladung sitzt nahezu ausschließlich auf dem lithiierten Kohlenstoffzentrum und entspricht somit nicht dem klassischen Bild einer idealen Mesomeriestabilisierung in den Ring. Die dennoch beobachtete, geringfügige Stabilisierung führt weiterhin zu einer **unsymmetrischen Ladungsverteilung auf dem aromatischen Substituenten** (vgl. Abb. 5.10).

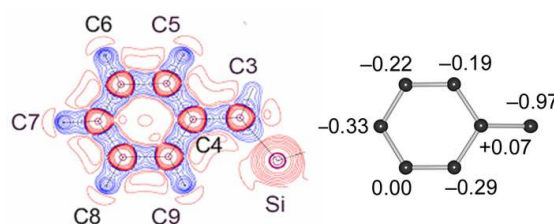


Abb. 5.10 Laplacian-Verteilung in der C3–C6–C8-Ebene (links) und integrierte Ladungen [e] (rechts) von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin.

ii) Zudem zeigte sich aus der Gestalt der Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho(r)$ [bei konstantem $\nabla^2\rho(r)$], dass die im Molekül vorliegende, planare Anordnung der Substituenten um das metallierte Kohlenstoffatom entgegen den Erwartungen kein lone-pair in Form eines *p*-Orbitals zur Folge hat, wodurch dies nicht zur Erklärung des experimentell beobachteten, ausschließlichen Rückseitenangriffs herangezogen werden kann. Vielmehr ist die Elektronendichte in Richtung der sterisch stark abgeschirmten und deshalb nicht reagierenden Vorderseite (zum Lithium) polarisiert. Die **experimentelle Reaktivität** gegenüber Me_3SnCl lässt sich schließlich durch die **Ladungsverteilung im gesamten Molekül** verstehen. Das ESP (bestimmt aus der experimentellen Elektronendichteverteilung, vgl. Abb. 5.11) zeigt im Molekül zwei mögliche Stellen für einen elektrophilen Angriff, wobei aus chemischer Sicht nur der Rückseitenangriff über die benzyliche Einheit von Relevanz ist. Dies resultiert in der experimentell beobachteten Inversion.

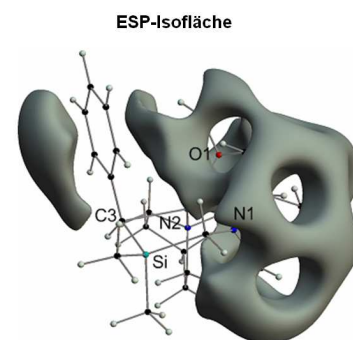


Abb. 5.11 ESP-Isofläche von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin.

iii) Als letztes wichtiges Ergebnis konnte die Frage nach der **Natur der chemischen Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Lithium** beantwortet werden. Basierend auf der Laplacian-Verteilung $\nabla^2\rho(r)$ entlang der Bindungspfade zwischen

dem Lithium und den daran gebundenen Atomen (O, N und C) zeigte sich, dass die Li–C-Bindung zwar einen weniger stark ausgeprägten ionischen Charakter besitzt als die Li–O- oder Li–N-Bindung, aber dennoch als überwiegend ionisch anzusehen ist.

Im zweiten Teilbereich der Studien zur selektiven α -Lithiierung von Silanen wurden erstmals die bis dahin synthetisierten Di- und Trisilane als Vertreter der Klasse der Oligosilane hinsichtlich ihrer Eignung für diese Funktionalisierungsreaktion untersucht (rein alkylsubstituierte Oligosilane lassen sich nicht in α -Stellung deprotonieren). Dabei zeigte sich, dass sich diese Systeme mit *t*-BuLi deprotonieren lassen und diese **Deprotonierungen** überdies in allen Fällen **regioselektiv an den Methylgruppen der stereogenen Siliciumzentren** erfolgen (vgl. Abb. 5.12).

Im Experiment regioselektive Deprotonierungen an den Methylgruppen der stereogenen Siliciumatome

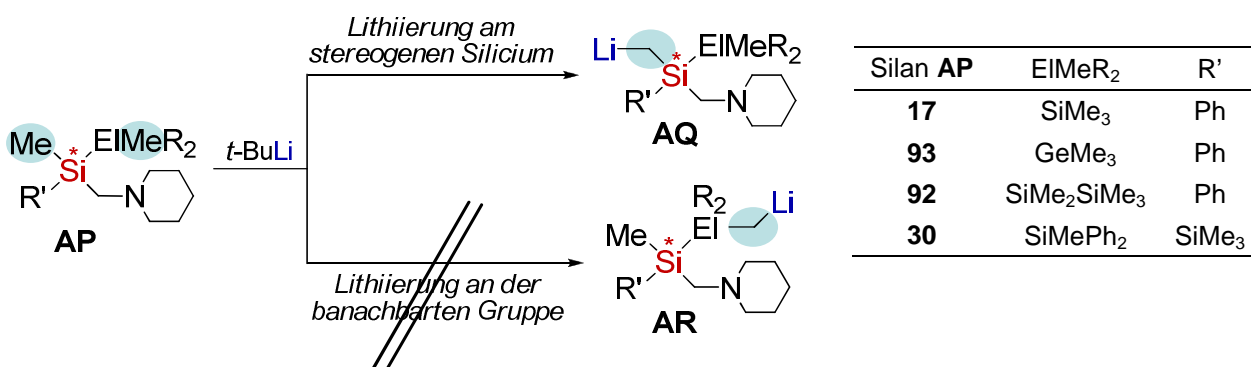


Abb. 5.12 Regioselektive α -Lithiierung funktionalisierter Oligosilane mit *t*-BuLi.

Quantenchemische Studien bestätigten die im Experiment vorgefundene, selektive Deprotonierung der Methylgruppen in α -Stellung zum stereogenen Silicium aufgrund eines sowohl deutlich günstigeren Grundzustandes als auch Übergangszustandes im Vergleich zur alternativen Deprotonierung anderer Methylgruppen.

Entgegen den beschriebenen Synthesen enantiomerenreiner, siliciumchiraler Oligosilane über enantiomerenreine Lithiosilane besteht bei dieser Reaktion selbst bei Raumtemperatur **keinerlei Gefahr des Verlustes der Stereoinformation**. So konnten bspw. ausgehend vom Disilan (*R*)-**17** die enantiomerenreinen, α -funktionalisierten siliciumchiralen Systeme (*R*)-**132** und (*R*)-**133** (e.r. $\geq 99:1$) erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Die selektive α -Lithiierung enantiomerenreiner, (piperidino-methyl)substituierter Di- und Trisilane, sowie des Silagermans stellt somit eine elegante neue Methode zur Darstellung neuer, stereochemisch reiner Oligosilane dar (vgl. Abb. 5.13).

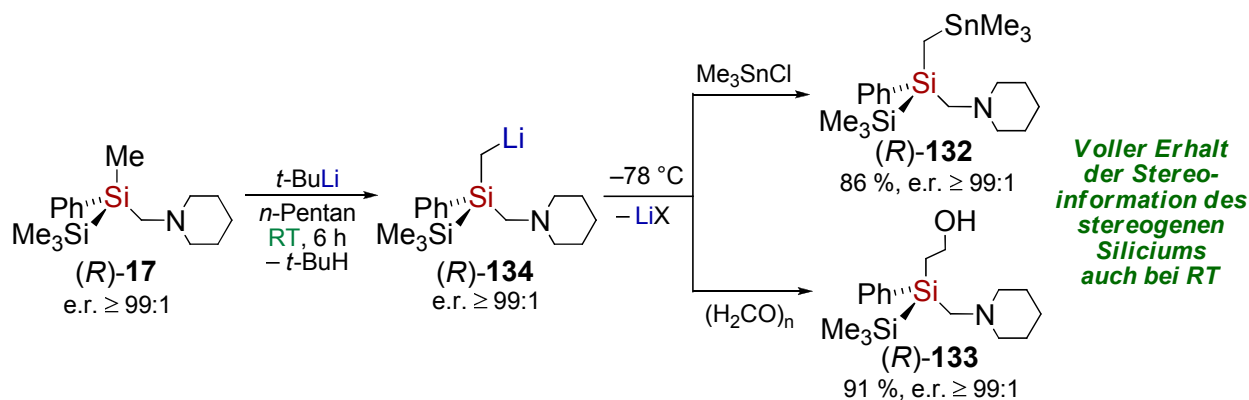


Abb. 5.13 Synthese enantiomerenreiner, siliciumchiraler, α -funktionalisierter Oligosilane am Beispiel des Disilans (*R*)-17.

Überdies gelang es im Verlauf dieser Studien von allen hinsichtlich einer Lithiierung untersuchten Oligosilanen die jeweiligen α -lithiierten Spezies in einkristalliner Form zu isolieren. Dabei zeigte sich, dass alle Systeme zur Ausbildung höherer Aggregate tendieren (vgl. Abb. 5.15), wobei Li_4 -Tetraeder als zentrales Strukturmotiv dominieren. Allen Verbindungen ist gemein, dass das jeweils nächste **Lithium vom Stickstoff des (Piperidinomethyl)henkels eines Silans koordiniert** und somit stabilisiert wird. Diese im Kristall vorgefundene Koordination durch den *side-arm* erklärt auch die bei diesen Systemen mögliche Deprotonierung auf Basis des **CIP-Effects** (vgl. Abb. 5.14).

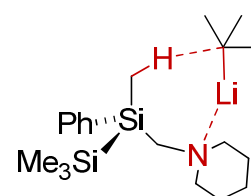


Abb. 5.14 Vorkoordination von *t*-BuLi durch den Stickstoff *side-arm* (CIP-Effect).

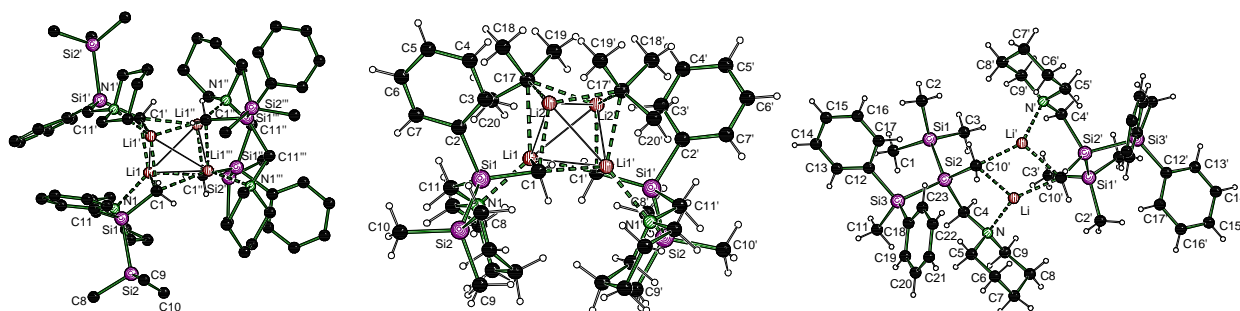


Abb. 5.15 Molekülstrukturen der tetrameren, α -lithiierten Silane (*rac*-134)₄ (links) und [*t*-BuLi-(*R*)-134]₂ (Mitte) sowie des dimeren (*rac*-139)₂ (rechts).

Die **Molekülstruktur** wird hierbei sowohl von der **Menge des verwendeten *t*-BuLi**, als auch von den **Substituenten am stereogenen Silicium** selbst, und somit von der sterischen Situation entscheidend **beeinflusst**. Angefangen mit einer tetrameren Struktur aufgebaut aus vier Molekülen des α -lithiierten Disilans (*rac*-134)₄ bei Verwendung von stöchiometrischen Mengen der Alkylolithiumbase, bildet sich mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi das erste gemischte Aggregat eines α -lithiierten Silans [*t*-BuLi-(*R*)-134]₂ unter Austausch des sterisch anspruchsvollen Disilans durch das deutlich

kleinere *t*-BuLi. Zunehmender sterischer Anspruch führt zum gemischten Aggregat als einzig mögliche Struktur für $[t\text{-BuLi}\cdot(R)\text{-138}]_2$ und $[t\text{-BuLi}\cdot(R)\text{-142}]_2$, während es schließlich im sterisch anspruchsvollsten Trisilan (*rac*-**139**)₂ zum Übergang vom Li₄-Tetraeder zu einem dimeren Strukturmotiv kommt (vgl. Abb. 5.16).

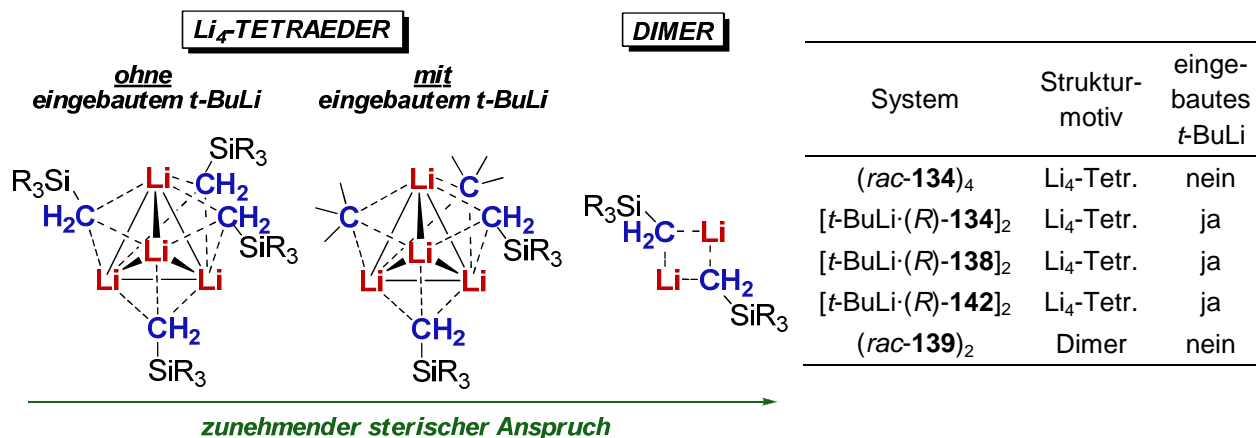


Abb. 5.16 Vereinfachte Darstellung des Li₄-Tetraeders (mit und ohne eingebautem *t*-BuLi) und des dimeren Strukturmotivs der α -lithiierten (Lithiomethyl)silane (links); Zusammenfassung der dominierenden Struktur motive der untersuchten Systeme (rechts).

C. Von der selektiven Spaltung der Si–O–Si-Einheit in Disiloxanen zu hydrolysestabilen Metallasilanolaten

Der dritte große Teilbereich der vorliegenden Dissertation beschäftigte sich mit einer Möglichkeit zur **selektiven und milden Spaltung der starken und wenig reaktiven Si–O–Si-Einheit in funktionalisierten Disiloxanen**. Hierbei zeigte sich, dass diese Reaktion überraschenderweise durch die bislang unbekannte, selektive Zinksalz-induzierte Spaltung der zentralen Si–O–Si-Einheit von Disiloxanen in Gegenwart von Wasser verwirklicht werden kann (vgl. Abb. 5.17, links).

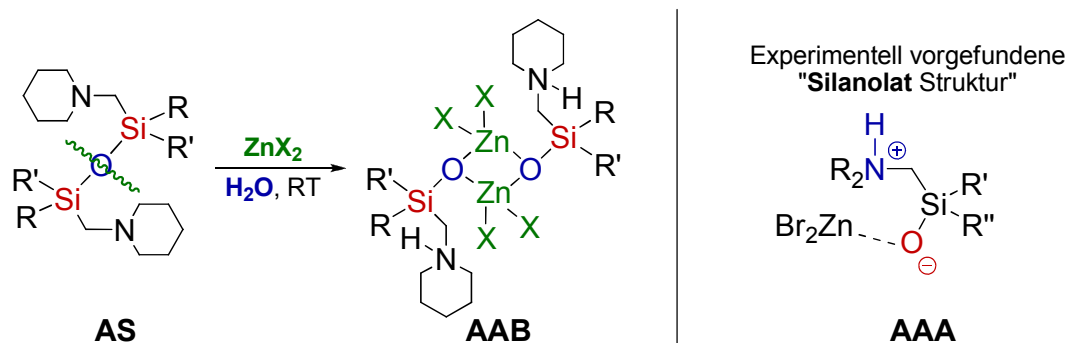


Abb. 5.17 Selektive Spaltung der Si–O–Si-Einheit in funktionalisierten Disiloxanen mit Hilfe von Übergangsmetallsalzen im wässrigen Milieu, R, R' = Me und Ph, X = Cl, Br, OAc (links); vorgefundene Silanolat-Struktur, R, R', R'' = Organyl (rechts).

Darauf basierend gelang es in dieser Dissertation die sieben ersten literaturbekannten, hydrolysestabilen Metallasilanolate von Übergangsmetallen in einkristalliner Form zu isolieren und mittels Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Die bislang unbekannte, hohe Stabilität dieser Systeme gegenüber Hydrolyse lässt sich aufgrund einer **Ladungsseparation (Zwitterioneneffekt)** zwischen den protonierten, **positiv geladenen Stickstoffatomen** der (Aminomethyl)henkel und den **negativ geladenen Sauerstoffatomen** erklären (vgl. Abb. 5.17, rechts).

Quantenchemische Studien bestätigten zusätzlich die experimentell vorgefundene, unerwartete Silanolat-Struktur (Wasserstoff lokalisiert am Stickstoff; vgl. Abb. 5.18, links) als deutlich energetisch bevorzugt ($157 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zur alternativen Silanol-Struktur (Wasserstoff lokalisiert am Sauerstoff; vgl. Abb. 5.18, rechts)

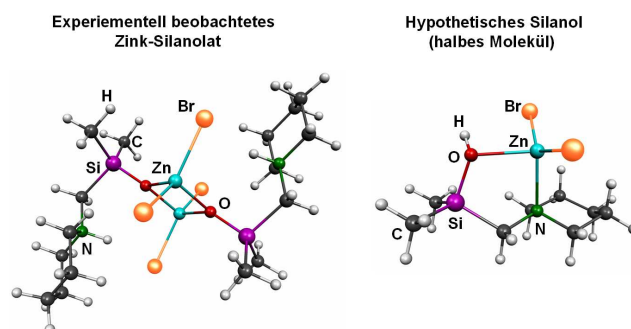


Abb. 5.18 Energieoptimierte Strukturen [B3LYP/6-31+G(d)] des Zinksilanolats **172** (links) und seines hypothetischen Silanols **173** (rechts).

Die gezielte Variation sowohl der **Substituenten am Silicium** als auch der verwendeten **Zink(II)salze** belegte weiterhin, dass beide Variablen **weder Einfluss auf die Spaltungsreaktion noch auf die Metallasilanolatbildung** besitzen (vgl. Abb. 5.19). Detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen (in Lösung und im Festkörper) bestätigten darüber hinaus den **Erhalt der** mittels Röntgenstrukturanalyse vorgefundenen **Struktur** dieser molekularen Verbindungen auch **in Lösung**.

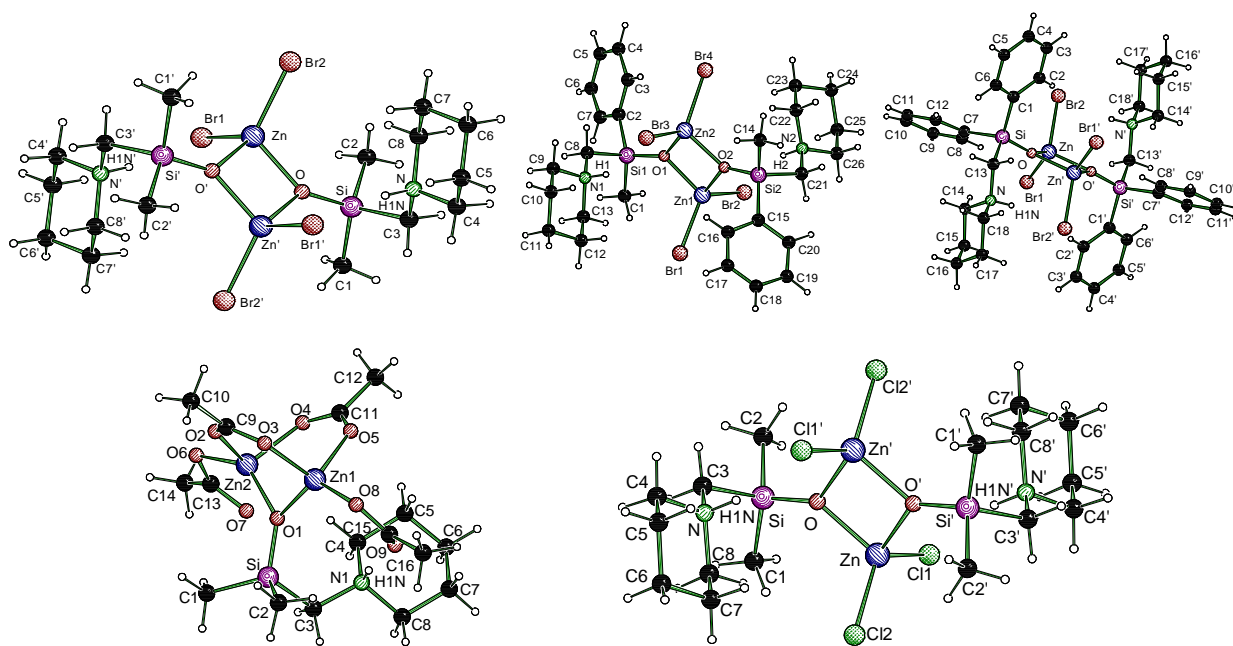


Abb. 5.19 obere Reihe: Molekülstrukturen der hydrolysestabilen Metallasilanolate **172** (links), **167** (Mitte) und **169** (rechts) mit Zink(II)bromid (Variation der Substituenten am Silicium); untere Reihe: Molekülstruktur des hydrolysestabilen Metallasilanolats **175** mit Zink(II)-acetat (links) sowie des Chlorids **174** (rechts) (Variation der verwendeten Zinksalze).

Schließlich konnte in weiteren Experimenten geklärt werden, dass auch das verwendete **Amin keine Auswirkung auf die Ausbildung dieser hydrolysestabilen Zinksilanolate** hat. In diesem Zusammenhang konnte auch das erste System mit **Stereoinformation im Aminohenkel** synthetisiert werden (vgl. Abb. 5.20).

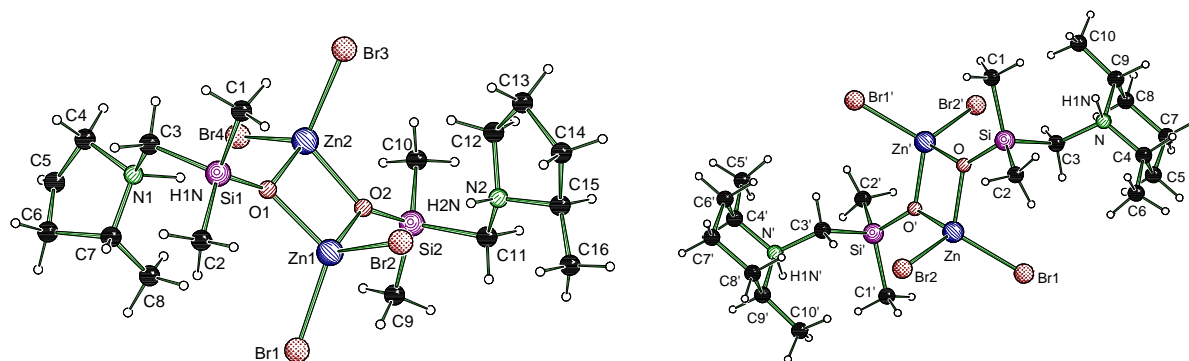
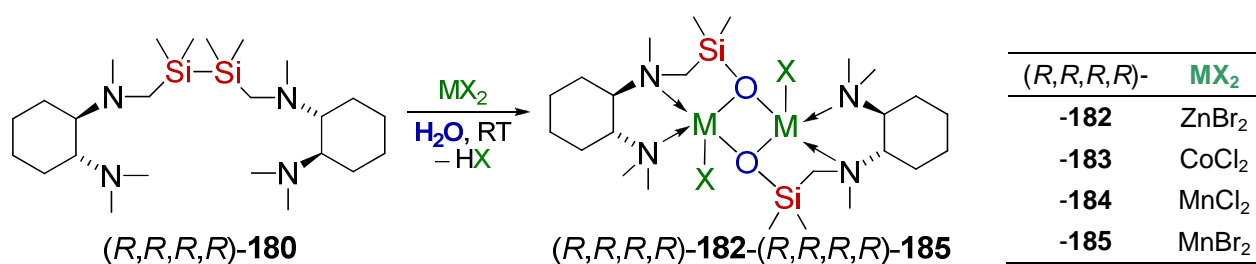


Abb. 5.20 Molekülstrukturen der Zinksilanolate (*R,R*)-**178** (links) und **179** (rechts): Unabhängigkeit der Metallasilanolatbildung vom Amin.

In weiteren Studien wurde das symmetrische Disilan (*R,R,R,R*)-**180** hinsichtlich einer Hydrolyse und anschließenden Metallasilanolatbildung untersucht. In Gegenwart von sowohl **Zink(II)- und Cobalt(II)-, als auch Mangan(II)salzen** erfolgte unter **selektiver Spaltung der zentralen Si–Si-Bindung** im wässrigen Milieu die Ausbildung von hydrolysestabilen Metallasilanolaten. Entgegen den vergleichbaren (piperidinomethyl)substituierten Systemen (und Derivaten, vgl. Abb. 5.19 und Abb. 5.20) koordinieren hier beide Stickstoffe des TMCD-A-Henkels an das Metallsalz was unter Abstraktion eines Moleküls HX (X = Cl, Br) zu einer pseudo-quadratisch-pyramidalen Anordnung des koordinierten Metalls führt (vgl. Schema 5.1). Erneut lässt sich die **hohe Stabilität gegenüber Hydrolyse** auf dominierende **ionische Wechselwirkungen** zurückführen.



Schema 5.1 Synthese der TMCD-substituierten, hydrolysestabilen Metallasilanolate.

Zudem zeigen die vier hierbei isolierten und mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten TMCD-substituierten Systeme, dass die **Metallasilanolatbildung nicht nur auf die Verwendung von Zink(II)salzen beschränkt** ist, sondern dass sich diese auch mit **Mangan(II)- und Cobalt(II)halogeniden** verwirklichen lässt (vgl. Abb. 5.21). Darüber hinaus waren die Metallsalze auch für die vorausgehende Hydrolysereaktion notwendig. In analogen Reaktionsansätzen konnten die beiden Metallasilanolate (*R,R,R,R*)-**182** und (*R,R,R,R*)-**185** auch ausgehend vom unsymmetrischen Disilan

(*R,R*)-**186** erfolgreich dargestellt werden. Dies belegt somit, dass einerseits ein Aminohenkel ausreichend ist und andererseits diese Reaktion eine viel größere Allgemeingültigkeit besitzt.

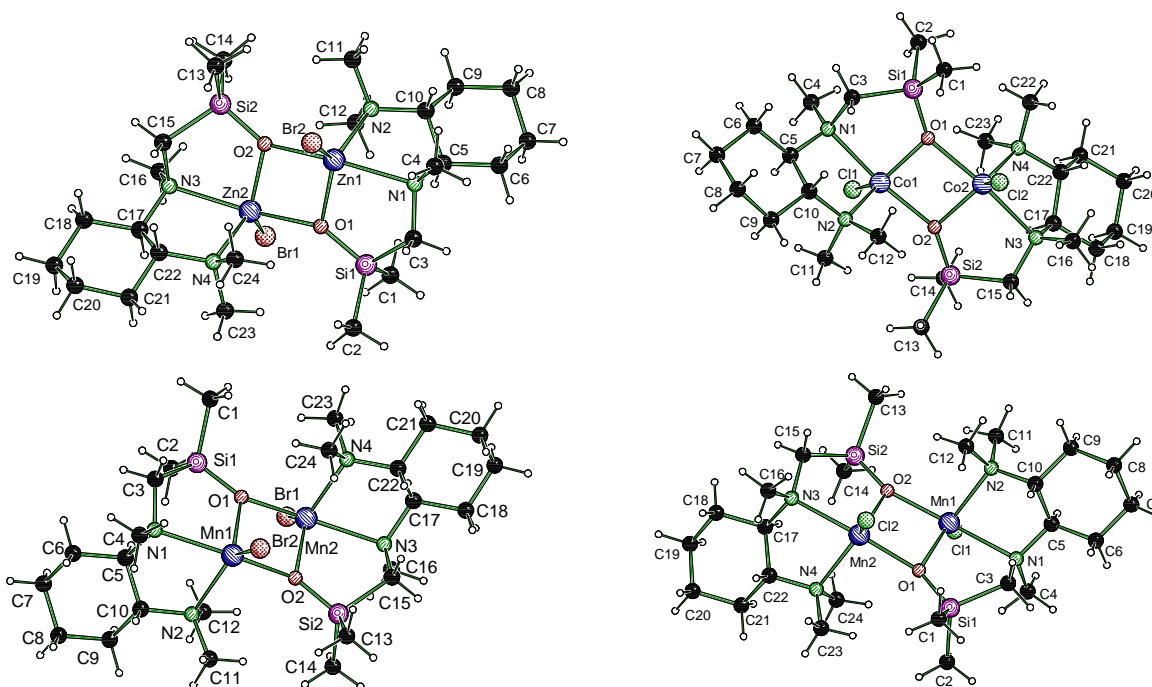


Abb. 5.21 Molekülstrukturen der hydrolysestabilen, TMEDA-substituierten Metallasilanolate (*R,R,R,R*)-**182**, (*R,R,R,R*)-**183** (obere Reihe), (*R,R,R,R*)-**184** und (*R,R,R,R*)-**185** (untere Reihe): zwei Donoratome im Henkel sowie Variation des Metallsalzes.

Abschließende **quantenchemische Studien** zeigten einen **möglichen Mechanismus zur Metallasilanolatbildung**, ausgehend von Disiloxanen, über einen penta-koodinierten Übergangszustand mit zweiwertigen Metallsalzen auf (vgl. Abb. 5.22). Die vorgestellten, hydrolysestabilen Metallasilanolate stellen ein bislang unbekanntes und im wässrigen Milieu unberücksichtigtes Strukturmotiv der siliciumorganischen Chemie dar. Sowohl ihre Bildung als auch ihre Existenz könnte für eine Vielzahl von bis heute unverstandenen Reaktionen einen entscheidenden neuen Ansatzpunkt zum besseren Verständnis der ablaufenden chemischen Prozesse auf molekularer Ebene ermöglichen.

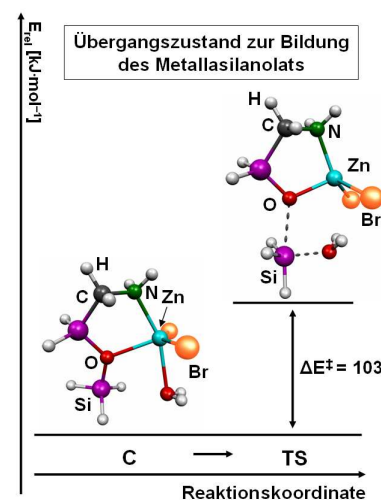


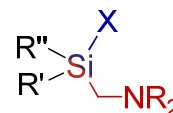
Abb. 5.22 Möglicher, penta-koodinierter Übergangszustand [B3LYP/6-31+G(d)].

Insgesamt liefert die vorliegende Dissertation zahlreiche neue Beiträge auf dem Gebiet der siliciumorganischen Chemie mit besonderem Augenmerk auf stereochemischen Fragestellungen, strukturellen Eigenschaften, Bindungsspaltungsreaktionen sowie der Siloxanchemie.

5.2 Summary

The presented work gives new and crucial insights into the **synthesis and structure** as well as into the **fundamental understanding of the reactivity** of a multitude of **organosilicon compounds** and their follow-up products based on **experimental** and detailed **structural analyses** as well as **quantum chemical studies**. Thereby, special stereochemical and important mechanistic questions were elucidated via a systematic application of functionalized, stereogenic silicon centers. Based on the **central (aminomethyl)silyl unit** (see Figure 5.1) of the investigated systems, the results can be divided into the following three main topics:

Investigated
center of reactivity



(aminomethyl)-
silyl unit

Figure 5.1 Central unit of the dissertation.

- A. Studies on the synthesis, structure and reactivity of **enantiomerically pure lithiosilanes**
- B. **Selective α -lithiation of silanes** as powerful tool for the synthesis of new, functionalized systems
- C. From the **selective cleavage of the Si–O–Si bond** in disiloxanes to **hydrolysis-stable metallasilanolates**

A. Studies on the synthesis, structure and reactivity of enantiomerically pure lithiosilanes

Due to the upcoming hybridization defects from the third period further on and the related relatively high configurative stability of lithiated silicon centers, enantiomerically pure lithiosilanes enable the specific transfer of their stereoinformation to electrophiles. The dominance of one single reaction mechanism is required to obtain high yields and selectivities. Yet, due to the limited number of enantiomerically pure lithiosilanes, only few reactions with electrophiles have been investigated until now, leaving their synthetic potential barely understood. Based on systematic studies on a variety of different haloelectrophiles, this work vitally contributes to a significantly enhanced understanding of these reactions.

It was shown that **the reaction of enantiomerically pure lithiosilanes with chlorogermanes proceeds under full preservation of the absolute configuration at the stereogenic silicon center** at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Furthermore, the results of an X-ray diffraction analysis of the methyl iodide derivative of the primary trapping product proved that – starting from the (*R*)-configured reactant – also (*R*)-configuration was obtained in the

product. Consequently, the whole reaction sequence proceeded under retention with the selectivity of e.r. \geq 99:1 (see Figure 5.2).

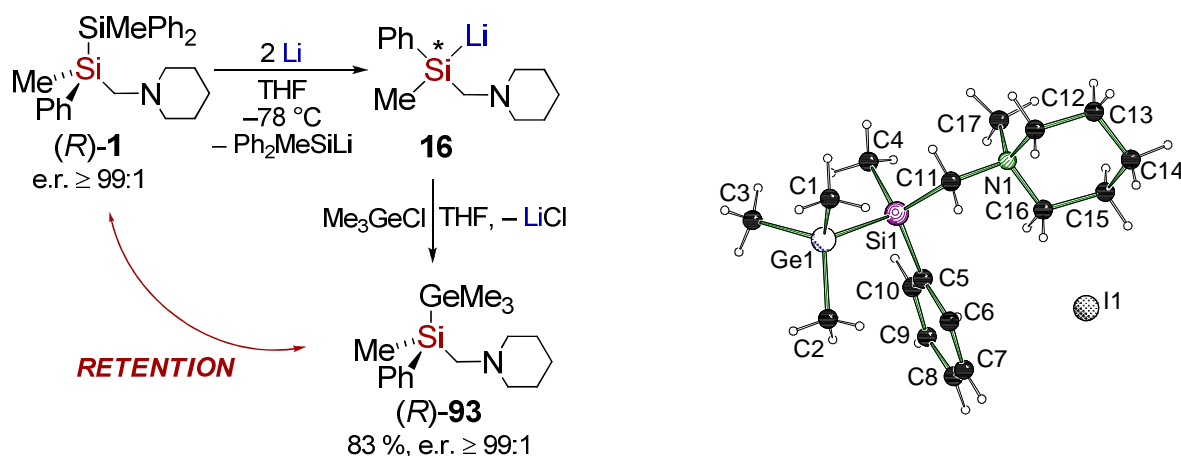


Figure 5.2 Reaction of the enantiomerically pure lithiosilane **16** with chlorogermanes under full preservation of the stereoinformation as synthetic access to the enantiomerically pure silagermane (*R*)-**93** (left); molecular structure of (*R*)-**93**·MeI (right).

Analog, treatment of **enantiomerically pure lithiosilanes with halosilanes** (halide = Cl, Br, I) also proceeds under full preservation of the stereoinformation (under retention) with the selectivity of e.r. \geq 99:1. A significantly different picture was obtained for a series of **organohalides**. Both, product yield as well as the stereochemical pathway revealed to be sensitively influenced even at -78 °C by the nature of the **used organyl** and the corresponding **halide** (see Figure 5.3).

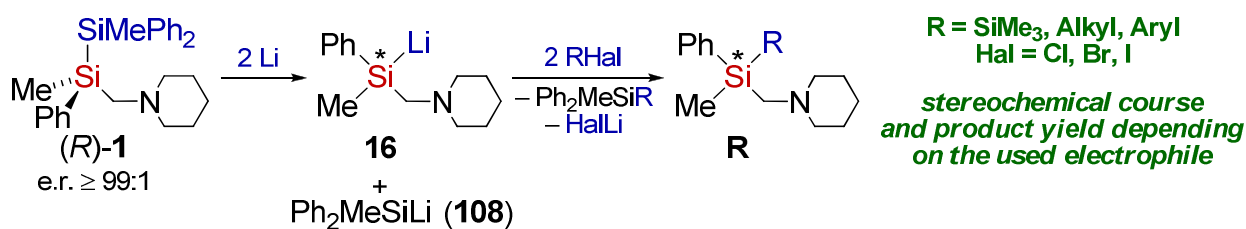


Figure 5.3 Reaction of the enantiomerically pure lithiosilane **16** with organohalides: both, product yield as well as the stereoselectivity are influenced by the used electrophile (the same reaction sequence was carried out for the enantiomerically pure disilane (*R*)-**17** and halobenzenes).

Based on the yield of the particular primary product and its enantiomeric ratio, the obtained results can be divided into six different categories, starting from reactions possessing high yields and high enantiomeric ratios to reactions with low yields and low enantiomeric ratios. The following Tab. 5.2 summarizes these observations.

Tab. 5.2 Results of the reaction of the enantiomerically pure lithiosilane **16** with organo-halides [50 % equates to full conversion to the primary trapping product (the due to the used method additionally formed silane is the only by-product); * absolute configuration experimentally determined; *** reaction with the lithiosilane **29**].

Trapping reagent	Percentage of the primary product in the mixture	e.r. of the primary product (R)	Classification of trapping reagents and products
Trimethylchlorogermane	50*	99:1**	<i>High yield and high enantiomeric ratio</i>
Triorganylchlorosilanes	50*	99:1**	
Trimethylbromosilane	50*	99:1**	
Trimethyliodosilane	50*	99:1**	
(Chloromethyl)-trimethylsilane	50*	3:97	
Chlorobenzene***	48*	78:22**	
(Iodomethyl)-trimethylsilane	43	61:39	<i>High yield and low enantiomeric ratio</i>
4-Chloroanisole	42	50:50	
1-Chloronaphthaline	41	51:49	
Bromobenzene***	48	70:30**	<i>High/acceptable yield and good enantiomeric ratio</i>
(Bromomethyl)-trimethylsilane	36	78:22	
4-Bromoanisole	36	19:81	
Iodobenzene***	48	50:50**	<i>High/acceptable yield and low enantiomeric ratio</i>
Neopentylchloride	36	45:55	
Neopentylbromide	32	61:39	
4-Iodoanisole	37	34:66	
2-Chloroanisole	30	67:33	
(Chloromethyl)-phenylsulfide	25	18:82	
Neopentyl iodide	29	55:45	<i>Low yield and low enantiomeric ratio</i>
2-Bromoanisole	22	50:50	
2-Iodoanisole	27	47:53	
1-Bromonaphthaline	12	41:59	
1-Iodonaphthaline	9	51:49	

Considering all results of the accomplished studies on the reaction of enantiomerically pure lithiosilanes with haloelectrophiles, the following statements for their reactivity can be drawn:

- In all cases, **high stereoselectivities and yields** are only achieved if there is **one dominating reaction mechanism** for the respective trapping reagent.
- The reaction of enantiomerically pure lithiosilanes with **chlorogermanes** and **halosilanes** (chloro-, bromo- and iodo-) proceeds highly selective under **retention** of the absolute configuration at the stereogenic silicon center.

- The reaction of enantiomerically pure lithiosilanes with aliphatic **chloroorganyls** proceeds preferentially **under retention** of the absolute configuration via a **S_N2-mechanism**, whereas the reaction of aliphatic **bromoorganyls** proceeds preferentially **under inversion** of the absolute configuration via the formation of an at-complex and its resulting **halogen-lithium exchange**. In case of the analog **iodides**, a **radical mechanism** is of increasing importance.
 - In general, **the enantiomeric ratio decreases from the chloro species to the bromo and iodo analog** due to additional, competing reaction mechanisms.
 - The more the corresponding **intermediate** (penta-coordinated species of the S_N2-mechanism or the at-complex) is **stabilized by the used electrophile, the more selective is the reaction** and therefore the higher are the obtained enantiomeric ratios and product yields.
- The reaction of enantiomerically pure lithiosilanes with aromatic **haloelectrophiles throughout provided worse results** with respect to enantioselectivities and product yields. Yet, the **reactions of the enantiomerically pure lithiosilane 29 with chloro- and bromobenzene provided good stereoselectivities and high yields under inversion**.
 - **Quantum chemical calculations** are indicative for a preferred reaction pathway via an **at-complex** for both reactions.

Furthermore, in connection with the enantiomerically pure lithiosilanes, their formation via **silicon element bond cleavage** (element = Si, C or Ge) in oligosilanes with elemental lithium was investigated for a better general understanding of these reactions. Preliminary investigations during the own diploma thesis have already shown, that – additionally to the generally desired selective cleavage of the central Si–Si unit in disilanes – a competing cleavage of the Si–C bond to the arene is also possible. The observed different reactivities depended on the substituents at the silicon. For instance, the reaction of the disilane **17** with elemental lithium resulted in the selective cleavage of its Si–C bond to the phenyl group although the cleavage of the Si–Si bond should be preferred assuming a reactant-like transition state as rate-determining step. Contrary, the reaction of the homologous silagermane **93** with elemental lithium resulted in the expected selective cleavage of the weakest bond – between silicon and germanium – in the experiment (see Figure 5.4).

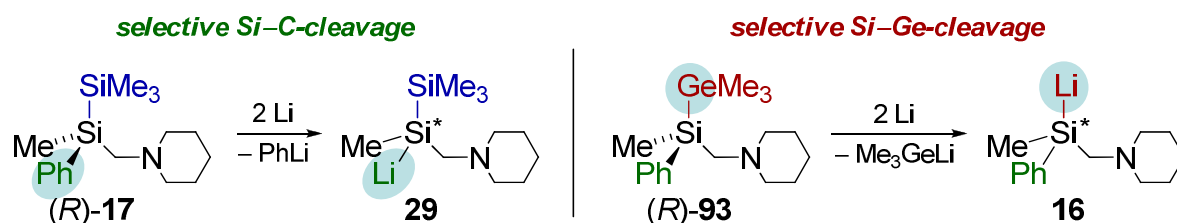


Figure 5.4 Reaction of the enantiomerically pure disilane (*R*)-**17** (left) and the enantiomerically pure silagermane (*R*)-**93** (right), respectively, with elemental lithium.

Afterwards, **quantum chemical calculations** were performed to elucidate the reasons for the different reaction behavior of the related compounds. As an electron transfer from the metal to the silane is supposed to be the first step of the cleavage reaction with lithium, the calculations concerning the mechanism of the product formation were performed for neutral model systems (HOMO and LUMO) as well as for their radical anions (SOMO, after the ET) (see Figure 5.5). The obtained results indicate that the experimentally observed change of reactivity from the disilane **17** to the silagermane **93** is caused by a **varying ionic interaction** of the relevant bonds and **different locations of the SOMO's**. The latter results in a different bonding interaction, especially a higher **π -bonding one to the arene** in the silagermane.

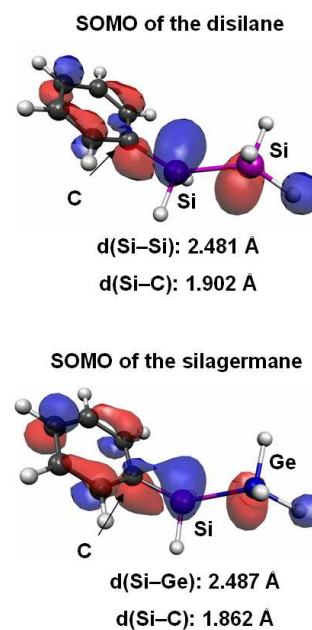


Figure 5.5 Calculated SOMO's of the silagermane and the disilane [B3LYP/6-31+G(d)].

Motivated by these results, further experimental studies concerning the **silicon element bond cleavage** (element = Si and C) of a series of functionalized oligosilanes showed, that not only selective reactions are possible. In fact, the treatment with lithium can also result – to some extent even only in dependence of the temperature (compounds **92** and **103**) – in the formation of a product mixture caused by competing cleavage reactions (Si–Si- and Si–C-) (see Figure 5.6).

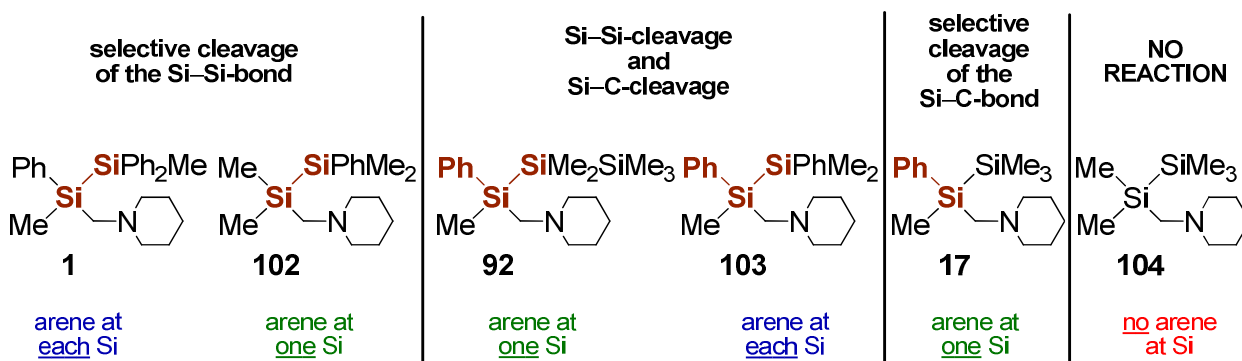


Figure 5.6 Competing Si–Si-cleavage and Si–C-cleavage in the reaction of a series of oligosilanes with elemental lithium.

According to a common statement, all disilanes with at least one aromatic substituent at each silicon should be cleaved selectively at their central Si–Si-unit upon treatment with elemental lithium. This could not be confirmed by the studies carried out in this work (e.g., see **103** in Figure 5.6). In fact, quantum chemical calculations showed that the arene is necessary for the process of a cleavage reaction in general, as it is stabilizing the transferred electron of the ET (first step of the cleavage) in an orbital with suitable shape and energy. Nevertheless, the reactive center is determined by an **interplay between the bond elongation** of the relevant bonds caused by the ET and the **extent of their bonding and antibonding part**. Sufficient bond elongation and **σ -antibonding part of the Si–Si bond** under simultaneous stabilization of the Si–C-bond to the arene, caused by **π -bonding part**, results in the selective cleavage of the disilane unit. Figure 5.7 shows the calculated frontier orbitals of the disilane **1** with selective Si–Si bond cleavage, as well as the disilane **17** with selective Si–C bond cleavage exemplarily for the performed studies.

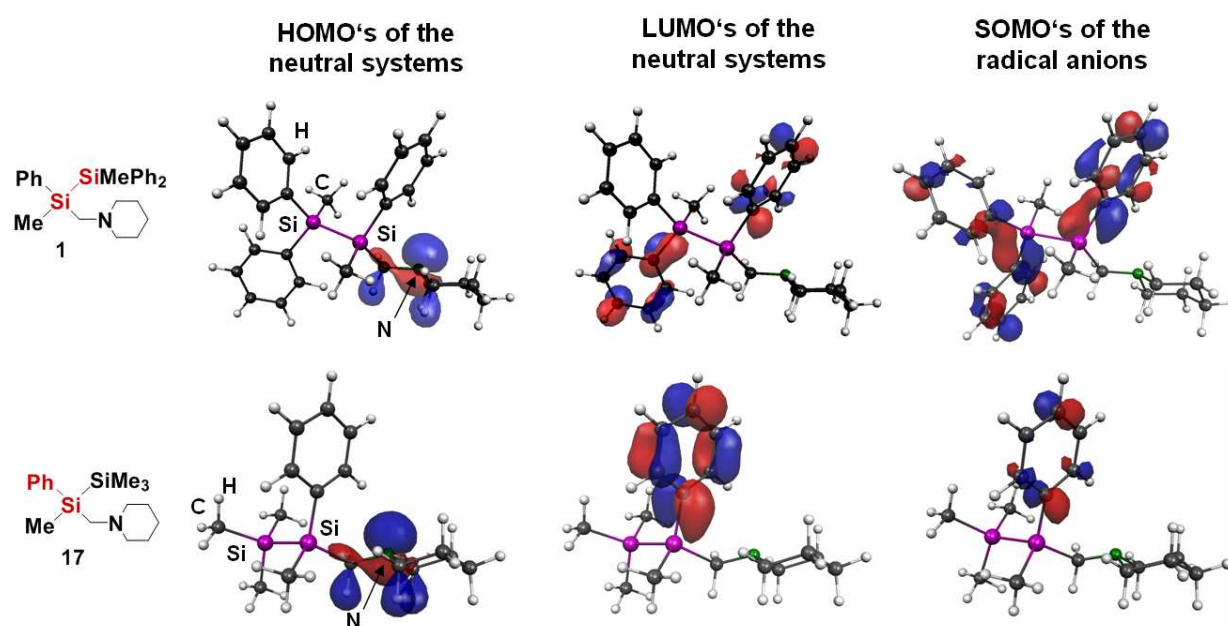


Figure 5.7 Calculated frontier orbitals of the disilane **1** (upper part, selective Si–Si-cleavage) and of the disilane **17** (lower part, selective Si–C-cleavage) [B3LYP/6-31+G(d)].

B. Selective α -lithiation of silanes as powerful tool for the synthesis of new, functionalized systems

The introduction of an (aminomethyl)side-arm into functionalized silanes is an elegant method for enabling the direct deprotonation in α -position to the silicon, which is typically impossible. Furthermore, the fixation of the lithium at the metallated carbon by the so called *side-arm complexation* causes a significant increase of the inversion barrier and thereby allows even stereoselective transformations (depending on the used trapping reagent, transformations both under inversion and under retention are known). Albeit a variety of trapping reagents has been intensively investigated until now, information regarding the factors influencing the obtained stereoselectivities are missing. To answer these questions, this work also focused on detailed studies concerning the reactivity, structure and the stereochemical course of the lithiation of the benzylsilane (**S**)-**74** and its subsequent trapping reaction with trimethyltinchloride. Thereby, the deprotonation reaction at low temperatures in non-polar *n*-pentane resulted in the formation of the highly diastereomerically enriched, α -lithiated (*R,S*)-**78**-quinuclidine. Its following trapping reaction proceeded exclusively under inversion of configuration of the stereogenic carbon (attack from the back side), yielding the α -functionalized stannane (*S,S*)-**85** (d.r. of $\geq 98:2$). The stereochemical pathway of the whole reaction sequence has been determined via the methyl iodide derivative (*S,R,S*)-**85**·MeI (see Figure 5.8).

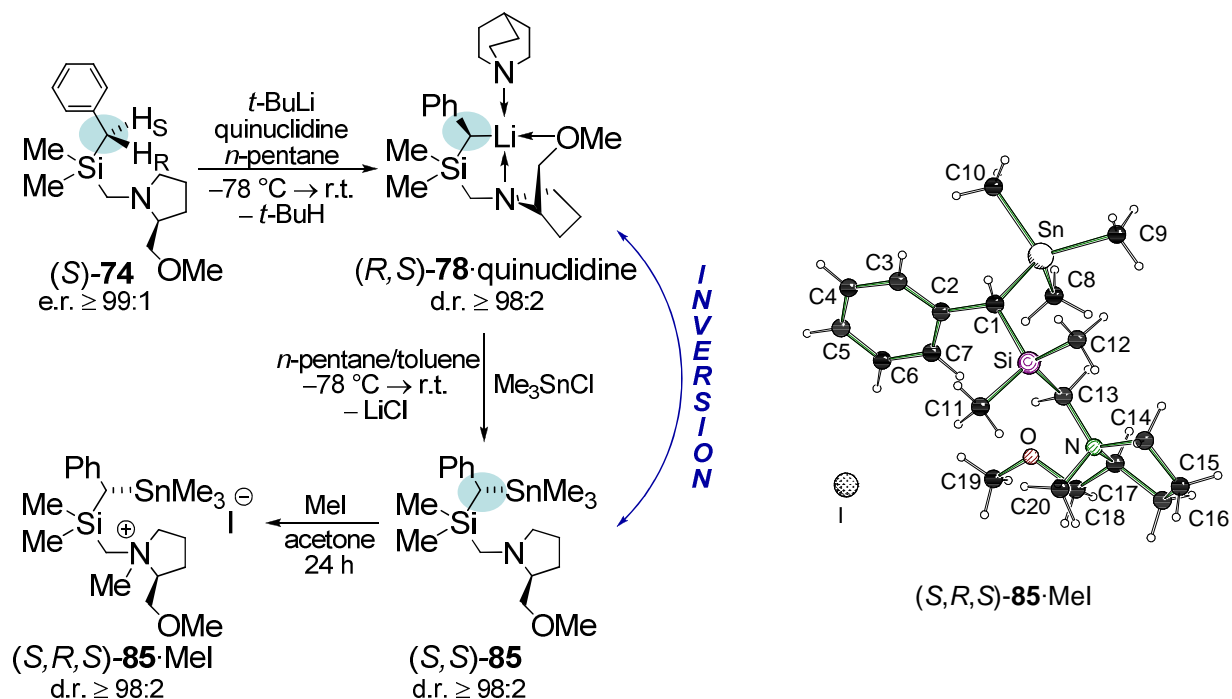


Figure 5.8 Synthesis of (*R,S*)-**78**-quinuclidine and its reaction with Me_3SnCl under selective inversion (left); molecular structure of (*S,R,S*)-**85**·MeI (right).

Due to the high quality of the single crystals of the α -lithiated (*R,S*)-**78**-quinuclidine (see Figure 5.9), the first **high-resolution electron charge density studies** of such a system could be performed in collaboration with the group of *D. Stalke*. Amongst others, three central and decisive questions with respect to the reactivity of α -lithiated benzyloxysilanes could be answered:

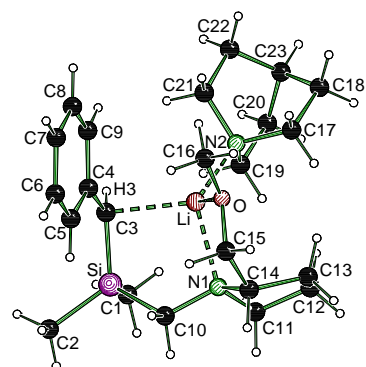


Figure 5.9 (*R,S*)-**78**-quinuclidine.

i) Surprisingly, the **influence of the arene for the stabilization of the negative charge is considerably smaller than expected**. The negative charge is almost exclusively located at the lithiated carbon atom and thus does not comply with the classic understanding of an ideal mesomeric stabilization into the ring. The still observed, insignificant stabilization results in an **unsymmetrical charge distribution of the negative charge within the aromatic substituent** (see Figure 5.10).

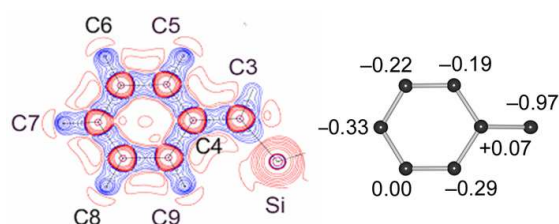


Figure 5.10 Laplacian-distribution in the C3–C6–C8-plane (left) and integrated charges [e] (right) of (*R,S*)-**78**-quinuclidine.

ii) Besides, the shape of the Laplacian distribution $\nabla^2\rho(r)$ [at constant $\nabla^2\rho(r)$] showed no lone pair of *p*-orbital shape as would have been expected for the planar arrangement of the substituents at the metallated carbon. Consequently, this can not be used as an explanation for the experimentally observed exclusive back-side attack. In fact, the electron density is polarized in direction to the sterically blocked and therefore inactive front-side (to the lithium). The **experimentally observed reactivity** towards Me_3SnCl can finally be understood by means of the **charge distribution of the whole molecule**. The ESP isosurface (determined from the experimental charge density distribution, see Figure 5.11) depicts two areas for a possible electrophilic attack, whereas only the back-side attack via the benzylic unit is of chemical relevance. This results in the experimentally observed inversion.

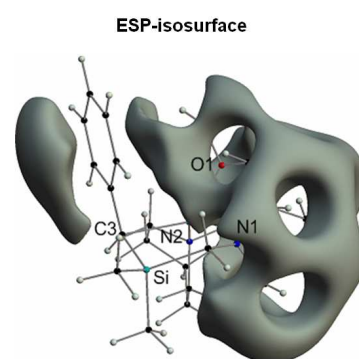


Figure 5.11 ESP isosurface of (*R,S*)-**78**-quinuclidine.

iii) The last important question dealt with the **chemical nature of the lithium-carbon bond**. Based on the Laplacian-distribution $\nabla^2\rho(r)$ along the bond paths of the lithium and its bond partners (O, N and C) it was shown, that the Li–C bond has a less

pronounced ionic character than the Li–O- or the Li–N-bond, but definitely possess the characteristics of a predominantly ionic bond.

Further studies concerning the selective α -lithiation of silanes concentrated on the preliminary prepared (aminomethyl)substituted di- and trisilanes. With these small model compounds, the suitability of the α -lithiation should be examined for the class of oligosilanes for the first time (solely alkylsubstituted oligosilanes can not be deprotonated in α -position). Thereby, it was shown that all investigated systems can be deprotonated with *t*-BuLi. The **deprotonation reactions** proceed in all cases **regioselective at the methyl groups bond to the stereogenic silicon centers** (see Figure 5.12).

experimentally observed, regioselective deprotonation of the methyl groups at the stereogenic silicon center

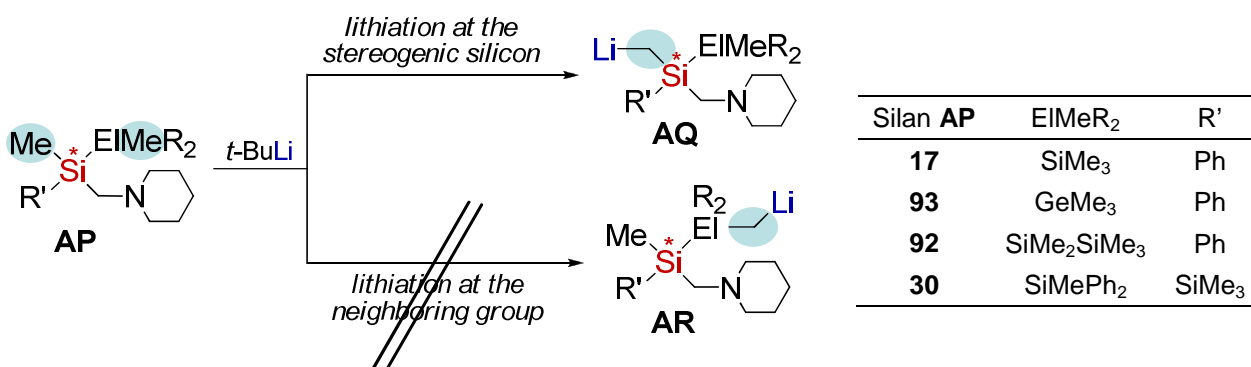


Figure 5.12 Regioselective α -lithiation of functionalized oligosilanes with *t*-BuLi.

Quantum chemical calculations confirmed the experimentally observed, selective deprotonations of the methyl groups in α -position to the stereogenic silicon centers as a result of both, a significantly favored ground state and transition state, compared to the alternative deprotonation of other methyl groups.

Contrary to the described syntheses of enantiomerically pure, silicon-chiral oligosilanes via enantiomerically pure lithiosilanes, this reaction has **the advantage, that there is no danger of losing the stereoinformation** even at room temperature. For instance, starting with the enantiomerically pure disilane (*R*)-**17**, the α -functionalized silicon-chiral systems (*R*)-**132** and (*R*)-**133** have been successfully synthesized and isolated with an e.r. of $\geq 99:1$. Hence, the selective α -lithiation of enantiomerically pure, (piperidino-methyl)substituted di- and trisilanes as well as of the silagermane is an elegant and hitherto not utilized method for the synthesis of stereochemically pure oligosilanes (see Figure 5.13).

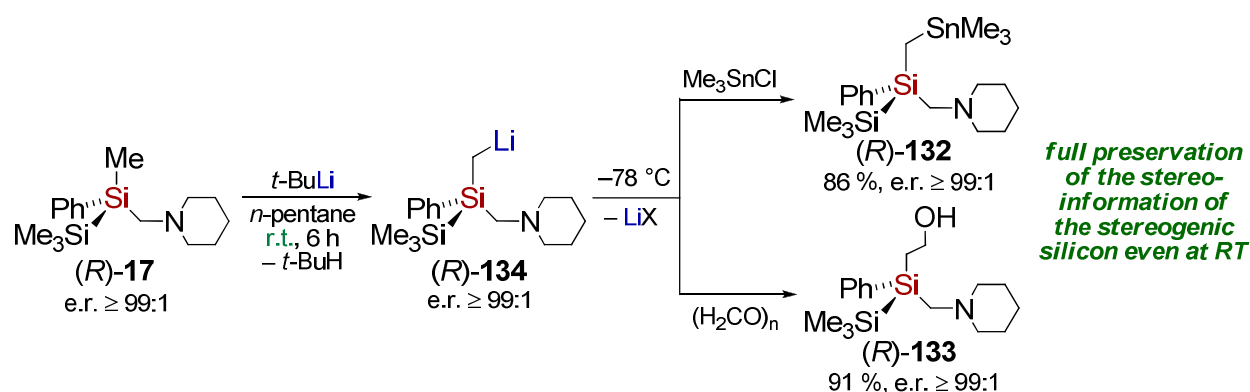


Figure 5.13 Synthesis of enantiomerically pure, silicon-chiral α -functionalized oligosilanes, shown exemplarily for the disilane (*R*)-17.

For a detailed understanding of the deprotonation process **single crystals** of the corresponding **α -lithiated intermediates** of the oligosilanes were isolated. Thereby it was shown that all systems tend to form higher aggregated species (see Figure 5.15), dominated by a structural motif with central Li_4 -tetrahedron. In all compounds the neighboring **lithium is coordinated and thus stabilized by the nitrogen of the (piperidinomethyl) side-arm** of the silane. This observed side-arm complexation in the crystal also explains the possible deprotonation of these systems based on the **CIP-Effect** (see Figure 5.14).

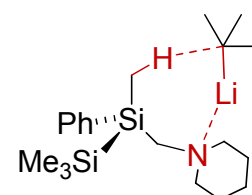


Figure 5.14 Precoordination of *t*-BuLi via the nitrogen *side-arm* (CIP effect).

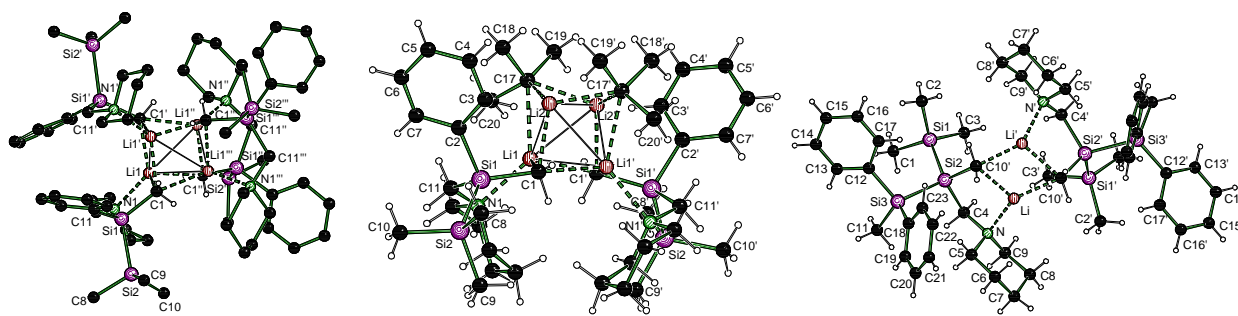


Figure 5.15 Molecular structures of the tetrameric, α -lithiated silanes (*rac*-134)₄ (left) and [*t*-BuLi·(*R*)-134]₂ (middle) as well as of the dimeric (*rac*-139)₂ (right).

The **structure formation** in the crystal is crucially **influenced by both**, the **amount of used *t*-BuLi** as well as of the **substituents at the stereogenic silicon** (and therefore of the sterical situation). While a tetrameric structure consisting of four molecules of the α -lithiated disilane (*rac*-134)₄ – comparable to the solid state structure of (*t*-BuLi)₄ – is formed when using stoichiometric amounts of the alkyllithium base, a first mixed aggregate between an α -lithiated silane and *t*-BuLi [*t*-BuLi·(*R*)-134]₂ is built when using two equivalents of the lithiumorganyl. Here, the sterically demanding disilane is exchanged by the significantly smaller lithiumorganyl. Further increasing demand results

in the exclusive formation of the mixed aggregate for $[t\text{-BuLi}\cdot(R)\text{-138}]_2$ and $[t\text{-BuLi}\cdot(R)\text{-142}]_2$, whereas the central Li_4 -tetrahedron is finally changed to a dimeric structural motif for the sterically most bulky trisilane $(rac\text{-139})_2$ (see Figure 5.16).

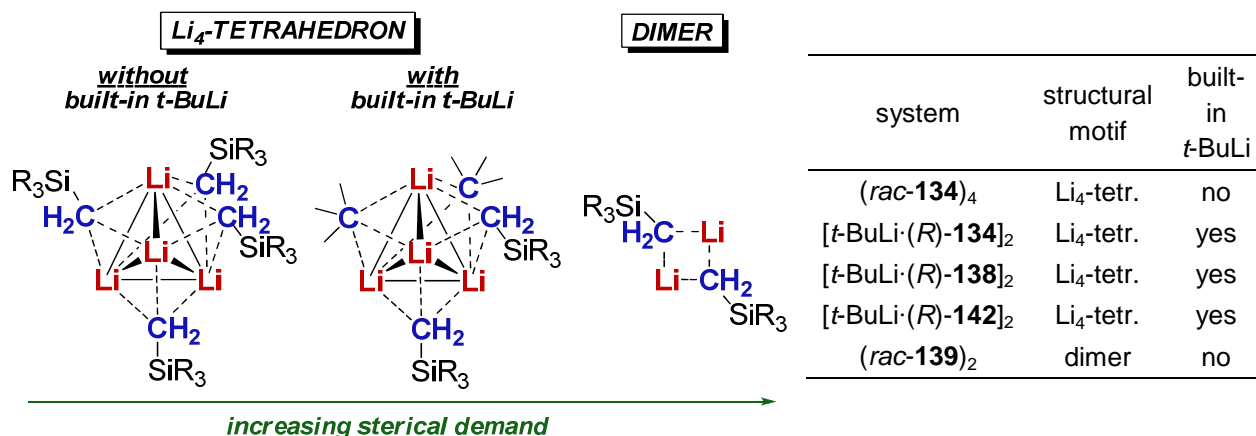


Figure 5.16 Simplified illustration of the Li_4 -tetrahedron (with and without built-in $t\text{-BuLi}$) and of the dimeric structural motif of the α -lithiated (lithiomethyl)silanes (left); summary of the dominating structural motifs of the investigated systems (right).

C. From the selective cleavage of the Si–O–Si bond in disiloxanes to hydrolysis-stable metallasilanolates

The third topic of this work focused on a possibility for the **selective and mild cleavage of the strong and little reactive Si–O–Si unit in functionalized disiloxanes**. In this context it was shown, that unanticipatedly this reaction can be realized via the selective and hitherto unknown zinc-induced cleavage of the Si–O–Si-unit of disiloxanes in the presence of water (see Figure 5.17, left).

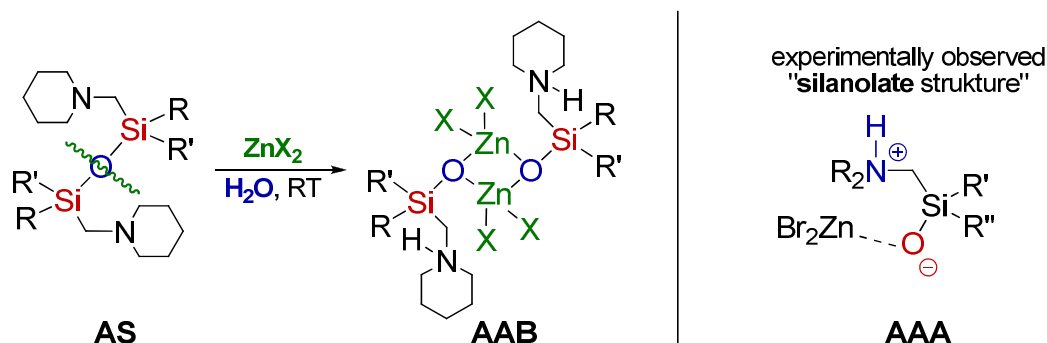


Figure 5.17 Selective cleavage of the central Si–O–Si-unit of functionalized disiloxanes under assistance of transition metal salts in aqueous conditions, R, R' = Me and Ph, X = Cl, Br, OAc (left); experimentally observed silanolate-structure, R, R', R'' = organyl (right).

Based thereon, seven crystal structures of the first hydrolysis stable metallasilanolates of transition metals could be successfully isolated and determined via X-ray diffraction analysis. The hitherto unknown high stability of these systems towards hydrolysis can be explained as a result of a **charge separation (zwitterion effect)** between the protonated, **positively charged nitrogen atoms** of the (aminomethyl)side-arms and the **negatively charged oxygen atoms** (see Figure 5.17, right). **Quantum chemical calculations** additionally confirmed the experimentally observed and unexpected silanolate-like structure (hydrogen located at the nitrogen, see Figure 5.18, left) to be strongly energetically favored ($157 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) compared to the alternative silanole-like structure (hydrogen located at the oxygen, see Figure 5.18, right).

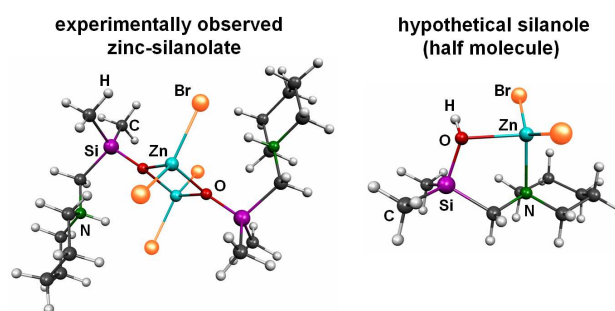


Figure 5.18 Energy optimized structures of the zinc-silanolate **172** (left) and its hypothetical silanole **173** (right) [B3LYP/6-31+G(d)].

A systematic variation of the **substituents at the silicon** as well as of the used **zinc(II) salt** proved that both variables **neither influence the cleavage reaction nor the formation of the metallasilanolates** (see Figure 5.19). Detailed NMR-spectroscopic studies (both, in solution and in the solid state) confirmed the **preservation of the structure** determined by means X-ray diffraction analysis also **in solution**.

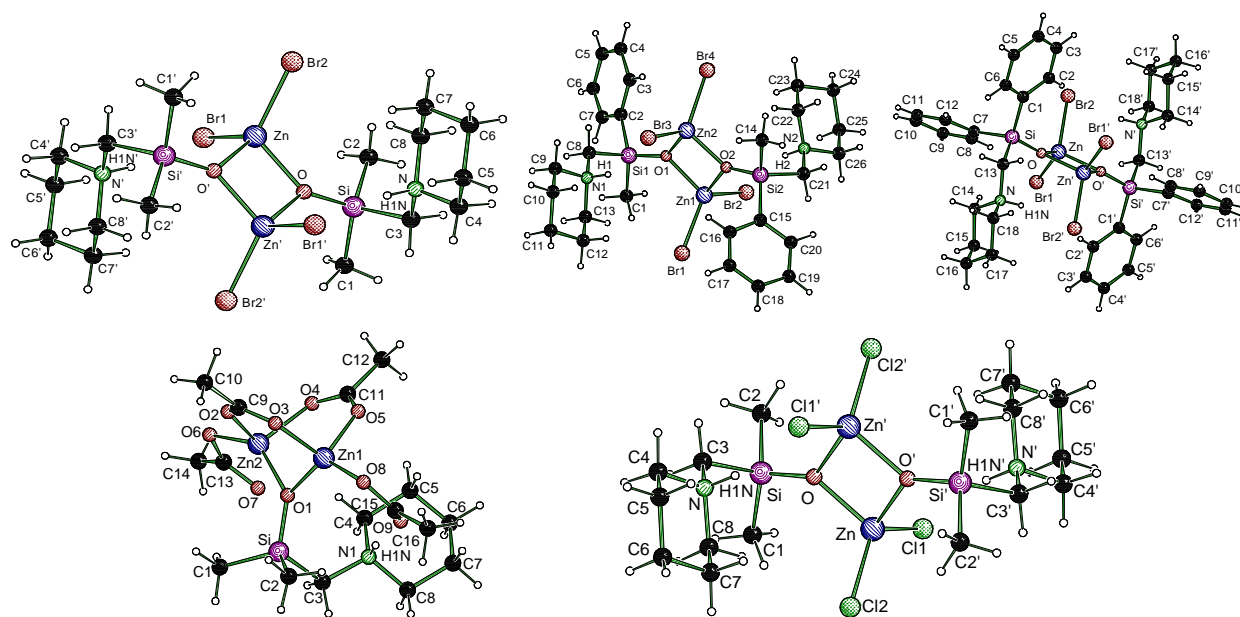


Figure 5.19 upper row: Molecular structures of the hydrolysis stable metallasilanolates **172** (left), **167** (middle) and **169** (right) with zinc(II)bromide (variation of the substituents at silicon); lower row: molecular structures of the hydrolysis stable metallasilanolates **175** with zinc(II) acetate (left) as well as of the chloride **174** (right) (variation of the used zinc salt).

Finally, additional experiments confirmed that even the used **amine has no consequence for the formation of these hydrolysis stable metallasilanolates**. Consequently, the first system with **stereoinformation incorporated in the amino side-arm** could be successfully synthesized (see Figure 5.20).

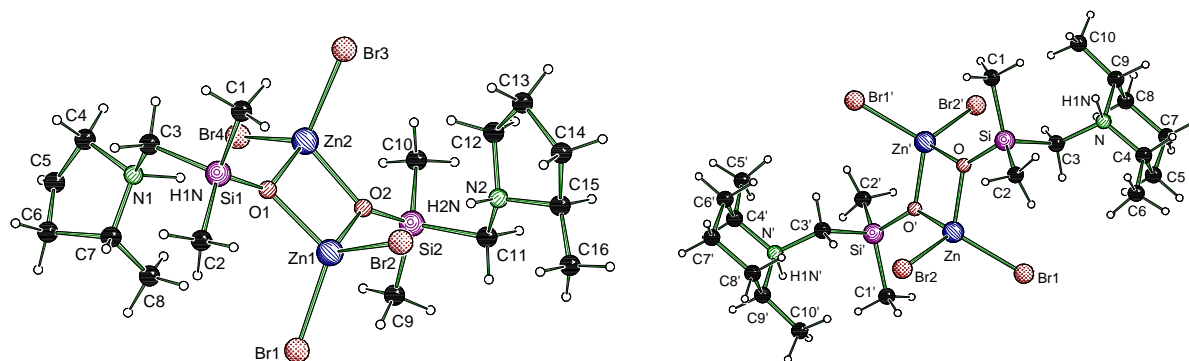
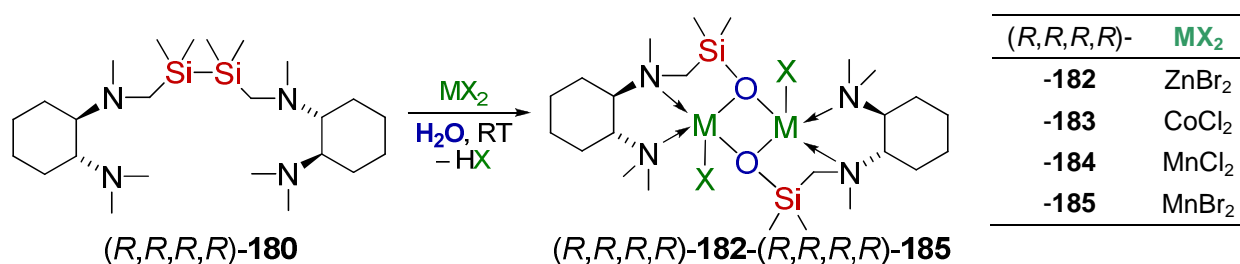


Figure 5.20 Molecular structures of the hydrolysis stable zincsilanolates (*R,R*)-**178** (left) and **179** (right): independency of the metallasilanolate formation of the substituted amine.

Besides these studies, the symmetrical disilane (*R,R,R,R*)-**180** was investigated with regard to a hydrolysis reaction and subsequent Metallasilanolate formation. The formation of the hydrolysis stable metallasilanolates could be achieved via **selective cleavage of the Si–Si bond** in the presence of **zinc(II)- and cobalt(II)-**, as well as of **manganese(II) salts** in aqueous conditions. Contrary to the comparable (piperidino-methyl)substituted systems (and their derivatives, see Figure 5.19 and Figure 5.20), both nitrogen atoms of the TMCDAside-arm are coordinated to the metal, resulting in the abstraction of one molecule HX (X = Cl, Br) and a pseudo-square-pyramidal arrangement of the corresponding metal (see Scheme 5.1). Again, the **high stability towards hydrolysis** can be attributed to dominating **ionic interactions**.



Scheme 5.1 Synthesis of the TMCDAsubstituted, hydrolysis stable metallasilanolates.

In addition, the four isolated and by means of X-ray diffraction analysis investigated TMCDAsubstituted systems proved, that the **metallasilanolate formation is not only limited to zinc(II)-salts**, but it also can be carried out using **manganese(II)- and cobalt(II)halides** (see Figure 5.21). Moreover, the metal salts showed to be necessary for the preliminary hydrolysis reaction. The two metallasilanolates (*R,R,R,R*)-**182** and

(*R,R,R,R*)-**185** could also be synthesized in analog reaction sequences starting with the unsymmetrical disilane (*R,R,R,R*)-**186**. This proved, on the one hand, that one amino side-arm is sufficient for the metallasilanolate formation and, on the other hand, that this reaction is of general applicability.

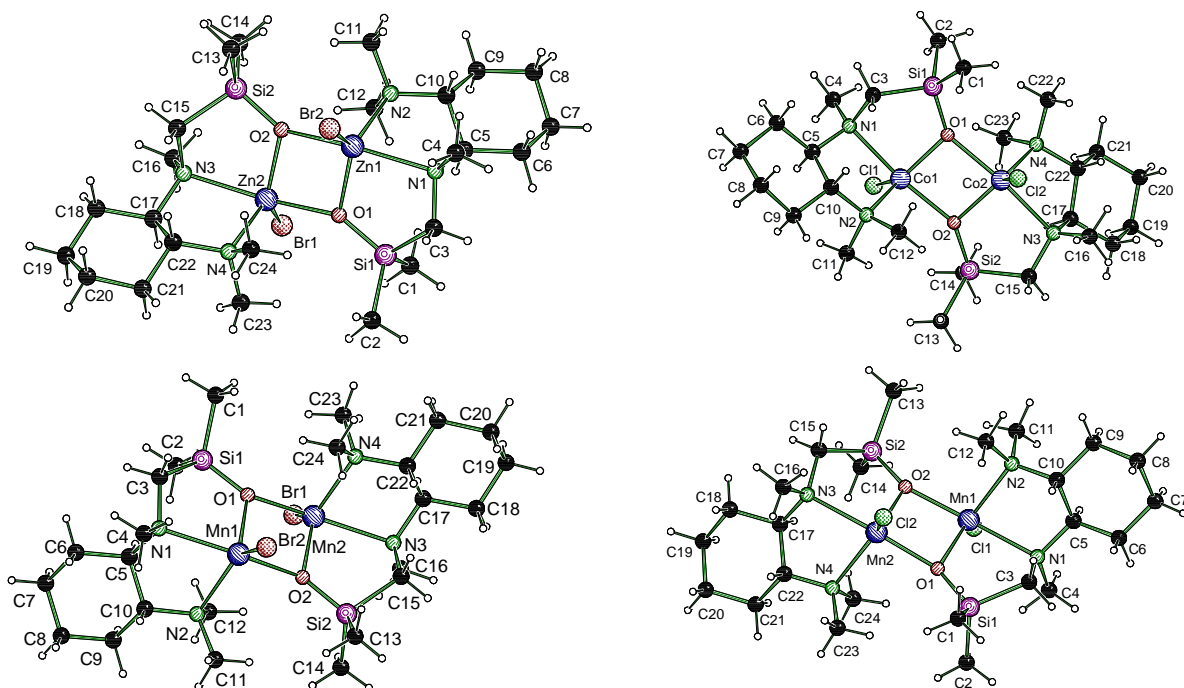


Figure 5.21 Molecular structures of the hydrolysis stable, TMCDAsubstituted metallasilanolates (*R,R,R,R*)-**182**, (*R,R,R,R*)-**183** (upper row), (*R,R,R,R*)-**184** and (*R,R,R,R*)-**185** (lower row): independency of the formation of the metallasilanolates of the number of donating atoms in the side-arm and of the used metal salt.

Quantum chemical calculations finally indicated a possible **mechanism for the formation of the metallasilanolates** starting with disiloxanes via a penta-coordinated transition state under assistance of binary metal salts (see Figure 5.22). The presented, hydrolysis stable metallasilanolates demonstrate a hitherto unknown and therefore in aqueous conditions unconsidered structural motif of organosilicon chemistry. Both, their formation as well as their existence may provide new starting points for a better understanding of a variety of up to now misunderstood chemical processes on molecular level.

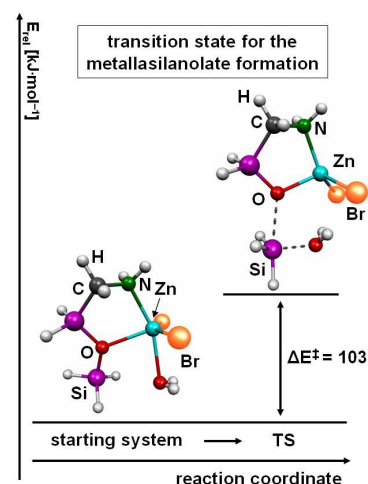


Figure 5.22 Possible, penta-coordinated transition state [B3LYP/6-31+G(d)].

Overall, this work provides numerous novel contributions to the field of organosilicon chemistry with special respect to stereochemical questions, structure formation properties, bond cleavage reactions as well as siloxane chemistry.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeits- und Messtechnik

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Synthesen wurden in Standardglasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) und unter hochreinem Argon-Schutzgas (Argon 4.8 der *Firma Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Arbeiten mit hoch sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Das Schutzgas wurde durch einen Trockenturm, beschickt mit Silicagel, sowie durch zwei Trockentürme, beschickt mit P_4O_{10} /Bimsstein, geleitet und auf diese Weise wasserfrei gehalten.

Alle Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natriumsulfat hatte die Qualität „reinst“. Bei den Synthesen wurden 2 molare Lösungen von HCl und NaOH in Wasser eingesetzt. Das verwendete Wasser war entionisiert.

Die verwendeten Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen *Acros Organics*, *ABCR GmbH & Co KG*, *Chemetall GmbH*, *Merck KGaA*, *Sigma-Aldrich GmbH* und *Wacker Chemie AG*. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Chloroform- d^1 , Benzol- d^6 , Acetonitril- d^3 , DMSO- d^6 und Toluol- d^8 waren Handelsprodukte der Firmen *Eurisotop* und *Aldrich GmbH*. Chloroform- d^1 , Benzol- d^6 , Acetonitril- d^3 und DMSO- d^6 wurden ohne weitere Maßnahmen direkt zur Messung eingesetzt, Toluol- d^8 wurde über Natrium getrocknet.

6.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

NMR-Spektroskopie

1H -NMR-Spektren

Spektrometer Avance-500 (500.1 MHz), Spektrometer Avance-400 (400.1 MHz) und Spektrometer DRX-300 (300.1 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform- d^1 ($CDCl_3$, $\delta = 7.24$); Benzol- d^6 (C_6D_6 , $\delta = 7.28$); Deuteriumoxid- d^2 (D_2O , $\delta = 4.70$); Acetonitril- d^3 (CD_3CN , $\delta = 1.94$); DMSO- d^6 [$(CD_3)_2SO$, $\delta = 2.50$]; Toluol- d^8 ($C_6D_5CD_3$, $\delta = 2.09$); Messtemperatur ca. 22 °C. Die Signalzuordnungen der 1H -NMR-Spektren wurde gegebenenfalls durch C,H-COSY- und H,H-COSY-Experimente unterstützt. Die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen

enthalten. Bei der Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses (d.r.) wurde bei der Auswertung immer das Signal größerer Intensität dem Diastereomer 1 (D1) zugeteilt. Für die Erfolgreiche Zuordnung der Signalesätze des jeweiligen Stereoisomers wurden in allen Fällen Spektren von racemischer, enantiomerenangereicherter und enantiomerenreiner Verbindung miteinander verglichen.

¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer Avance-500 (125.8 MHz), Spektrometer Avance-400 (100.6 MHz) und Spektrometer DRX-300 (75.5 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*¹ (CDCl₃, δ = 77.0); Benzol-*d*⁶ (C₆D₆, δ = 128.0); Deuteriumoxid-*d*² (D₂O, δ = 0.0); Acetonitril-*d*³ (CD₃CN, δ = 1.39); DMSO-*d*⁶ [(CD₃)₂SO, δ = 39.5]; Toluol-*d*⁸ (C₆D₅CD₃, δ = 20.4); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitband-entkoppelt (¹H) aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden gegebenenfalls durch C-H-COSY-Experimente, sowie durch DEPT-135-Experimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Anzahl der Kohlenstoffatome wurde durch den Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt. Bei der Auswertung von Diastereomeren wurde stets das Signal größerer Intensität dem Diastereomer 1 (D1) zugeordnet. Für die Erfolgreiche Zuordnung der Signalesätze des jeweiligen Stereoisomers wurden in allen Fällen Spektren von racemischer, enantiomerenangereicherter und enantiomerenreiner Verbindung miteinander verglichen.

²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer Avance-500 (99.4 MHz) und Spektrometer DRX-300 (59.6 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d*¹, Benzol-*d*⁶, Deuteriumoxid-*d*², Acetonitril-*d*³, DMSO-*d*⁶ und Toluol-*d*⁸; externen Standard: Tetramethylsilan (δ = 0.0); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

⁷Li-NMR-Spektrum

Spektrometer DRX-300 (116.6 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen (interner Standard): Toluol-*d*⁸; externen Standard: Lithiumchlorid in Deuteriumoxid (D₂O, δ = 0.0); Messtemperatur ca. 22 °C. Das ⁷Li-NMR-Spektrum wurde ¹H-breitbandentkoppelt (¹H) aufgenommen.

Die Angabe der chemischen Verschiebung in ppm bezieht sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben (ⁿJ_{xy}: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten- und der Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett sowie br = breites Signal. Wurde zu

einem Singulettsignal eine Kopplungskonstante angegeben, so bezieht sich diese Kopplungskonstante auf ein beobachtetes Satellitensignal. Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten wurden abgekürzt wie folgt: C-i = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position, C-o = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C-m = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C-p = Kohlenstoffatom in *para*-Position. Die Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten wurden abgekürzt wie folgt: H-i = Wasserstoffatom in *ipso*-Position, H-o = Wasserstoffatom in *ortho*-Position, H-m = Wasserstoffatom in *meta*-Position, H-p = Wasserstoffatom in *para*-Position.

Spezifische Optische Drehung

Polarimeter: P-1030 der Firma *Jasco*. Küvettenlänge $l = 1.00$ dm; Messtemperatur 20.0 °C. Die Probenkonzentration wurde bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

Gaschromatograph: Modell MS-8060 der Firma *ThermoQuest*, DB-5M-Kapillarsäule (Firma *Ziemer*, Länge ca. 30 cm, ID 0.32 mm); Flussrate 0.67 ml/min; Injektor, Split (20 ml/min), 225 °C; Trägergas Helium. Folgendes Temperaturprogramm lag zugrunde: 80 °C (2min) – 280 °C (10 min); EI-MS: Gerät Trio-1 000 der Firma *ThermoQuest* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülonen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{35}Cl , ^{64}Zn , ^{79}Br).

Elementaranalysen

Gerät CHNS-932 der Firma *Leco Instrument*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Kugelrohrdestillationen

Kugelrohrverdampfer GKR-51 und B-580 mit Glasrohröfen der Firma *Büchi AG*. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Flächenzähler-Diffraktometer IPDS der Firma *Stoe & Cie GmbH*, *Bruker APEX-CCD (D8 Dreikreis-Goniometer)* der Firma *Bruker Analytical X-Ray Systems* und *CrysAlis CCD* der Firma *Oxford Diffraction Ltd*. Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die implementierten Programme benutzt.

Stoe IPDS: Expose (Stoe & Cie, 1997; Datensammlung), Cell (Stoe & Cie, 1997; Zellbestimmung und -verfeinerung), Integrate (Stoe & Cie, 1999; Integration), Faceit (Stoe & Cie, 1997; numerische Absorptionskorrektur).

Bruker APEX-CCD: Smart V. 5.622 (Bruker AXS, 2001; Datensammlung), SAINTPlus V. 6.02 (Bruker AXS, 1999; Zellbestimmung und -verfeinerung), Sadabs V. 2.01 (Bruker AXS, 1999; empirische Absorptionskorrektur).

Oxford-CCD: CrysAlis (Oxford, 2008; Datensammlung), CrysAlis RED (Oxford, 2008; Zellbestimmung und -verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur.

Die Einkristalle aller lithiierten Spezies wurden direkt der gekühlten Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren erfolgte bei -100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2* unter einem Polarisationsmikroskop.^[176] Es wurde in einem inertem Öl (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) auf einem Glasfaden montiert und der Kristall zügig in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers geführt. Die Einkristalle aller übrigen Verbindungen wurden bei Raumtemperatur unter einem Polarisationsmikroskop selektiert. Anschließend wurde der jeweils selektierte Kristall zügig in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers geführt.

Die Lösung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erfolgte mit dem Programm SHELXS90 mit direkten Methoden,^[177] die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97.^[178] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der Atomkoordinaten finden sich im Anhang: $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang (die ORTEP-Darstellungen aller Molekülstrukturen sind ebenfalls im Anhang zu finden). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$-2\pi^2 [h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}].$$

Die Aufklärung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter).

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Bei allen Verbindungen die auf dem *Bruker APEX* und auf dem *Oxford CrysAlis* Diffraktometer gemessen wurden, wurde eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes durchgeführt; bei allen Verbindungen die auf dem *Stoe IPDS* Diffraktometer gemessen wurden, wurde eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes durchgeführt. Nachfolgend ist zu allen Einkristallen genannt, auf welchem Gerät sie gemessen wurden und welche Wasserstoffatome frei verfeinert wurden. Alle nicht genannten Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

(S)-1·HCl: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoffatom H(100) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(R)-1·HBr: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoffatom H(1) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(R)-17·HI: Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Das Wasserstoffatom H(1N) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(R)-93·Mel: Diffraktometer: *Bruker APEX*.

rac-92·Mel: Diffraktometer: *Bruker APEX*.

(R)-97·H₂SO₄: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H(1), H(2) und H(100) wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(S,R,S)-85·Mel: Diffraktometer: *Bruker APEX*.

Verbindung (R,S)-78·Quinuklidin: Diffraktometer: *Bruker APEX*.

(rac-134)₄: Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(1A) und H(1B) wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(*t*-BuLi)·(R)-134]₂: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H(1A) und H(1B) wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

[(*t*-BuLi)·(R)-138]₂: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H(1A) und H(1B) wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

rac-139: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H(10A) und H(10B) wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

147·HBr: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoffatom H(0) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

146·H₂CoCl₄: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H(1N), H(2N), H(1) und H(2) wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

172: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoffatom H(1N) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

167: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H1 und H2 wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

169: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoffatom H(1N) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

174: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoffatom H(1N) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

175: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H(111) und H(222) wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(R,R)-178: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*. Die Wasserstoffatome H(1N) und H(2N) wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

179: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*. Das Wasserstoffatom H(1N) wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(R,R,R,R)-182: Diffraktometer: *Bruker APEX*.

(R,R,R,R)-183: Diffraktometer: *Bruker APEX*.

(R,R,R,R)-184: Diffraktometer: *Bruker APEX*.

(R,R,R,R)-185: Diffraktometer: *Bruker APEX*.

(R,R,R,R)-180·(HgCl₂)₂: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*.

188·H₂ZnBr₄: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*. Die Wasserstoffatome H(1N) bis H(8N) wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.

(R,R,R,R)-189·(ZnBr₂)₂: Diffraktometer: *Bruker APEX*.

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden eigens und von Prof. Dr. Carsten Strohmann durchgeführt.

6.1.4 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 98, Revision A.7 und Gaussian 03, Revision B.04^[127] auf dem theoretischen Niveau B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d) angefertigt. Die Gaussian Job Files (GJF, Eingabedateien) wurden mit den Interfaces Chem3D Ultra V. 6.0 (Firma *Cambridge Soft*, 2000) und Chem3D Ultra V. 11.0 (Firma *Cambridge Soft*, 2008) erstellt (z.T. auf Basis der kristallographischen Daten). Alle dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen. Die dabei errechneten Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktsenergien (ZPE) angegeben.

Alle dargestellten Übergangszustände wurden ebenfalls zunächst mit den Interfaces Chem3D Ultra V. 6.0 und Chem3D Ultra V. 11.0 konstruiert und mit der QST3-Methode lokalisiert. Die Frequenzrechnungen lieferten jeweils eine imaginäre Frequenz, die der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entspricht.

Abweichungen von diesen Angaben oder spezielle verwendete Methoden werden an den relevanten Stellen explizit genannt.

Die Visualisierung aller energie-optimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm Molekel V. 4.3.^[128]

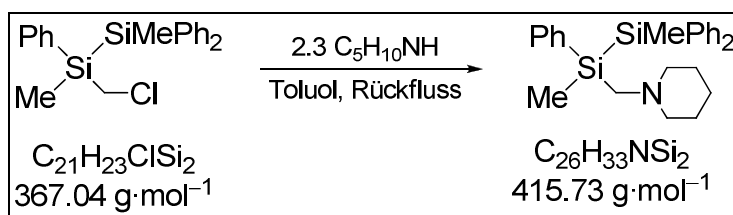
6.2 Studien an enantiomerenreinen Lithiosilanen

6.2.1 Synthese der zentralen Eduktverbindungen

Die vollständigen Beschreibungen aller in Kap. 4.1.1 genannten Eduktsysteme und Oligosilane finden sich in der eigenen Diplomarbeit.^[8] Aufgrund der Fülle an Informationen sind an dieser Stelle nur die für die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Studien dringend notwendigen Synthesen mit aufgenommen. Dies beinhaltet explizit die an späterer Stelle benötigten Spektren der Oligosilane für die Abfangreaktionen mit Halogenelektrophilen sowie die Eduktsysteme der selektiven α -Lithierung als auch die Reaktionen des enantiomerenreinen Silagermans (*R*)-**93** gegenüber elementarem Lithium.

Die Angabe „Lithium“ steht in allen Synthesen für Lithium Granalien.

6.2.1.1 Synthese von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl(piperidino-methyl)disilan (*rac*-1)



Die Synthese von *rac*-1 erfolgte nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Eine Lösung aus 58.0 g (158 mmol) 1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-**89**) und 30.9 g (363 mmol) Piperidin in 180 ml Toluol wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und nach Zugabe von 180 ml *n*-Pentan die Salze durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wurde der verbliebene Rückstand abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 172 °C; Druck $3.2 \cdot 10^{-4}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 49.6 g (119 mmol, 76 %) eines hellgelben, zähflüssigen Öls.

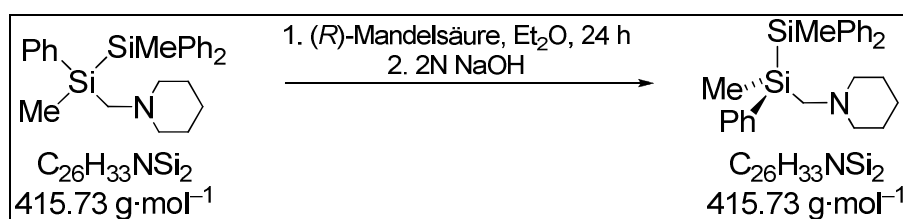
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.49 (s, 3H; NCSiCH₃), 0.66 (s, 3H; NCSiSiCH₃), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCCH₂), 1.40-1.50 (m, 4H; NCCCH₂C), 2.15-2.30 (m, 4H; NCH₂CC), 2.22, 2.36 (AB-System, ²J_{AB} = 14.7 Hz, 2H; SiCH₂N), 7.20-7.55 (m, 15H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.8$ (1C) (NCSiCH_3), -4.2 (1C) (NCSiSiCH_3), 23.8 (1C) (NCCCH_2), 26.2 (2C) (NCCH_2C), 49.2 (1C) (SiCH_2N), 58.6 (2C) (NCH_2CC), 127.67, 127.72, 127.78 (je 2C) (alle C-m), 128.6, 128.7, 128.8 (je 1C) (alle C-p), 134.5, 135.18, 135.22 (je 2C) (alle C-o), 136.2, 137.1, 137.8 (je 1C) (alle C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -23.3$ (1Si) (NCSi), -22.1 (1Si) (NCSiSi).

GC/EI-MS $t_R = 22.27$ min [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) – $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $280\text{ }^\circ\text{C}$ (5 min)]; m/z (%): 218 (35) [$M^+ - \text{SiCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 197 (11) [$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}^+$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

6.2.1.2 Racematspaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]



Die Racematspaltung von (*R*)-1 erfolgte nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Eine Lösung von 30.0 g (72.2 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) in 500 ml Et_2O wurde bei RT mit 11.0 g (72.3 mmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91], gelöst in 400 ml Et_2O , vereinigt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel innerhalb von 24 h langsam bei RT abgedampft. Die erhaltenen Kristalle von (*R*)-1·(*R*)-91· H_2O wurden mit Et_2O gewaschen und von anhaftendem Öl [(*S*)-1·(*R*)-91] befreit. Anschließend wurden die Kristalle gemörsert, aus dem erhaltenen Pulver das enantiomerenangereicherte Disilan 1 mit 2N NaOH wieder freigesetzt und das Produkt sechs Mal mit Et_2O aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Bis zur Isolierung des enantiomerenreinen Disilans (*R*)-1 wurde der Prozess von Kristallisation und Freisetzung insgesamt fünf Mal wiederholt.

Ausbeute: (*R*)-1·(*R*)-Mandelsäure-H₂O: 16.7 g (29.4 mmol, 81 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes [Ausbeute bezogen auf den Anteil an (*R*)-1 im Racemat].

Schmelzpunkt: 121 °C (Zers.).

Nach Freisetzung des Disilans (*R*)-1 mit 2N NaOH wurde das Produkt als farbloses Öl isoliert und durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 225 °C; Druck 1.0 10⁻² mbar) gereinigt. Die Enantiomerenreinheit wurde in Gegenwart eines Dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] im ¹H-NMR-Spektrum durch die Separierung der Signale der Methylgruppen bestimmt.

Ausbeute: 10.9 g (26.1 mmol, 72 %; e.r ≥ 99:1) eines farblosen, zähflüssigen Öls [Ausbeute bezogen auf den Anteil an (*R*)-1 im Racemat].

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.45 (s, 3H; NCSiCH₃), 0.58 (s, 3H; NCSiSiCH₃), 0.85-1.10 (m, 1H; NCCCH₂), 1.25-1.65 (m, 5H; NCCH₂CH₂), 2.00-2.25 (m, 2H; NCH₂CC), 2.64, 2.95 (AB-System, ²J_{AB} = 15.1 Hz, 2H; SiCH₂N), 2.95-3.05, 3.05-3.15 (m, je 1H; NCH₂CC), 5.01 (s, 1H; CHOH), 7.20-7.45 (m, 20H; aromat. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -6.7 (1C) (NCSiCH₃), -4.9 (1C) (NCSiSiCH₃), 21.2 (1C) (NCCCH₂), 22.5 (2C) (NCCH₂C), 46.2 (1C) (SiCH₂N), 55.3, 57.5 (je 1C) (NCH₂CC), 73.3 (1C) (CHOH), 126.6 (2C) (C-m, C₆H₅CHOH), 127.7 (1C) (C-p, C₆H₅CHOH), 128.1, 128.2 (je 2C) [C-m, (C₆H₅)₂Si], 128.3 (2C) (C-o, C₆H₅CHOH), 128.4 (2C) (C-m, C₆H₅Si), 129.5, 129.6 (je 1C) [C-p, (C₆H₅)₂Si], 129.8 (1C) (C-p, C₆H₅Si), 133.9, 134.3 (je 1C) [C-i, (C₆H₅)₂Si], 134.1 (2C) (C-o, C₆H₅Si), 134.7 (1C) (C-i, C₆H₅Si), 134.8, 134.9 (je 2C) [C-o, (C₆H₅)₂Si], 139.9 (1C) (C-i, C₆H₅CHOH), 176.8 (1C) (COO).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -25.1 (1Si) (NCSi), -23.3 (1Si) (NCSiSi).

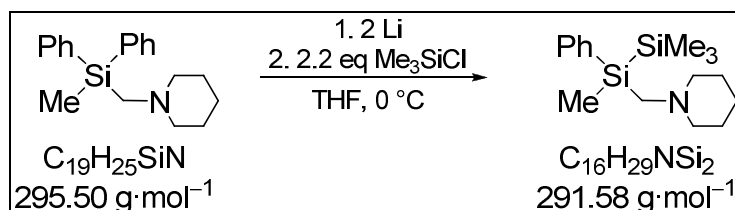
Spezifische Drehung: [α]_D²⁵ = -7.3 (c = 0.22 in Et₂O).

Die Racematspaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**91**] gelingt durch analoge Reaktionsführung. Dabei kristallisiert (*S*)-1·(*S*)-**91**·H₂O, während (*R*)-1·(*S*)-**91** als Öl zurückbleibt.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (s.o.).

6.2.1.3 Synthese von 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (17)

6.2.1.3.1 Synthese von *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-17) durch selektive Si–C-Spaltung



Die Synthese von *rac*-1 erfolgte nach einer Vorschrift von *Strohmann et al.*^[46]

Zu 165 mg (23.8 mmol) Lithium in 20 ml THF wurden bei 0 °C 3.51 g (11.9 mmol) Diphenylmethyl(piperidinomethyl)silan (**27**) gegeben und für 4.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die braune Lösung vom restlichen Lithium abgetrennt und bei –78 °C zu 2.84 g (26.2 mmol) Trimethylchlorsilan (**19**) gegeben wodurch es zur sofortigen Entfärbung kam. Nach Auftauen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand durch einen „Ethernutzungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 200 °C; Druck $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 2.91 g (9.98 mmol, 84 %) einer farblosen Flüssigkeit.

1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.07 [s, 9H; $Si(CH_3)_3$], 0.39 (s, 3H; $SiCH_3$), 1.25-1.40 (m, 2H; $NCCCH_2$), 1.45-1.55 (m, 4H; $NCCH_2C$), 2.20-2.24 (m, 4H; NCH_2CC), 2.21, 2.31 (AB-System, $^2J_{AB}$ = 14.5 Hz, 2H; $SiCH_2N$), 7.25-7.40 (m, 3H; arom. H), 7.45-7.55 (m, 2H; arom. H).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.7 (1C) ($SiCH_3$), –1.8 (3C) [$Si(CH_3)_3$], 23.6 (1C) ($NCCCH_2$), 26.0 (2C) ($NCCH_2C$), 48.8 (1C) ($SiCH_2N$), 58.5 (2C) (NCH_2CC), 127.8 (2C) (C-m), 128.5 (1C) (C-p), 134.1 (2C) (C-o), 138.4 (1C) (C-i).

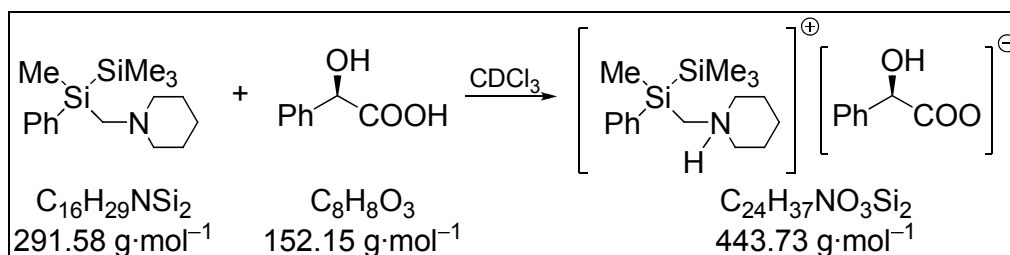
$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): δ = –23.4 (1Si) ($SiCH_2$), –18.5 [$Si(CH_3)_3$].

GC/EI-MS $t_R = 12.55$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 291 (1) (M^+), 276 (1) [$(M - CH_3)^+$], 218 (19) [$(M - Si(CH_3)_3)^+$], 98 (100) [$(H_2C=NC_5H_{10})^+$], 73 (7) [$(CH_3)_3Si^+$].

Elementaranalyse berechnet: C 65.9, H 10.0, N 4.8.
gemessen: C 65.7, H 9.8, N 5.1.

Anmerkung: Die Synthese von *rac*-**17** gelingt auch ausgehend von *rac*-**1** über selektive Spaltung der Si–Si-Bindung. Die Vorschrift hierzu findet sich in der eigenen Diplomarbeit.^[8]

6.2.1.3.2 NMR-Studien von *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**17**) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**]



Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses von *rac*-**17** erfolgte nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Zu einer Lösung von 15.0 mg (51.4 μmol) *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**17**), gelöst in 500 μl CDCl₃, wurden 23.5 mg (154 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] gegeben.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 [s, 9H; Si(CH₃)₃, D2], 0.39 [s, 9H; Si(CH₃)₃, D1], 0.43 (s, 3H; SiCH₃, D1), 0.51 (s, 3H; SiCH₃, D2), 0.90-1.30 (m, 2H; NCCCH₂), 1.35-1.85 (m, 10H; NCCH₂CH₂), 2.15-2.60 (m, 4H; NCH₂CC), 2.67, 2.88 (AB-System, ²J_{AB} = 14.9 Hz, 2H; SiCH₂N, D1), 2.67, 2.90 (AB-System, ²J_{AB} = 14.9 Hz, 2H; SiCH₂N, D2), 3.00-3.60 (m, 4H; NCH₂CC), 4.90 (s, 2H; CHOH), 7.15-7.50 (m, 20H; aromat. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

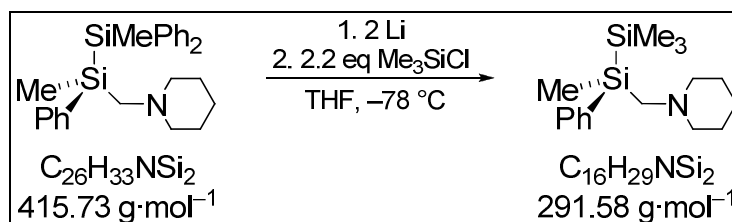
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -7.0 (SiCH₃, D1), -6.8 (SiCH₃, D2), -2.3 (6C) [Si(CH₃)₃], 21.6 (2C) (NCCCH₂), 22.7 (NCCH₂C, D2), 22.8 (NCCH₂C, D1), 46.1 (2C) (SiCH₂N), 55.3, 56.7 (br, je 2C, NCH₂CC), 74.2 (2C)

(CHOH), 126.5 (4C) (C-m, C₆H₅CHOH), 126.8 (2C) (C-p, C₆H₅CHOH), 127.8 (4C) (C-o, C₆H₅CHOH), 128.4 (4C) (C-m, C₆H₅Si), 129.5 (2C) (C-p, C₆H₅Si), 133.8 (4C) (C-o, C₆H₅Si), 135.1 (2C) (C-i, C₆H₅Si), 42.4 (2C) (C-i, C₆H₅CHOH), 177.7 (2C) (COO).

¹H/²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -24.29 (SiCH₂, D1), -24.25 (SiCH₂, D2), -18.5 (2Si) [Si(CH₃)₃].

Anmerkung: Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses gelingt völlig analog unter Verwendung von C₆D₆ als Lösungsmittel.

6.2.1.3.3 Synthese von (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidino-methyl)disilan [(*R*)-17]



Die Synthese von (*R*)-17 erfolgte nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Zu 83.3 mg (12.0 mmol) Lithium in 10 ml THF wurden bei 0 °C 2.50 g (6.01 mmol) (*R*)-1 gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung wurde sofort auf -78 °C herabgekühlt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die braune Lösung vom restlichen Lithium abgetrennt und bei -78 °C zu 1.44 g (13.3 mmol) Trimethylchlorsilan (**19**), gelöst in 6 ml THF, gegeben, wodurch es zur sofortigen Entfärbung kam. Nach Auftauen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand durch einen „Ethernungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 132 °C; Druck 8.6 · 10⁻⁶ mbar) gereinigt.

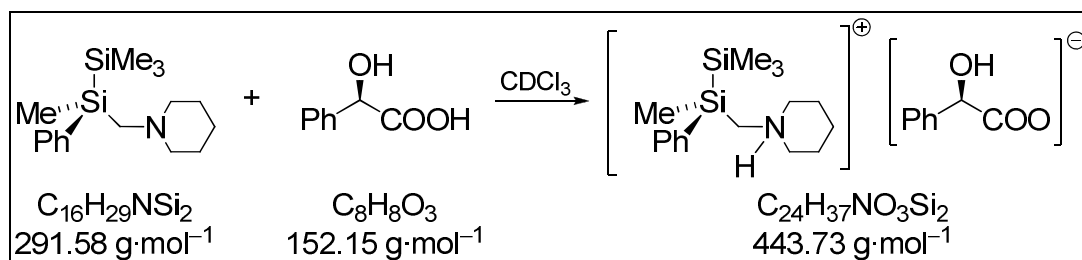
Ausbeute: 1.66 g (5.69 mmol, 95 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Verbindung (s.o.).

Elementaranalyse berechnet: C 65.9, H 10.0, N 4.8.
gemessen: C 65.7, H 9.8, N 5.0.

Spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{25} = -5.1$ ($c = 0.22$ in Et_2O).

6.2.1.3.4 NMR-Studien von (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-17] in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]



Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Hierzu wurden zu 15.0 mg (51.4 μmol) (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-17], gelöst in 500 μl CDCl_3 , 23.5 mg (154 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] gegeben.

Enantiomerenverhältnis: e.r. $\geq 99:1$

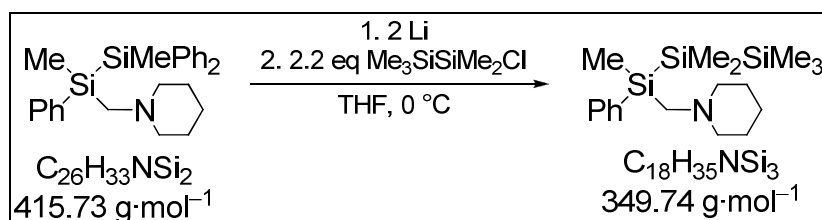
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.03$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.37 (s, 3H; SiCH_3), 0.95-1.15 (m, 1H; NCCCH_2), 1.30-1.70 (m, 5H; NCCH_2CH_2), 2.10-2.15, 2.25-2.40 (m, je 1H; NCH_2CC), 2.66, 2.89 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.9$ Hz, 2H; SiCH_2N), 3.00-3.15, 3.20-3.35 (m, je 1H; NCH_2CC), 5.02 (s, 1H; CHOH), 7.15-7.45 (m, 10H; arom. H), *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.4$ (1C) (SiCH_3), -2.3 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 21.4 (1C) (NCCCH_2), 22.6 (2C) (NCCH_2C), 46.3 (1C) (SiCH_2N), 55.2, 57.4 (je 1C) (NCH_2CC), 73.3 (1C) (CHOH), 126.6 (2C) (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.8 (1C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.2 (2C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.4 (2C), (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.6 (1C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.8 (2C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.6 (1C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 139.8 (1C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 176.8 (1C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -24.4$ (1Si) (SiCH_2), -18.2 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

6.2.1.4 Synthese von 1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (92)

6.2.1.4.1 Synthese von *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-92)



Die Synthese von *rac*-92 erfolgte nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Zu 19.9 mg (2.86 mmol) Lithium in 2 ml THF wurden bei RT 594 mg (1.43 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung (nach ca. 10 min) wurde auf 0 °C abgekühlt und für 5 h gerührt. Anschließend wurde die rotbraune Lösung vom restlichen Lithium abgetrennt und bei –78 °C zu 524 mg (3.15 mmol) Pentamethylchlordisilan, gelöst in 2 ml THF, gegeben, wodurch es zur sofortigen Entfärbung kam. Nach Auftauen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand durch einen „Ethernungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 190 °C; Druck: 1.0·10⁻² mbar) gereinigt.

Ausbeute: 395 mg (1.12 mmol, 79 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.03 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.09 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.43 (s, 3H; SiCH₃), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH₂), 1.40-1.55 (m, 4H; NCCH₂C), 2.15-2.40 (m, 4H, NCH₂CC), 2.23, 2.31 (AB-System, ²J_{AB} = 14.4 Hz, 2H; SiCH₂N), 7.25-7.35 (m, 2H; arom. H), 7.40-7.55 (m, 3H; arom. H).

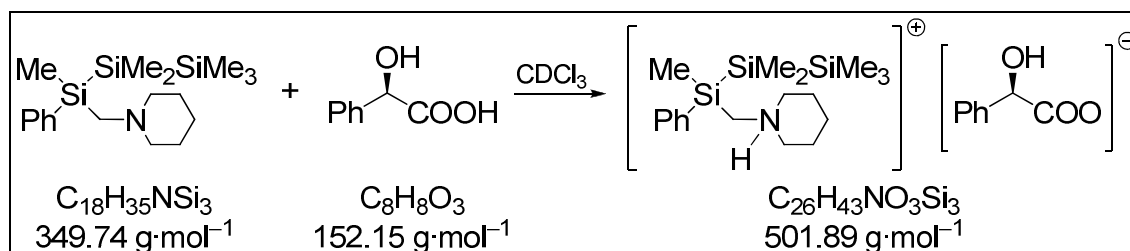
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –6.3 (2C) [Si(CH₃)₂], –5.0 (1C) (SiCH₃), –1.5 (3C) [Si(CH₃)₃], 23.8 (1C) (NCCCH₂), 26.3 (2C) (NCCH₂C), 49.5 (1C) (SiCH₂N), 58.6 (2C) (NCH₂CC), 127.6 (2C) (C-m), 128.3 (1C) (C-p), 134.0 (2C) (C-o), 139.1 (1C) (C-i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –47.8 (1Si) (SiSiSi), –20.3 (1Si) (SiCH₃), –15.4 (1Si) [Si(CH₃)₃].

GC/EI-MS $t_R = 9.30$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 334 (1) [(M – CH₃)⁺], 276 (12) [(M – Si(CH₃)₃)⁺], 218 (27) [(M – Si(CH₃)₂Si(CH₃)₃)⁺], 98 (100) [(H₂C=NC₅H₁₀)⁺], 73 (12) [(CH₃)₃Si⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 61.8, H 10.1, N 4.0.
gemessen: C 61.7, H 9.9, N 3.9.

6.2.1.4.2 NMR-Studien von *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-**92**) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**]



Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Hierzu wurden zu 15.0 mg (42.9 μmol) *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (*rac*-**92**), gelöst in 500 μl CDCl₃, 19.8 mg (130 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] gegeben.

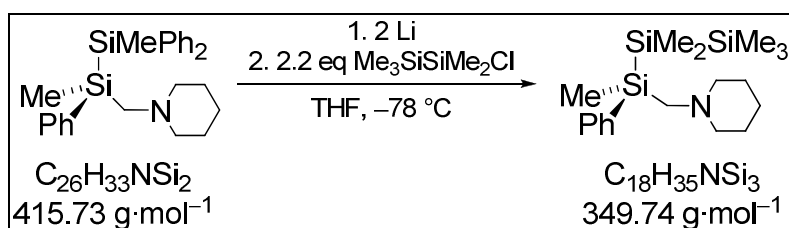
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = –0.10, –0.09 [s, je 9H; Si(CH₃)₃], 0.06, 0.07 [s, je 3H; Si(CH₃)₂, D2], 0.07, 0.06 [s, je 3H; Si(CH₃)₂, D1], 0.42 (s, 3H; SiCH₃, D1), 0.48 (s, 3H; SiCH₃, D2), 0.90-1.20 (m, 4H; NCCCH₂), 1.30-1.75 (m, 8H; NCCCH₂C), 2.00-2.25, 2.25-2.50 (m, je 2H; NCH₂CC), 2.69, 2.93 (AB-System, ²J_{AB} = 14.8 Hz, 2H; SiCH₂N, D1), 2.69, 2.96 (AB-System, ²J_{AB} = 14.8 Hz, 2H; SiCH₂N, D2), 3.00-3.25, 3.25-3.45 (m, je 2H; NCH₂CC), 4.97 (s, 2H; CHOH), 7.15-7.55 (m, 20H; arom. H), OH, NH nicht lokalisiert.

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –6.9 (4C) [Si(CH₃)₂], –6.6 (1C) (SiCH₃, D1), –6.5 (1C) (SiCH₃, D2), –1.8 (6C) [Si(CH₃)₃], 21.5 (2C) (NCCCH₂), 22.6 (4C) (NCCCH₂C), 46.3 (2C) (SiCH₂N), 55.0, 57.0 (je 2C) (NCH₂CC), 73.6 (2C) (CHOH), 126.6 (4C) (C-m, C₆H₅HOH), 127.3 (2C) (C-p, C₆H₅HOH), 128.0 (4C) (C-o, C₆H₅CHOH), 128.4 (4C) (C-m, C₆H₅Si), 129.5 (2C) (C-

δ , C₆H₅Si), 133.7 (4C) (C-o, C₆H₅Si), 135.5 (1C) (C-i, C₆H₅CHOH), 140.89, 140.91 (je 1C) (C-i, C₆H₅Si), 140.0 (1C) (C-i, C₆H₅CHOH), 177.2 (2C) (COO).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -47.5 (2Si) (SiSi/Si), -21.6 (2Si) (SiMe), -15.3 (2Si) [Si(CH₃)₃].

6.2.1.4.3 Synthese von (*R*)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan [(*R*)-92]



Die Synthese von (*R*)-92 erfolgte nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Zu 15.2 mg (2.17 mmol) Lithium in 3 ml THF wurden bei 0 °C 300 mg (0.72 mmol) (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-1] gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung (nach ca. 3 min) wurde sofort auf -78 °C abgekühlt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung vom restlichen Lithium abgetrennt und bei -78 °C zu 241 mg (1.44 mmol) Pentamethylchlorosilan, gelöst in 2 ml THF, gegeben, wodurch es zur sofortigen Entfärbung kam. Nach Auftauen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 190 °C; Druck: 1.0 · 10⁻² mbar) gereinigt.

Ausbeute: 360 mg (1.03 mmol, 72 %) eines farblosen Öls.

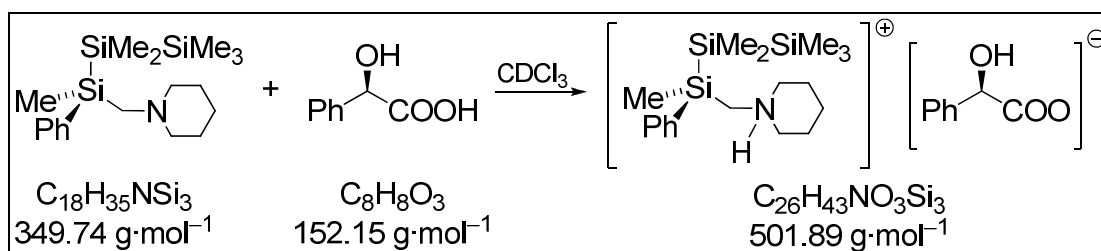
Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (s.o.).

GC/EI-MS t_R = 9.30 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 334 (3) [(*M* – CH₃)⁺], 276 (12) [(*M* – Si(CH₃)₃)⁺], 218 (27) [(*M* – Si(CH₃)₂Si(CH₃)₃)⁺], 98 (100) [(H₂C=NC₅H₁₀)⁺], 73 (10) [(CH₃)₃Si⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 61.8, H 10.1, N 4.0.
gemessen: C 61.9, H 10.2, N 4.0.

Spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{21} = 12.2$ ($c = 2.40$ in Cyclohexan).

6.2.1.4.4 NMR-Studien von (*R*)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan [(*R*)-92] in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]



Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte in Gegenwart eines 3-fachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Hierzu wurden zu 20.0 mg (57.2 μmol) (*R*)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan [(*R*)-92], gelöst in 500 μl CDCl_3 , 26.4 mg (173 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] gegeben.

Enantiomerenverhältnis: e.r. $\geq 99:1$

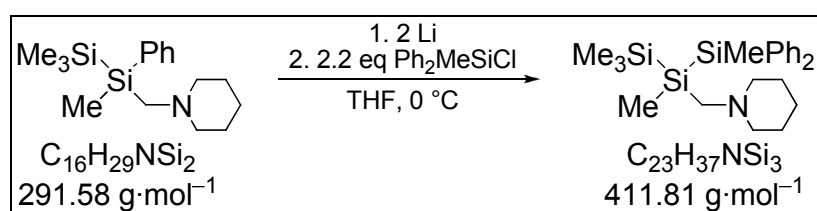
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.10$ [s, je 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.07, 0.08 [s, je 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.42 (s, 3H; SiCH_3), 1.00-1.20 (m, 1H; NCCCH_2), 1.40-1.75 (m, 5H; NCCH_2CH_2), 2.10-2.25, 2.30-2.45 (m, je 1H; NCH_2CC), 2.68, 2.93 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.9$ Hz, 2H; SiCH_2N), 3.00-3.15, 3.30-3.45 (m, je 1H; NCH_2CC), 4.96 (s, 1H; CHOH), 7.15-7.55 (m, 10H; arom. H), OH, NH nicht lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.864, -6.856$ (je 2C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -6.6 (2C) (SiCH_3), -1.8 (6C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 21.5 (2C) (NCCCH_2), 22.7 (4C) (NCCH_2C), 46.2 (2C) (SiCH_2N), 54.9, 57.5 (je 2C) (NCH_2CC), 73.7 (1C) (CHOH), 126.6 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.3 (1C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.0 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.4 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.5 (1C) (C-

p, C₆H₅Si), 133.7 (2C) (C-o, C₆H₅Si), 135.5 (1C) (C-i, C₆H₅CHOH), 141.1 (1C) (C-i, C₆H₅Si), 177.2 (1C) (COO).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -47.8 (1Si) (SiSiSi), -21.5 (1Si) (SiMe), -15.5 (1Si) [Si(CH₃)₃].

6.2.1.5 Synthese von *rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-30)



Die Synthese von *rac*-30 erfolge nach einer Vorschrift der eigenen Diplomarbeit.^[8]

Zu 47.7 mg (6.87 mmol) Lithium in 5 ml THF wurde bei RT 1.00 g (5.15 mmol) *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-17) gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung (nach ca. 10 min) wurde auf 0 °C abgekühlt und für 7 h bei dieser Temperatur gerührt. Die rotbraune Lösung wurde vom restlichen Lithium abpipettiert und bei -78 °C zu 1.75 g (7.53 mmol) Chlordiphenylmethylsilan, gelöst in 3 ml THF, gegeben, wodurch es zur sofortigen Entfärbung kam. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 120 °C; Druck: 2.0 · 10⁻⁵ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 0.88 g (1.96 mmol, 56 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.04 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.21 (s, 3H; CH₂SiCH₃), 0.67 (s, 3H; CH₃SiSiSi), 1.20-1.35 (m, 2H; NCCCH₂), 1.35-1.50 (m, 4H; NCCH₂C), 2.08 (s, 2H; SiCH₂N), 2.15-2.30 (m, 4H; NCH₂CC), 7.20-7.40 (m, 6H; aromat. H), 7.45-7.60 (m, 4H; aromat. H).

¹H¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -6.9 (1C) (CH₂SiCH₃), -3.3 (1C) (CH₃SiSiSi), -0.9 (3C) [Si(CH₃)₃], 23.9 (1C) (NCCCH₂), 26.3 (2C) (NCCH₂C), 48.4 (1C) (SiCH₂N), 58.4 (2C) (NCH₂CC), 127.71, 127.73 (je 2C) (alle C-m),

128.6 (2C) (C-p), 135.0, 135.1 (je 2C) (alle C-o), 137.9, 138.0 (je 1C) (alle C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -46.7$ (1Si) $[\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3]$, -18.6 (1Si) $[\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3]$, -15.1 (1Si) $[\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3]$.

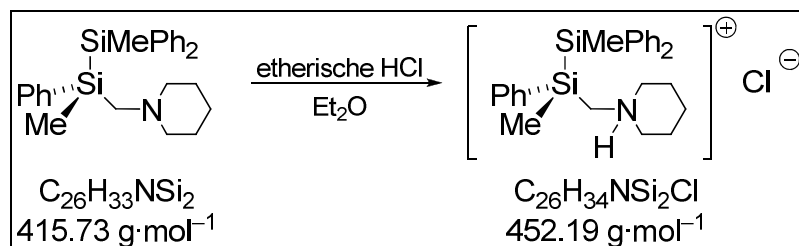
GC/EI-MS $t_R = 19.27$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 396 (1) $[(M - \text{CH}_3)^+]$, 338 (3) $\{[M - \text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+\}$, 214 (11) $\{[M - \text{SiCH}_3(\text{C}_5\text{H}_6)_2]^+\}$, 197 (4) $[\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Si}^+]$, 98 (100) $[(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+]$, 73 (7) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+]$.

Elementaranalyse berechnet: C 67.1, H 9.1, N 3.4.
gemessen: C 66.7, H 9.0, N 3.6.

6.2.2 Kristallisationsstudien an den enantiomerenreinen Disilanen 1 und 17

Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalysen findet sich in Kap. 4.1.1.

6.2.2.1 Synthese von (S)-1·HCl



Zu 100 mg (241 μmol) (S)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan-1-(piperidinomethyl)disilan [(S)-1], gelöst in 5 ml Et_2O , wurden 0.24 ml (240 μmol) etherische HCl-Lösung (1M) bei RT gegeben und die Reaktionsmischung anschließend zur langsamen Kristallisation bei dieser Temperatur gelagert. Nach 24 h konnte (S)-1·HCl in einkristalliner Form isoliert werden.

Ausbeute: 100 mg (221 μmol , 92 %) eines weißen, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.92$ (s, 3H; NCSiSiCH_3), -4.80 (s, 3H; NCSiCH_3), 0.95-1.05, 1.55-1.60 (m, je 1H; NCCCH_2), 1.40-1.50 (m, 2H; NCCCH_2C), 1.95-2.05, 2.05-2.15 (m, je 1H; NCCCH_2C), 2.22-2.28, 2.30-2.37

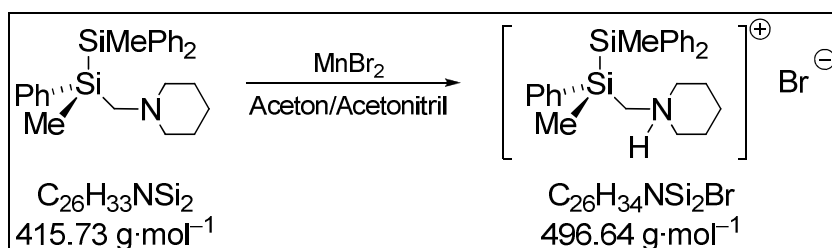
(m, je 1H; NCH₂CC), 2.70-2.75, 2.80-2.85 (m, je 1H; SiCH₂N), 3.03-3.07, 3.12-3.18 (m, je 1H; NCH₂CC), 7.15-7.35 (m, 15H; aromat. H).

¹H/¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -4.9 (1 C) (NCSiCH₃), -4.8 (1 C) (NCSiSiCH₃), 21.3 (1 C) (NCCCH₂), 22.5, 22.6 (je 1 C) (NCCH₂C), 49.4 (1 C) (SiCH₂N), 55.2, 57.4 (je 1 C) (NCH₂CC), 128.06, 128.17, 128.37 (je 2 C) (C-m), 129.36, 129.50, 129.78 (je 1 C) (C-p), 134.06, 134.64, 134.77 (je 2 C) (C-o), 133.74, 133.99, 134.46 (je 1 C) (C-i).

¹H/²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -25.3 (1Si) (NCSi), -23.5 (1Si) (NCSiSi).

Elementaranalyse berechnet: C 69.1, H 7.58, N 3.10.
gemessen: C 69.5, H 7.7, N 3.3.

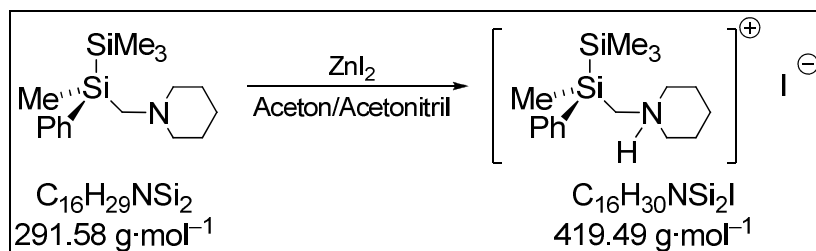
6.2.2.2 Synthese von (*R*)-1·HBr



Zu 100 mg (241 μmol) (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**1**] gelöst in 2 ml Aceton, wurden 51.3 mg (241 μmol) MnBr₂, gelöst in einer Mischung aus 2 ml Aceton und 2 ml Acetonitril, bei RT gegeben und die Reaktionsmischung anschließend zur langsamen Kristallisation bei RT gelagert. Nach 24 h konnte (*R*)-**1**·HBr in einkristalliner Form isoliert werden.

Ausbeute: 69.1 mg (140 μmol, 58 %) eines weißen, kristallinen Feststoffes.

6.2.2.3 Synthese von (*R*)-17·HI

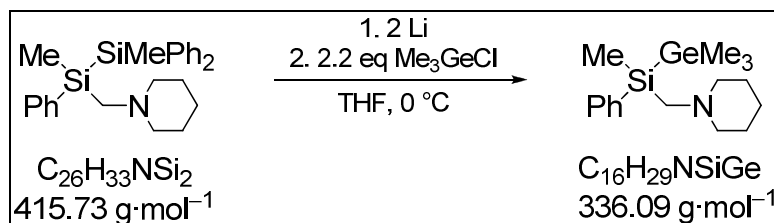


Zu 100 mg (343 μmol) (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-17], gelöst in 2 ml Aceton, wurden 109 mg (343 μmol) ZnI_2 , gelöst in einer Mischung aus 3 ml Aceton und 3 ml Acetonitril, bei RT gegeben und die Reaktionsmischung anschließend zur langsamen Kristallisation bei RT gelagert. Nach 24 h konnte (*R*)-17·HI in einkristalliner Form isoliert werden.

Ausbeute: 77.7 mg (185 μmol , 54 %) eines weißen, kristallinen Feststoffes.

6.2.3 Synthese des ersten enantiomerenreinen Silagermans

6.2.3.1 Synthese von *rac*-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-93)



Zu 50.0 mg (7.20 mmol) Lithium in 3 ml THF wurden bei RT 1.49 g (3.60 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung (nach ca. 10 min) wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur für 6 h gerührt. Anschließend wurde die nun tiefbraune Lösung vom restlichen Lithium abpipettiert und zügig bei -78 °C zu einer Lösung von 1.21 g (7.92 mmol, 2.2 eq) Trimethylchlorgerman, gelöst in 3 ml THF, gegeben, was zur sofortigen Entfärbung führte. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand durch einen „Ether-trennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 162 °C; Druck: $2.4 \cdot 10^{-5}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 941 mg (2.80 mmol, 78 %) einer schwach gelben Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.44$ [s, 9H; $\text{SiGe}(\text{CH}_3)_3$], 0.59 (s, 3H; SiCH_3), 1.34-1.40 (m, 2H; NCCCCH_2), 1.56-1.62 (m, 4H; NCCCH_2C), 2.38, 2.48 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.4$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.39-2.47 [s (br), 4H; NCH_2CC], 7.29-7.36 (m, 3H; arom. H), 7.68-7.72 (m, 2H; arom. H).

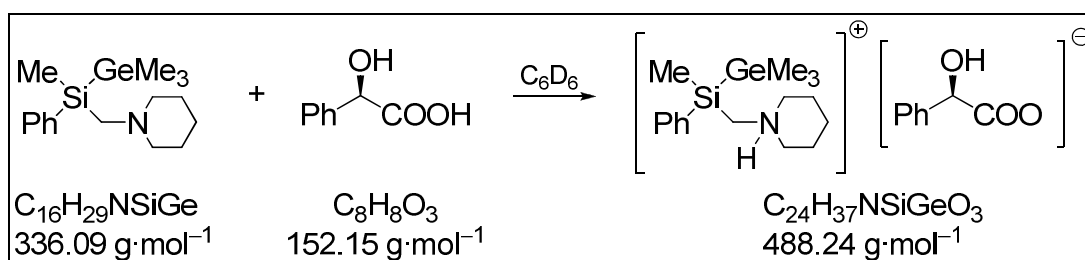
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.8$ (1C) (SiCH_3), -2.3 (3C) [$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$], 24.2 (1C) (NCCCCH_2), 26.7 (2C) (NCCCH_2C), 49.8 (1C) (SiCH_2N), 58.8 (2C) (NCH_2CC), 128.3 (2C) (C-m), 129.0 (1C) (C-p), 134.3 (2C) (C-o), 138.5 (1C) (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -16.3$ (NCSiGe).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 8.12$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 336 (0.3) [(M – H) $^+$], 322 (3) [(M – CH $_3$) $^+$], 218 (88) [(M – Ge(CH $_3$) $_3$) $^+$], 98 (100) [(H $_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10}$) $^+$].

Elementaranalyse berechnet: C 57.2, H 8.69, N 4.17.
gemessen: C 58.2, H 8.71, N 4.48.

6.2.3.2 NMR-Studien von *rac*-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-93) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]



Zu einer Lösung von 15.0 mg (44.6 μmol) *rac*-Phenylmethyl-(piperidinomethyl)sila-trimethylgerman (*rac*-93), gelöst in 500 μl C_6D_6 , wurden 20.4 mg (134 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] gegeben.

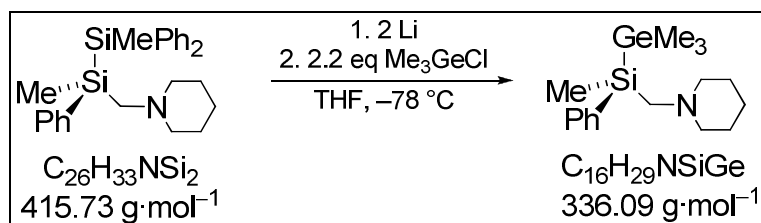
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28$ [s, 18H; $\text{SiGe}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], 0.52 [s, 3H; SiCH_3 , D1; $J(^1\text{H}^{29}\text{Si}) = 6.6$ Hz], 0.56 [s, 3H; SiCH_3 , D2; $J(^1\text{H}^{29}\text{Si}) = 6.6$ Hz],

0.92-1.15 (m, 4H; NCCCCH₂), 1.30-1.60 (m, 8H; NCCH₂C), 2.52, 2.98 (AB-Sytem, ²J_{AB} = 14.8 Hz, 2H; SiCH₂N, D1), 2.52, 3.02 (AB-Sytem, ²J_{AB} = 14.8 Hz, 2H; SiCH₂N, D2), 1.65-1.85, 3.10-3.35, (m, je 4H; NCH₂CC), 5.44 (s, 2H; CHOH), 7.18-7.85 (m, 20H; aromat. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -6.6 (2C) (SiCH₃, D1 & D2), -2.9 (6C) [Ge(CH₃)₃, D1 & D2], 21.3 (2C) (NCCCCH₂, D1 & D2), 22.5 (4C) (NCCH₂C, D1 & D2), 46.7 (2C) (SiCH₂N, D1 & D2), 55.6 (4C) (NCH₂CC, D1 & D2), 74.0 (2C) (CHOH), 127.2 (4C) (C-m, C₆H₅CHOH), 128.6 (4C) (C-m C₆H₅Si, D1 & D2), 129.9 (2C) (C-p C₆H₅Si, D1 & D2), 134.2 (4C) (C-o C₆H₅Si, D1 & D2), 135.3 (2C) (C-i, C₆H₅CHOH), 141.4 (2C) (C-i, C₆H₅Si, D1 & D2), 177.8 (2C) (COO), C-p (C₆H₅CHOH) und C-o (C₆H₅CHOH) wurden nicht eindeutig lokalisiert.

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -17.9 (2Si) (NCSiGe).

6.2.3.3 Synthese von (*R*)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan [(*R*)-93]



Zu 41.3 mg (5.95 mmol) Lithium in 5 ml THF wurden bei 0 °C 1.24 g (2.98 mmol) (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-1] gegeben, die Mischung beim Auftreten der ersten Verfärbung (nach ca. 10 min) auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur für 7 h gerührt. Anschließend wurde die nun tief braune Lösung vom restlichen Lithium abpipettiert und zügig bei -78 °C zu einer Lösung von 1.00 g (6.55 mmol, 2.2 eq) Trimethylchlorgerman, gelöst in 5 ml THF, gegeben, was zur sofortigen Entfärbung führte. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 149 °C ; Druck: 1.6·10⁻⁵ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 830 mg (2.47 mmol, 83 %) einer farblosen Flüssigkeit.

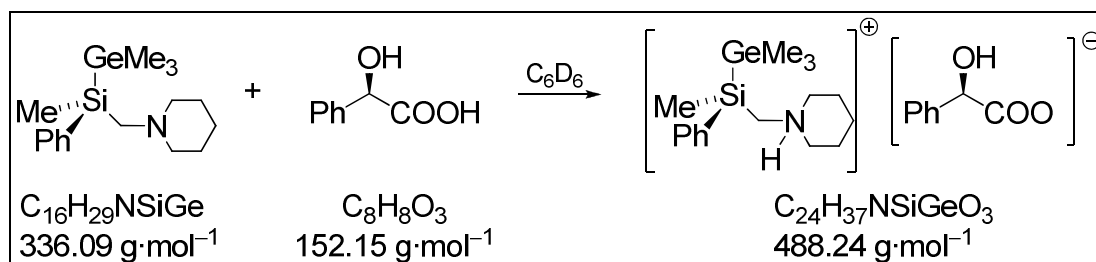
Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Verbindung (s.o.).

Spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -7.0$ ($c = 0.16$ in Cyclohexan)

Elementaranalyse berechnet: C 57.2, H 8.69, N 4.17.

gemessen: C 57.8, H 8.51, N 4.38.

6.2.3.4 NMR-Studien von (*R*)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan [(*R*)-93] in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]



Zu einer Lösung von 15.0 mg (44.6 μmol) (*R*)-Phenylmethyl-(piperidinomethyl)-sila-trimethylgerman [(*R*)-93], gelöst in 500 μl C_6D_6 , wurden 20.4 mg (134 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] gegeben.

Enantiomerenverhältnis: e.r. $\geq 99:1$

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28$ [s, 9H; $\text{SiGe}(\text{CH}_3)_3$], 0.51 (s, 3H; SiCH_3), 0.92-1.12 (m, 2H; NCCCH_2), 1.40-1.65 (m, 4H; NCCH_2C), 2.52, 2.98 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.9$ Hz, 2H; SiCH_2N), 1.65-1.85, 3.12-3.32, (m, je 2H; NCH_2CC), 5.42 (s, 1H; CHOH), 7.18-7.80 (m, 10H; arom. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

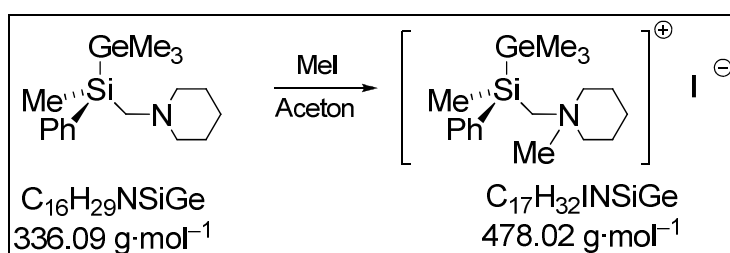
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.7$ (1C) (SiCH_3), -2.9 (3C) [$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$], 21.3 (1C) (NCCCH_2), 22.5 (2C) (NCCH_2C), 46.6 (1C) (SiCH_2N), 55.2, 57.0 (2C) (NCH_2CC), 74.0 (1C) (CHOH), 127.2 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.7 (1C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.3 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.6 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.9 (1C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$),

134.1 (2C) (C-o, C₆H₅Si), 135.3 (1C) (C-i, C₆H₅CHOH), 141.5 (1C) (C-i, C₆H₅Si), 177.8 (1C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -18.2$ (NCSiGe).

6.2.4 Kristallisationsstudien an (*R*)- Methylphenyltrimethylgermyl-(piperidinomethyl)silan [(*R*)-93]

6.2.4.1 Synthese von (*R*)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan·Mel [(*R*)-93·Mel]



Zu 50.0 mg (0.15 mmol) (*R*)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan [(*R*)-93], gelöst in 2 ml Aceton wurden 21.2 mg (0.15 mmol) Methyljodid gegeben und die Reaktionsmischung für 4.5 h bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in ca. 3 ml Isopropanol gelöst. Nach Zugabe von 3 Tropfen Et₂O wurde die Reaktionsmischung bei $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zur langsamen Kristallisation gelagert. Nach 24 h konnte ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten werden, der vom restlichen Solvens abfiltriert und mit tiefgekühltem *i*-PrOH abschließend gewaschen wurde. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.1.2.

Ausbeute: 64.0 mg (0.13 mmol, 90 %) eines weißen, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.03$ (s, 3H; NCH₃), 0.3 [s, 9H; SiGe(CH₃)₃], 0.75 (s, 3H; SiCH₃), 1.62-1.68, 1.69-1.74 (m, je 1H; NCCCH₂), 1.69-1.74, 1.77-1.82 (m, je 2H; NCCH₂C), 3.72, 3.73 (s, je 1H; SiCH₂N), 3.40-3.35 (m, 1H; NCH₂CC), 3.57-3.62 (m, 2H; NCH₂CC), 3.65-3.70 (m, 1H; NCH₂CC), 7.35-7.40 (m, 3H; H-*m* und H-*p*), 7.55-7.62 (m, 2H; H-*o*).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl₃): $\delta = -4.1$ (1C) (SiCH₃), -2.3 (3C) [Ge(CH₃)₃], 0.96 (1C) (NCH₃), 20.3 (1C) (NCCCH₂), 20.6, 20.7 (je 1C) (NCCH₂C), 55.8 (1C) (SiCH₂N), 64.5, 64.3 (je 1C) (NCH₂CC),

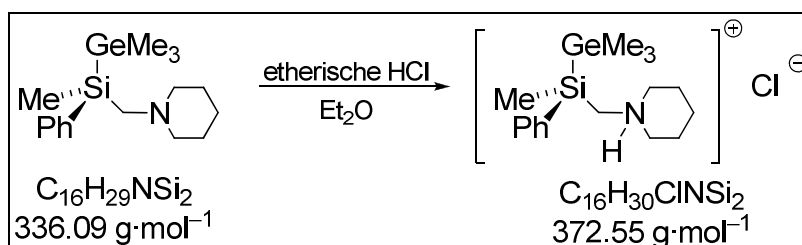
128.9 (2C) (C-m), 130.5 (1C) (C-p), 134.4 (2C) (C-o), 134.6 (1C) (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -18.9$ (1Si) (GeSiCH_3).

Elementaranalyse berechnet: C 42.7, H 6.75, N 2.93.

gemessen: C 42.9, H 6.65, N 3.13.

6.2.4.2 Synthese von (*R*)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan·HCl [(*R*)-93·HCl]



Zu 100 mg (398 μmol) (*R*)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan [(*R*)-93], gelöst in 4 ml Diethylether, wurden 0.40 ml (400 μmol) etherische HCl-Lösung (1M) bei RT gegeben, woraufhin sich sofort ein weißer Niederschlag bildete. Nach langsamem Verdampfen des restlichen Solvens und abschließendem Waschen mit kaltem Et_2O konnte ein weißer, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 131 mg (343 μmol , 86 %) eines weißen, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.23$ [s, 9H; $\text{SiGe}(\text{CH}_3)_3$], 0.70 (s, 3H; NCH_3), 0.81 (s, 3H; SiCH_3), 1.15-1.25 (m, 1H; NCCCH_2), 1.55-1.65 (m, 2H; NCCCH_2C), 1.75-1.80 (m, 1H; NCCCH_2), 2.10-2.20, 2.25-2.30 (m, je 1H; NCCCH_2C), 2.35-2.45, 2.50-2.55 (m, je 1H; NCH_2CC), 2.80-2.95 (m, 2H; SiCH_2N), 3.20-3.25, 3.30-3.35 (m, je 1H; NCH_2CC), 7.36-7.41 (m, 3H; H-*p* und H-*m*), 7.46-7.50 (m, 2H; H-*o*), NH wurde nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.0$ (1C) (SiCH_3), -2.70 (3C) [$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$], 5.0 (1C) (NCH_3), 21.6 (1C) (NCCCH_2), 22.80, 22.94 (je 1C) (NCCCH_2C), 44.5 (1C) (SiCH_2N), 55.4, 57.3 (je 1C) (NCH_2CC), 128.7 (2C) (C-m), 130.0 (1C) (C-p), 134.0 (2C) (C-o), 134.4 (1C) (C-i).

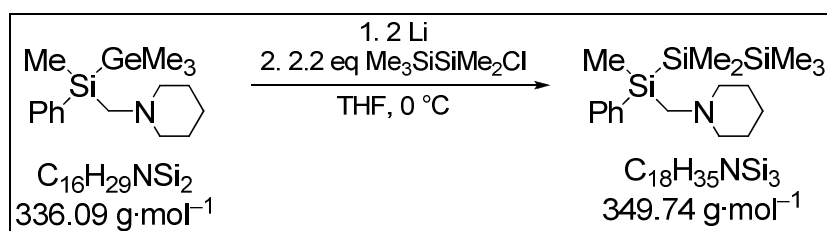
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -18.3$ (1Si) (GeSiCH_3).

Elementaranalyse berechnet: C 51.6, H 8.12, N 3.76.

gemessen: C 51.9, H 7.57, N 4.09.

6.2.5 Synthese von 1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (92) durch selektive Si-Ge-Bindungsspaltung

6.2.5.1 Synthese von *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-92)

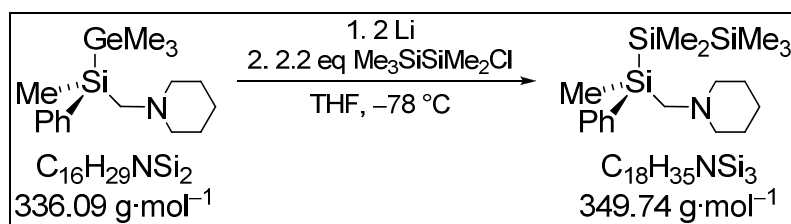


Zu 19.9 mg (2.86 mmol) Lithium in 2 ml THF wurden bei RT 481 mg (1.43 mmol) *rac*-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-93) gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung (nach ca. 10 min) wurde auf 0 °C abgekühlt und für 5 h gerührt. Anschließend wurde die braune Mischung vom restlichen Lithium abgetrennt und bei -78 °C zu 524 mg (3.15 mmol) Pentamethylchlordisilan, gelöst in 2 ml THF, gegeben, wodurch es zur sofortigen Entfärbung kam. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 190 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 405 mg (1.16 mmol, 81 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (s.o.).

6.2.5.2 Synthese von (*R*)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan [(*R*)-92]



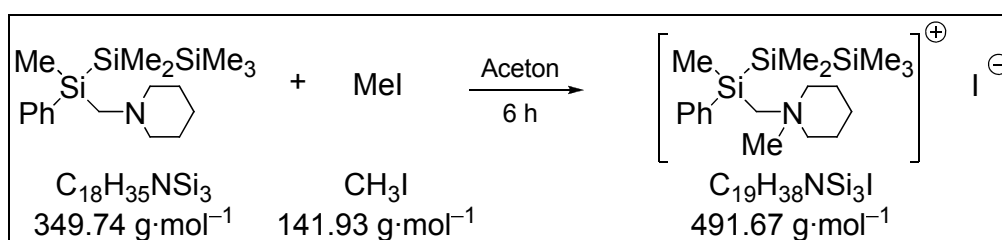
Zu 15.2 mg (2.17 mmol) Lithium in 3 ml THF wurden bei 0 °C 242 mg (0.72 mmol) (*R*)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan [(*R*)-93] gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung (nach ca. 3 min) wurde sofort auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung vom restlichen Lithium abgetrennt und bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 241 mg (1.44 mmol) Pentamethylchlordisilan, gelöst in 2 ml THF, gegeben, wodurch es zur sofortigen Entfärbung kam. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $190 \text{ }^\circ\text{C}$; Druck: $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) gereinigt.

Ausbeute: 196 mg (0.56 mmol, 78 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (s.o.).

Enantiomerenverhältnis: e.r. $\geq 99:1$

6.2.6 Kristallisation von *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-92) mit Methyljodid



Zu einer Lösung von 50 mg (0.14 mmol) *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-92) in 5 ml Aceton wurden 20.3 mg (0.14 mmol) Methyljodid gegeben und die Mischung für 6 h bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen

Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *i*-PrOH aufgenommen und in einer diffusions-kontrollierten Kristallisation mit *n*-Pentan kristallisiert. Nach 24 h konnte die gewünschte Verbindung in Form eines einkristallinen Feststoffes erhalten werden. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.1.3.

Ausbeute: 62.3 mg (0.13 mmol, 87 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.13$ [s, 18H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], 0.217, 0.220 [s, je 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, D1 & D2], 0.71 (s, 6H; SiCH_3 , D1 & D2), 1.10-1.25 (m, 6H; NCCH_2CH_2 , D1 & D2), 1.55-1.85 (m, 6H; NCCH_2CH_2 , D1 & D2), 2.10 (s, 4H; SiCH_2N , D1 & D2), 3.10 (s, 6H; NMe, D1 & D2), 3.40-3.80 (m, 8H, NCH_2CC , D1 & D2), 7.25-7.35 (m, 4H; arom. H, D1 & D2), 7.40-7.55 (m, 6H; arom. H, D1 & D2).

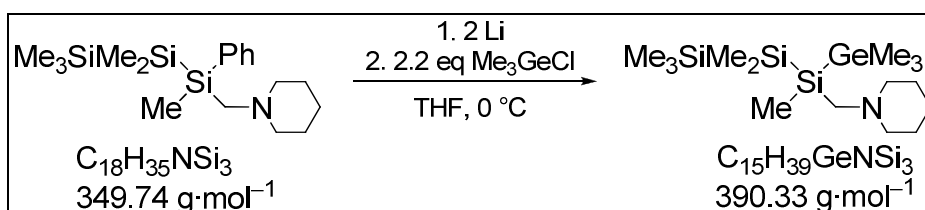
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.31$, -6.29 (je 2C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, D1 & D2], -3.7 (2C) (SiCH_3 , D1 & D2), -1.8 (6C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], 20.2 (2C) (NCCCH_2 , D1 & D2), 20.46, 20.59 (je 2C) (NCCH_2C , D1 & D2), 31.6 (2C) (NMe, D1 & D2), 53.6 (2C) (SiCH_2N , D1 & D2), 64.2, 64.3 (je 2C) (NCH_2CC , D1 & D2), 128.7 (4C) (C-m, D1 & D2), 130.1 (2C) (C-p, D1 & D2), 134.2 (4C) (C-o, D1 & D2), 137.6 (2C) (C-i, D1 & D2).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -47.0$ (1Si) (SiSiSi), -21.9 (1Si) (SiCH_3), -15.3 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

Elementaranalyse berechnet: C 46.4, H 7.79, N 2.85.
gemessen: C 46.7, H 7.7, N 2.9.

6.2.7 Synthese von 1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (97)

6.2.7.1 Synthese von *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-97)



Zu 12.0 mg (1.72 mmol) Lithium in 1 ml THF wurden bei RT 300 mg (858 μmol) *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-**92**) gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung (nach 30 min) wurde die Reaktionsmischung sofort auf 0 °C herabgekühlt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die nun braune Lösung vom restlichen Lithium abpipettiert und bei –78 °C zu 289 mg (1.89 mmol) Trimethylchlorgerman, gelöst in 1 ml THF, gegeben, wodurch es zur sofortigen Entfärbung kam. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 89 °C; Druck: $1.9 \cdot 10^{-5}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 161 mg (412 μmol , 48 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.32 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.38 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.408, 0.412 [s, je 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.51 [s, 9H; $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$], 1.35-1.42 (m, 2H; NCCCH_2), 1.61-1.65 (m, 4H; NCCH_2C), 2.30, 2.32 (AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.0 Hz, 2H; SiCH_2N), 2.38-2.48 [s (br), 4H; NCH_2CC].

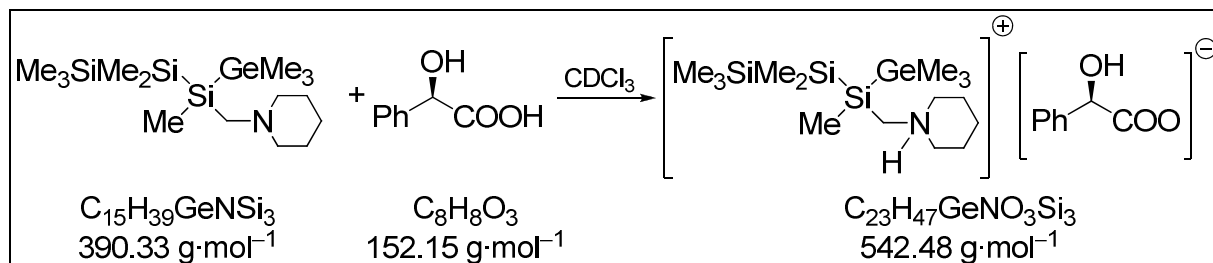
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): δ = –6.0 (1C) (SiCH_3), –5.2, –5.1 (je 1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], –1.08, –1.02 (je 3C) [$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$] und [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.2 (1C) (NCCCH_2), 26.7 (2C) (NCCH_2C), 49.8 (1C) (SiCH_2N), 58.8 (2C) (NCH_2CC).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = –15.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], –34.9 (1Si) (SiCH_3), –44.3 (1Si) (SiSiSi).

Elementaranalyse berechnet: C 46.2, H 10.1, N 3.59.
gemessen: C 46.9, H 10.4, N 3.4.

GC/EI-MS t_{R} = 8.20 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min^{–1} – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 376 (1) [(M – CH_3)⁺], 318 (2) {[M – $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]⁺}, 272 (17) {[M – $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$]⁺}, 98 (100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})^+$], 73 (20) {[$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]⁺}.

6.2.7.2 NMR-Studien von *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-97) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]



Zu einer Lösung von 15.0 mg (38.4 μmol) *rac*-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-97), gelöst in 500 μl CDCl_3 , wurden 58.4 mg (384 μmol , 10 eq) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.058$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1], 0.066 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D2], 0.093, 0.096 [s, je 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, D1], 0.099, 0.1046 [s, je 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, D2], 0.203 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$, D1], 0.208 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$, D2], 0.218 [s, 9H; $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$, D1], 0.225 [s, 9H; $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$, D2], 1.15-1.25 (m, 2H; NCCCH_2 , D2), 1.45-1.60 (m, 2H; NCCCH_2 , D1), 1.45-1.60 (m, 4H; NCCH_2C , D1 & D2), 1.65-1.75 (m, 4H; NCCH_2C , D1 & D2), 2.30-2.40 (m, 4H; NCH_2CC , D1 & D2), 2.67, 2.72 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.7$ Hz, 2H; SiCH_2N , D2), 2.66, 2.74 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.7$ Hz, 2H; SiCH_2N , D1), 3.30-3.40 (m, 4H; NCH_2CC , D1 & D2), 5.04 (s, 2H; CHOH), 7.18-7.80 (m, 10H; arom. H), *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.70$ (D1), -6.67 (D2) (je 1C) (SiCH_3), -5.62 (4C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, D1 & D2], -1.35 , -1.34 (je 3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], -1.18 (6C) [$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], 21.4 (2C) (NCCCH_2 , D1 & D2), 22.7 (4C) (NCCH_2C , D1 & D2), 46.8 (2C) (SiCH_2N , D1 & D2), 55.64 (D2), 55.68 (D1), 56.13 (D1), 56.19 (D2) (je 1C) (NCH_2CC), 73.2 (2C) (CHOH), 126.6 (4C) (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.8 (2C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.2 (4C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 139.6 (2C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 176.6 (2C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -15.1$ (2Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], -38.7 (2Si) (SiCH_3 , D1 & D2), -44.0 (2Si) (SiSiSi , D1 & D2).

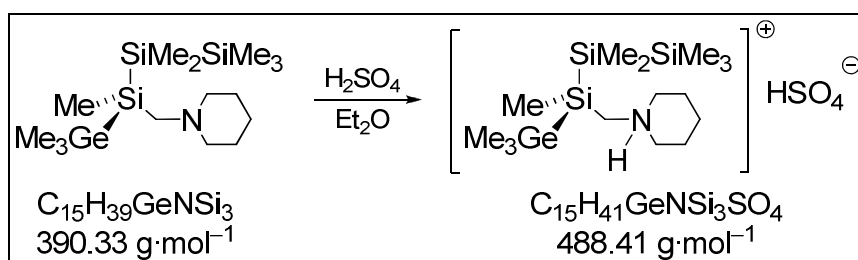
Zu einer Lösung von 15.0 mg (38.4 μmol) (*R*)-Trimethylgermyl-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan [(*R*)-**97**], gelöst in 500 μl CDCl_3 , wurden 58.4 mg (384 μmol , 10 eq) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.058 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.091, 0.096 [s, je 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.19 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.21 [s, 9H; $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$], 1.50-1.60 (m, 2H; NCCCH_2), 1.50-1.60, 1.65-1.75 (m, je 2H; NCCCH_2C), 2.30-2.40 (m, 2H; NCH_2CC), 2.64, 2.73 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.7$ Hz, 2H; SiCH_2N), 3.30-3.40 (m, 2H; NCH_2CC), 5.00 (s, 1H; CHOH), 7.20-7.40 (m, 5H; arom. H), *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): δ = -6.71 (1C) (SiCH_3), -5.64, -5.62 (je 1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -1.35 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -1.19 (3C) [$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$], 21.4 (1C) (NCCCH_2), 22.6 (2C) (NCCH_2C), 46.8 (1C) (SiCH_2N), 55.65, 56.11 (je 1C) (NCH_2CC), 73.2 (1C) (CHOH), 126.6 (2C) (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.7 (1C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.3 (2C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 139.7 (1C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 176.6 (1C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = -15.1 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -38.6 (1Si) (SiCH_3), -44.0 (1Si) (SiSiSi).

6.2.8 Synthese von (*R*)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan· H_2SO_4 [(*R*)-**97**· H_2SO_4]



Zu 100 mg (256 μmol) (*R*)-1,2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-trimethylgermyl-1-(piperidinomethyl)trisilan [(*R*)-**97**], gelöst in 10 ml Diethylether, wurden 7.18 μl (128 μmol) konzentrierte Schwefelsäure (95 %) gegeben, worauf sich sofort ein weißer Niederschlag bildete der nach 2 h wieder verschwunden war. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieb ein öliges Rückstand, der nach Umkristallisation aus Acetonitril, sowie darauf folgend mit Aceton und schließlich Et_2O in Form eines weißen, kristallinen Feststoffes isoliert werden konnte. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.1.4.

Ausbeute: 93.1 mg (191 μ mol, 74 %).

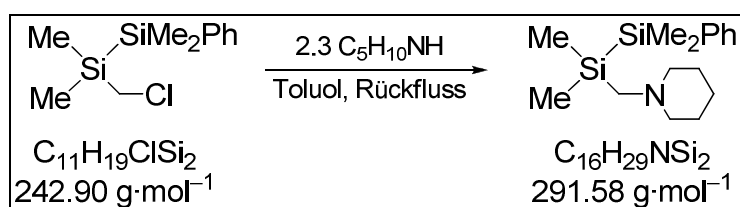
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.08$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.149, 0.155 [s, je 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.27 [s, 9H; $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$], 0.40 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 1.65-1.70 (m, 1H; NCCCH_2), 1.75-1.85 (m, 3H; NCCH_2CH_2), 2.00-2.15 (m, 2H; NCCH_2C), 2.55-2.65 (AB-System, nicht aufgelöst, SiCH_2N), 2.85-3.00, 3.50-3.60 (m, je 2H; NCH_2CC).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.4$ (1C) (SiCH_3), -5.51 , -5.46 (je 1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -1.27 , -1.07 (je 3C) [$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$] und [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 21.4 (1C) (NCCCH_2), 22.9 (2C) (NCCH_2C), 47.3 (1C) (SiCH_2N), 56.3, 56.6 (je 1C) (NCH_2CC).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -14.8$ (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -38.5 (1Si) (SiCH_3), -43.7 (1Si) (SiSi).

6.2.9 Synthese von Oligosilanen für Studien zur Selektivität der Bindungsspaltung (Si–Si vs. Si–C) mit elementarem Lithium

6.2.9.1 Synthese von 1,1,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidino-methyl)disilan (102)



Eine Lösung aus 10.0 g (41.2 μ mol) 1-(Chlormethyl)-1,2,2-trimethyl-1,2-diphenyldisilan und 8.06 g (94.7 μ mol) Piperidin in 50 ml Toluol wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und nach Zugabe von 80 ml *n*-Pentan die Salze durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wurde der verbliebene Rückstand abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 132 °C; Druck $3.2 \cdot 10^{-4}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 9.72 g (33.3 μ mol, 81 %) einer farblosen Flüssigkeit.

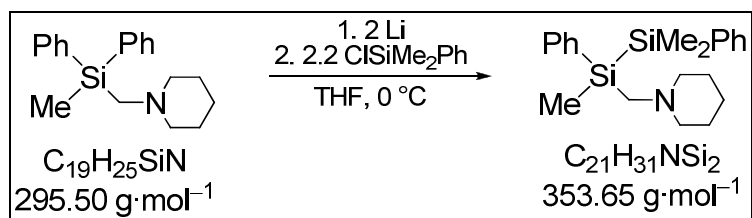
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.06$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.34 [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.25-1.35 (m, 2H; NCCCH_2), 1.45-1.50 (m, 4H; NCCH_2C), 1.91 (s 2H; SiCH_2),

2.15-2.25 (m, 4H; NCH_2CC), 7.25-7.35 (m, 3H; arom. H), 7.45-7.50 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.7, -3.4$ (je 2C) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$, 23.9 (1C) (NCCCH_2), 26.3 (2C) (NCCH_2), 50.4 (1C) (SiCH_2N), 58.5 (2C) (NCH_2C), 127.6 (2C) (C-m), 128.2 (1C) (C-p), 133.9 (2C) (C-o), 139.6 (1C) (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -21.0$ (1Si) (NCSi), -19.8 (1Si) (NCSiSi).

6.2.9.2 Synthese von 1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (103)



Zu 235 mg (33.9 mmol) Lithium in 10 ml THF wurden bei 0 °C 5.00 g (16.9 mmol) Diphenylmethyl(piperidinomethyl)silan (**27**) gegeben und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die braune Lösung vom restlichen Lithium abgetrennt und bei -78 °C zu 6.36 g (37.2 mmol) Dimethylphenylchlorosilan gegeben wodurch es zur sofortigen Entfärbung kam. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand durch einen „Ether-trennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 220 °C; Druck: Ölpumpe) gereinigt.

Ausbeute: 3.97 g (11.2 mmol, 71 %) einer farblosen Flüssigkeit.

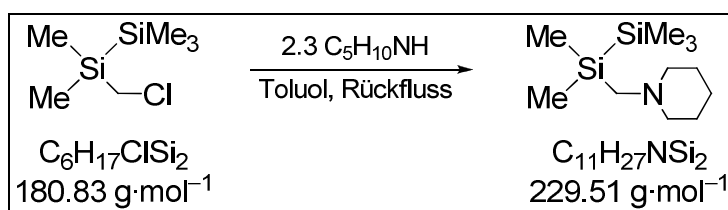
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34, 0.36, 0.37$ (s, je 3H; SiCH_3), 1.25-1.35 (m, 2H; NCCCH_2), 1.40-1.50 (m, 4H; NCCH_2C), 2.15-2.30 (m, 4H; NCH_2CC), 2.16, 2.27 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.3$ Hz, 2H; SiCH_2), 7.20-7.55 (m, 10H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.4$ (1C) (NCSiCH_3), $-3.5, -3.4$ (je 1C) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$, 23.8 (1C) (NCCCH_2), 26.3 (2C) (NCCH_2), 48.9 (1C) (SiCH_2N), 58.5 (2C) (NCH_2C), 127.56, 127.61 (je 2C) (alle C-m), 128.34,

128.37 (je 1C) (alle C-p), 134.07, 134.16 (je 2C) (alle C-o), 138.2, 139.0 (je 1C) (alle C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -23.3$ (1Si) (NCSi), -21.2 (1Si) (NCSiSi).

6.2.9.3 Synthese von 1,1,2,2,2-Pentamethyl-1-(piperidinomethyl)-disilan (104)



Eine Lösung aus 8.00 g (44.2 mmol) 1-(Chlormethyl)-1,1,2,2,2-pentamethyl-1-disilan und 8.66 g (101.8 mmol) Piperidin in 60 ml Toluol wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und nach Zugabe von 80 ml *n*-Pentan die Salze durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wurde der verbliebene Rückstand abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 125 °C; Druck $3.2 \cdot 10^{-4}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 8.73 g (38.1 mmol, 86 %) einer farblosen Flüssigkeit.

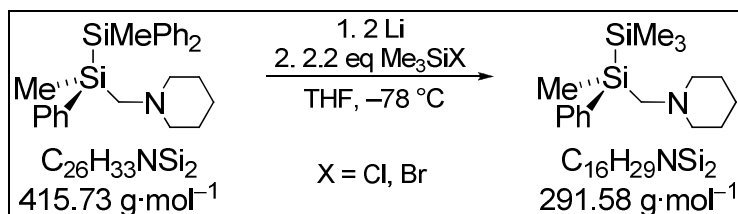
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.42 [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.25-1.35 (m, 2H; NCCCH_2), 1.45-1.55 (m, 4H; NCCH_2C), 1.89 (s 2H; SiCH_2), 2.15-2.25 (m, 4H; NCH_2CC).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.9$ (2C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -2.1 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.7 (1C) (NCCCH_2), 26.1 (2C) (NCCH_2), 49.6 (1C) (SiCH_2N), 58.3 (2C) (NCH_2C).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -21.5$ (1Si) (NCSi), -20.2 (1Si) (NCSiSi).

6.2.10 Synthese von (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-17] durch Abfangreaktion mit Halogensilanen

6.2.10.1 Synthese durch Abfangreaktion mit Trimethylchlor- und Trimethylbromsilan



Die Synthese von (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-17] erfolgte gemäß Kap. 6.2.1.3.3. Zusätzlich zur bekannten Synthese durch Umsetzung des gebildeten Lithiosilans mit Trimethylchlorosilan wurde eine zweite Probe mit Trimethylbromsilan umgesetzt.

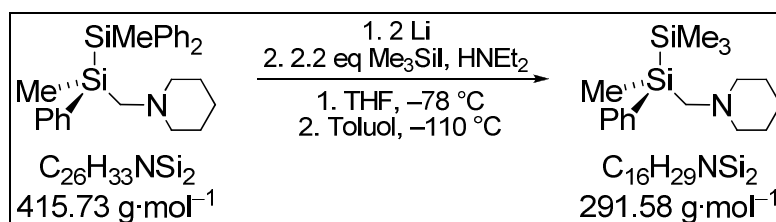
Zur Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse wurden jeweils 15.0 mg (51.4 μmol) (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-17], gelöst in 500 μl C₆D₆, mit 23.5 mg (154 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] versetzt.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (s.o.).

Enantiomerenverhältnis (via ClSiMe₃): e.r. ≥ 99:1

Enantiomerenverhältnis (via BrSiMe₃): e.r. ≥ 99:1

6.2.10.2 Synthese durch Abfangreaktion mit Trimethyliodsilan



Zu 4.17 mg (0.60 mmol) Lithium in 1 ml THF wurden bei 0 °C 125 mg (0.30 mmol) (*R*)-17 gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung wurde sofort auf -78 °C herabgekühlt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde

das für die zuvorige Spaltung benötigte THF bei ca. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 1 ml Toluol aufgenommen und die dunkelbraune Lösung vom restlichen Lithium abgetrennt. Nach Überführen zu 133 mg (0.67 mmol) Trimethyliodsilan, gelöst in 1 ml Toluol, bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*n*-Pentan/ N_2) wurde die Reaktionslösung langsam auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut (was zur langsamen Entfärbung führte) und sofort mit einem Überschuss an HNEt_2 versetzt. Nach Auftauen auf RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand durch dreimaliges Waschen mit je 1 ml *n*-Pentan von den Salzen abgetrennt. Abschließend wurden für 2.5 h bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt.

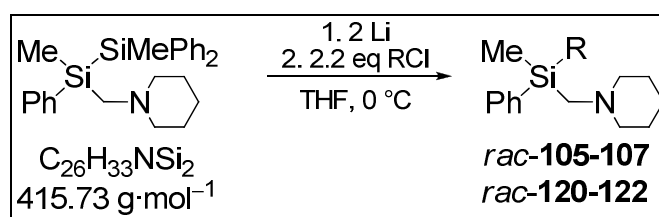
Ausbeute: Nicht bestimmt

Zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses wurden 15.0 mg (51.4 μmol) (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**17**], gelöst in 500 μl C_6D_6 , mit 23.5 mg (154 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] versetzt.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (s.o.).

Enantiomerenverhältnis (via ISiMe_3): e.r. $\geq 99:1$

6.2.11 Allgemeine Vorschrift für die Reaktion von *rac*-**16** mit aliphatischen und aromatischen Chlorelektrophilen.



rac-**105**: R = CH_2SiMe_3 , $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Si}_2\text{N}$, $305.61\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; *rac*-**106**: R = CH_2CMe_3 , $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{SiN}$, $289.54\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
rac-**107**: R = CH_2SPh , $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{SiNS}$, $341.59\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; *rac*-**120**: R = *p*-Anisol, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{SiNO}$, $325.53\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
rac-**121**: R = *o*-Anisol, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{SiNO}$, $325.53\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; *rac*-**122**: R = Naphthyl, $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{SiN}$, $345.56\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Zu einer Suspension von zwei Äquivalenten Lithium in THF(V1) wurde *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**1**) gegeben und die Reaktionsmischung beim Auftreten der ersten Verfärbung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ herabgekühlt. Nach Reaktionszeiten zwischen 6 und 8 h bei dieser Temperatur wurden die erhaltenen tiefbraunen Lösungen vom überschüssigen Lithium abgetrennt und zu je 2.2 Äquivalenten eines Chlorelektrophils in THF(V2) gegeben. Nach Auftauen auf RT

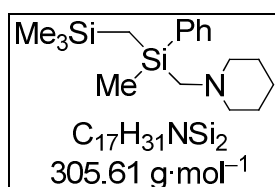
wurden jeweils alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ abschließend durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Tab. 6.1 enthält die genauen Angaben an verwendeten Verbindungen und Volumina der Lösungsmittel sowie die Produktausbeute und die jeweilige Destillationstemperatur aller Umsetzungen. Anschließend folgen die analytischen Daten aller hier neu synthetisierten, funktionalisierten Silane.

Tab. 6.1 Zusammenschau aller bei den Umsetzungen des racemischen Disilans *rac-1* mit elementarem Lithium und den anschließenden Abfangreaktionen mit Chlorelektrophilen verwendeten Mengen an Reagenzien sowie Ausbeute und Destillationstemperatur.

Zielverbindung	m(<i>rac-1</i>) [mg] (n[mmol])	m(Lithium) [mg] (n[mmol])	V1(THF) [ml]	t [h]	m(CIR) [mg] (n[mmol])	V2(THF) [ml]	Ausbeute [g], [mmol], %	Dest. (Temp. [°C])
<i>rac-105</i>	5.45 (13.1)	182 (26.2)	10	7	3.54 (28.9)	15	3.41, 11.2, 86	161
<i>rac-106</i>	4.85 (11.7)	162 (23.3)	8	8	2.74 (25.7)	15	1,31, 4.53 39	155
<i>rac-107</i>	3.32 (8.00)	111 (16)	6	8	2.79 (17.6)	10	0.81, 2.36, 28	190
<i>rac-120</i>	5.11 (12.3)	171 (24.6)	15	8	3.86 (27.1)	15	2.30, 7.08, 58	250
<i>rac-121</i>	3.32 (8.00)	111 (16)	5	6	2.51 (17.6)	10	1.11, 4.18, 43	255
<i>rac-122</i>	3.01 (7.20)	100 (14.4)	15	7	2.63 (16.2)	20	1.09, 3.15, 44	265

Spektroskopische Daten der Produkte der Abfangreaktionen des racemischen Lithiosilans *rac-16* mit Chlorelektrophilen

1A.) *rac*-Methylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (*rac-105*)



¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.14 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.13-0.15 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; SiCH₂Si), 0.53 (s, 3H; SiCH₃), 1.33-1.40 (m, 2H; NCCCH₂), 1.55-1.61 (m, 4H; NCCCH₂C), 2.23 (s, 2H; SiCH₂N), 2.35-2.44 (m, 4H; NCH₂CC), 7.29-7.37 (m, 3H; *H*-m & *H*-p), 7.67-7.71 (m, 2H; *H*-o).

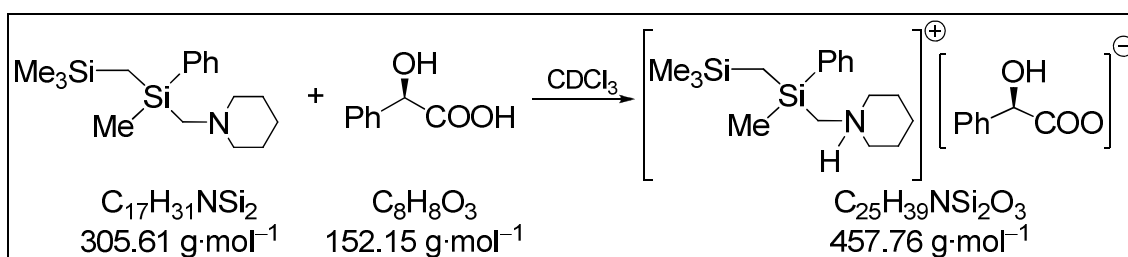
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.84$ (1C) (NCSiCH_3), 1.21 (1C) (SiCH_2Si), 1.54 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.3 (1C) (NCCCH_2), 26.7 (2C) (NCCH_2C), 51.6 (1C), (SiCH_2N), 58.9 (2C) (NCH_2CC), 127.9 (2C) (*C*-m), 129.0 (1C) (*C*-p), 134.1 (2C) (*C*-o), 140.4 (1C) (*C*-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.62$ (1Si) (NCSi), 0.67 (1Si) ($\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

GC/EI-MS $t_R = 8.16$ min [80 °C (2min) – 10 °C \cdot min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)] m/z (%): 305 (7) [M^+], 290 (10) [$M^+ - \text{CH}_3$], 207 (6) [$M^+ - \text{H}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

Elementaranalyse: berechnet: C 66.8, H 10.2, N 4.58
gemessen: C 66.9, H 10.2, N 5.29.

1B.) *rac*-Methylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (*rac*-**105**) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**]

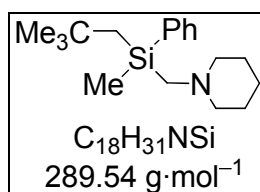


Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**]. Hierzu wurden zu 15.0 mg (49.1 μmol) *rac*-Methylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (*rac*-**105**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , 22.4 mg (147 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.17, -0.16$ (s, je 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2), 0.00, 0.07 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 13.97$ Hz, 4H; SiCH_2Si , D1 & D2), 0.39, 0.43 (s, je 3H; SiCH_3 , D1 & D2), 0.91-1.13 (m, 2H; NCCCH_2 , D1/D2), 1.29-1.49 (m, 6H; NCCH_2CH_2 , D1/D2), 1.50-1.69 (m, 4H; NCCH_2CH_2 , D1/D2), 2.09-2.35 (m, 4H; NCH_2CC , D1/D2), 2.40-2.60 (AB-System, nicht aufgelöst, 4H; SiCH_2N), 2.95-3.15, 3.16-3.35 (m, je 2H; NCH_2CC , D1/D2), 4.98 (s, 2H; CHOH), 7.14-7.48 (m, 20H; arom. H), NH, OH nicht eindeutig lokalisiert.

- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.89, -3.85$ (je 1C) (NCSiCH_3 , D1 & D2), 0.12, 0.16 (je 1C) (SiCH_2Si , D1 & D2), 0.81 (6C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], 20.9 (2C) (NCCCH_2 , D1 & D2), 22.12, 22.15 (je 2C) (NCCH_2C , D1 & D2), 49.1 (2C) (SiCH_2N , D1 & D2), 55.2, 56.6 (je 2C) (NCH_2CC , D1 & D2), 73.4 (2C) (CHOH , D1 & D2), 126.2 (4C) (C-m , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCO}_2$, D1 & D2), 126.9 (2C) (C-p , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCO}_2$, D1 & D2), 127.7 (4C) (C-o , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCO}_2$, D1 & D2), 127.9 (4C) (C-m , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 129.6 (2C) (C-p , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 133.3 (4C) (C-o , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 135.6 (2C) (C-i , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 140.9 (2C) (C-i , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$, D1 & D2), 176.64 (2C) (COO , D1 & D2).
- $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.62, -6.60$ (je 1Si) (NCSi , D1 & D2), 0.94 (2Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2].

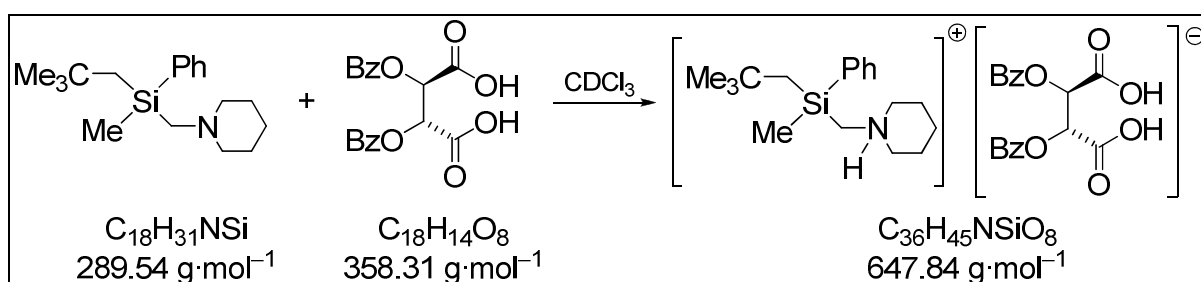
2A.) *rac*-Methylnepentylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**106**)



- $^1\text{H-NMR}$** (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.40$ (s, 3H; SiCH_3), 0.82 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.91-0.93 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.21-1.28 (m, 2H; NCCCH_2), 1.38-1.45 (m, 4H; NCCH_2C), 2.02, 2.08 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.59$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.13-2.24 (m, 4H; NCH_2CC), 7.19-7.27 (m, 3H; aromat. H), 7.47-7.52 (m, 2H; aromat. H).
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.61$ (1C) (SiCH_3), 23.7 (1C) (NCCCH_2), 26.1 (2C) (NCCH_2C), 31.1 (1C) [$\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.1 (3C) [$\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 50.6 (1C) (SiCH_2N), 58.5 (2C) (NCH_2CC), 127.6 (2C) (C-m), 128.6 (1C) (C-p), 133.9 (2C) (C-o), 127.9 (1C) (C-i , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 139.7 (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$].
- $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.39$ (1Si) (NCSi).
- GC/EI-MS** $t_{\text{R}} = 8.18$ min [80 °C (2min) – 10 °C \cdot min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)] m/z (%): 289 (7) [M^+], 218 (29) [$M^+ - \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

Elementaranalyse: berechnet: C 74.7, H 10.8, N 4.84
gemessen: C 74.5, H 10.7, N 5.2.

2B.) *rac*-Methylnepentylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**106**) in Gegenwart von (*2R,3R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**]



Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte in Gegenwart eines 1.5-fachen Überschusses an (*2R,3R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**]. Hierzu wurden zu 15.0 mg (51.8 μmol) *rac*-Methylnepentylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**106**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , 27.8 mg (77.7 μmol) (*2R,3R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**] gegeben.

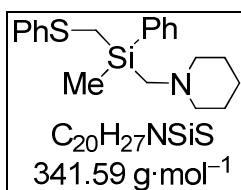
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.49, 0.57 (s, je 3H; SiCH_3 , D1 & D2), 0.66, 0.72 (s, je 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2), 0.76-0.89 (AB-Systeme, nicht aufgelöst, 4H; SiCH_2C , D1 & D2), 1.03-1.32 (m, 6H; NCCH_2CH_2 , D1/D2), 1.33-1.71 (m, 6H; NCCH_2CH_2 , D1/D2), 1.86-2.25 (m, 4H; NCH_2CC , D1/D2), 2.31, 2.35 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.90 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N , D1/D2), 2.72-3.09, 3.10-3.54 (m, je 2H; NCH_2CC , D1/D2), 2.58, 2.67 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.90 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N , D2/D1), 5.94 (s, 4H; CHCO_2H), 7.03-7.52 (m, 25H; arom. H), 8.02-8.18 (m, 5H; arom. H), *NH*, CO_2H nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = -3.67, -3.66 (je 1C) (NCSiCH_3 , D1 & D2), 21.44, 21.46 (je 1C) (NCCCH_2 , D1 & D2), 22.46, 22.50 (je 2C) (NCCH_2C , D1 & D2), 29.87, 29.96 (je 1C) (SiCH_2C , D1 & D2), 30.98, 31.04 (je 1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], 32.79, 32.84 (je 3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], 47.7 (2C) (SiCH_2N , D1 & D2), 55.8, 58.0 (je 2C) (NCH_2CC , D1 & D2), 73.8 (4C) (CHCO_2H , D1 & D2), 127.9 (4C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 128.1 (4C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 129.51, 129.54 (je 1C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 130.1 (8C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 130.7 (2C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 132.3 (8C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 133.72, 133.75 (je 2C) (C-o,

C_6H_5Si , D1 & D2), 136.46, 136.61 (je 2C) (C-i, $C_6H_5CO_2C$, D1 & D2), 165.7 (4C) ($C_6H_5CO_2C$, D1 & D2), 171.4 (4C) (CO_2H , D1 & D2).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -8.63, -8.61$ (je 1Si) (NCSi, D1 & D2).

3A.) *rac*-Methylphenyl(piperidinomethyl)[(thiophenyl)methyl]silan (*rac*-**107**)



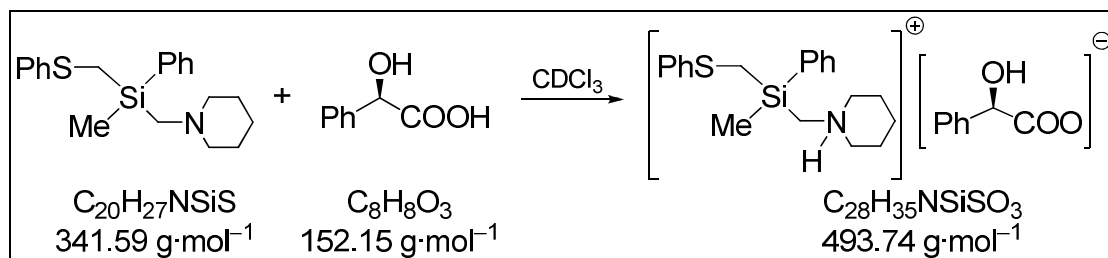
1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.50$ (s, 3H; $SiCH_3$), 1.25-1.37 (m, 2H; $NCCCH_2$), 1.44-1.55 (m, 4H; $NCCH_2C$), 2.25-2.30 (m, 2H; $SiCH_2N$), 2.31-2.39 (m, 4H; NCH_2CC), 2.41-2.46 (m, 2H; SCH_2Si), 7.17-7.70 (m, 10H; aromat. H).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -4.74$ (1C) ($SiCH_3$), 16.4 (1C) (SCH_2Si), 23.6 (1C) ($NCCCH_2$), 26.1 (2C) ($NCCH_2C$), 48.4 (1C) ($SiCH_2N$), 58.5 (2C) (NCH_2CC), 127.8 (2C) (C-m, C_6H_5Si), 128.6 (2C) (C-m, C_6H_5S), 129.2 (1C) (C-p, C_6H_5Si), 129.6 (1C) (C-p, C_6H_5S), 134.0 (2C) (C-o, C_6H_5Si), 134.6 (2C) (C-o, C_6H_5S), 136.2 (1C) (C-i, C_6H_5Si), 140.1 (1C) (C-i, C_6H_5S).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -7.31$ (1Si) (NCSi).

GC/EI-MS $t_R = 9.18$ min [80 °C (2min) – 10 °C \cdot min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)] m/z (%): 341 (3) [M^+], 243 (1) [$M^+ - H_2CNC_5H_{10}$], 218 (35) [$M^+ - C_6H_5SCH_2$], 98 (100) [($H_2C=NC_5H_{10}$) $^+$].

3B.) *rac*-Methylphenyl(piperidinomethyl)[(thiophenyl)methyl]silan (*rac*-**107**) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**]

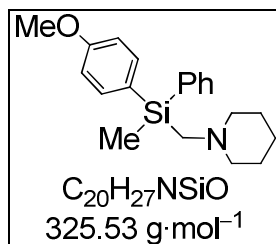


Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**]. Hierzu wurden zu 15.0 mg (43.9 μmol) *rac*-Methylphenyl(piperidinomethyl)[(thiophenyl)methyl]silan (*rac*-**107**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , 20.0 mg (132 μmol) (*R*)-Mandelsäure gegeben [(*R*)-**91**].

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.49, 0.50$ (s, je 3H; SiCH_3 , D1 & D2), 1.02-1.13 (m, 2H; NCCCH_2 , D1/D2), 1.38-1.53 (m, 6H; NCCH_2CH_2 , D1/D2), 1.54-1.66 (m, 4H; NCCH_2C , D1/D2), 2.24-2.45 (m, 4H; NCH_2CC , D1/D2), 3.16-3.25, 3.27-3.35 (m, je 2H; NCH_2CC , D1/D2), 2.70, 2.73 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 3.24$ Hz, 2H; SiCH_2N , D1 & D2), 2.79, 2.82 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 3.71$ Hz, 2H; SiCH_2N , D2 & D1), 5.03 (s, 2H; CHOH , D1 & D2), 7.20-7.53 (m, 30H; aromat. H), NH, OH nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.22, -5.18$ (je 1C) (NCSiCH_3 , D1 & D2), 15.1, 15.7 (je 1C) (SiCH_2S , D1 & D2), 21.18, 21.22 (je 1C) (NCCCH_2 , D1 & D2), 22.5 (4C) (NCCH_2C , D1 & D2), 46.7, 46.8 (je 1C) (SiCH_2N , D1 & D2), 56.4 (1C), 56.6 (2C), 56.8 (1C) (NCH_2CC , D1 & D2), 73.2 (2C) (CHOH , D1 & D2), 126.6 (4C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCO}_2$, D1 & D2), 127.8 (2C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCO}_2$, D1 & D2), 128.2 (4C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCO}_2$, D1 & D2), 128.35 (4C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 128.44 (4C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, D1 & D2), 128.84, 128.85 (je 1C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 130.35, 130.37 (je 2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 132.96, 132.97 (je 1C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 133.9 (2C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, D1 & D2), 134.4 (4C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, D1 & D2), 138.27, 138.28 (je 1C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, D1 & D2), 139.6 (2C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$, D1 & D2), 176.7 (2C) (COO , D1 & D2).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.93$, (2Si) (NCSi , D1 & D2).

4A.) *rac-p*-Anisolmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**120**)

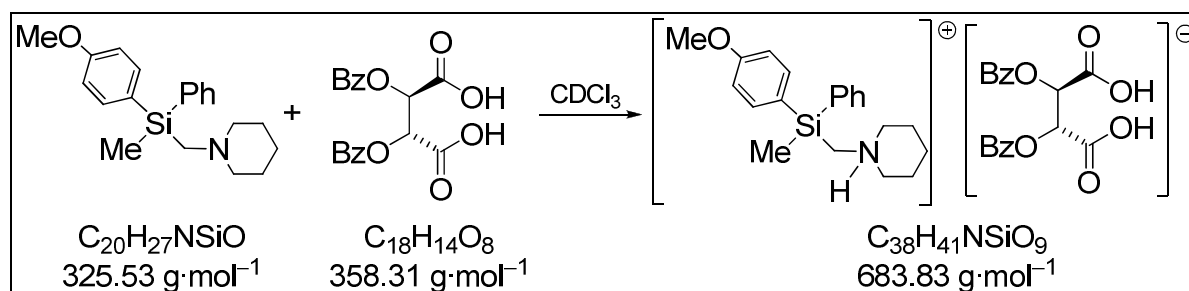
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.76$ (s, 3H; $SiCH_3$), 1.32-1.40 (m, 2H; $NCCCH_2$), 1.54-1.62 (m, 4H; $NCCH_2C$), 2.40-2.49 (m, 4H; NCH_2CC), 2.54 (s, 2H; $SiCH_2N$), 3.43 (s, 3H; OCH_3), 6.94-6.99 (m, 2H; arom. H), 7.23-7.82 (m, 7H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.49$ (1C) ($SiCH_3$), 24.2 (1C) ($NCCCH_2$), 26.7 (2C) ($NCCH_2C$), 50.0 (1C) ($SiCH_2N$), 54.5 (1C) (OCH_3), 58.9 (2C) (NCH_2CC), 114.0 (2C) [$SiCCHCHC(OCH_3)$], 128.10 (2C) (C-m, C_6H_5Si), 128.12 (1C) (C-i, C_6H_5Si), 129.3 (1C) (C-p, C_6H_5Si), 135.0 (2C) (C-o, C_6H_5Si), 136.5 (2C) [$SiCCHCHC(OCH_3)$], 138.3 (1C) [C-i, $SiCCHCHC(OCH_3)$], 161.2 (1C) [C-i, $SiCCHCHC(OCH_3)$].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.6$ (1Si) (NCS).

GC/EI-MS $t_R = 12.43$ min [80 °C (2min) – 10 °C \cdot min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)] m/z (%): 325 (12) [M^+], 227 (24) [$M^+ - (H_2CNC_5H_{10})$], 98 (100) [$(H_2C=NC_5H_{10})^+$].

Elementaranalyse: berechnet: C 73.8, H 8.36, N 4.30
gemessen: C 73.6, H 8.36, N 4.41.

4B.) *rac-p*-Anisolmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**120**) in Gegenwart von (2*R*,3*R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**]

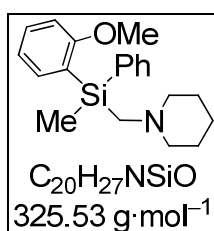
Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte in Gegenwart eines 1.5-fachen Überschusses an (2*R*,3*R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**]. Hierzu wurden zu 15.0 mg (46.1 μmol) *rac*-*p*-Anisolmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**120**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , 24.8 mg (69.1 μmol) (2*R*,3*R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.621, 0.623 (s, je 3H; SiCH_3 , D1 & D2), 1.02-1.20 (m, 4H; NCCCH_2 , D1 & D2), 1.30-1.53 (m, 8H; NCCH_2C , D1&D2), 2.18-2.52 (m, 8H; NCH_2CC , D1 & D2), 2.50-2.70 (AB-System, nicht aufgelöst, 4H; SiCH_2N), 3.66, 3.67 (s, je 3H; OCH_3 , D1 & D2), 6.06 (s, 4H; CHCO_2H), 6.74-6.82 [m, 4H; $\text{SiCCHCHC}(\text{OCH}_3)$, D1 & D2], 7.10-7.47 (m, 30H; aromat. H), 8.13-8.22 (m, 4H; aromat. H), *NH*, CO_2H nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -4.33 (2C) (SiCH_3 , D1 & D2), 22.4 (2C) (NCCCH_2 , D1 & D2), 24.1 (4C) (NCCH_2C , D1 & D2), 47.7 (2C) (SiCH_2N , D1 & D2), 54.8 (2C) (COCH_3 , D1 & D2), 57.0 (4C) (NCH_2CC , D1 & D2), 75.5 (4C) (CHCO_2H , D1 & D2), 113.63, 113.64 (je 2C) [$\text{SiCCHCHC}(\text{OCH}_3)$, D1 & D2], 125.8 (2C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 125.9 (2C) [C-i, $\text{SiCCHCHC}(\text{OCH}_3)$, D1 & D2], 127.78, 127.80 (je 2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 128.7 (2C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 129.3 (4C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 130.0 (8C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 130.9 (4C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 132.2 (8C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 134.29, 134.34 (je 2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 135.89, 135.96 (je 2C) [$\text{SiCCHCHC}(\text{OCH}_3)$, D1 & D2], 160.6 (2C) [C-i, $\text{SiCCHCHC}(\text{OCH}_3)$, D1 & D2], 165.9 (4C) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 171.9 (4C) (CO_2H , D1 & D2).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -12.55 (2Si) (NCSi , D1&D2).

5A.) *rac*-*o*-Anisolmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**121**)



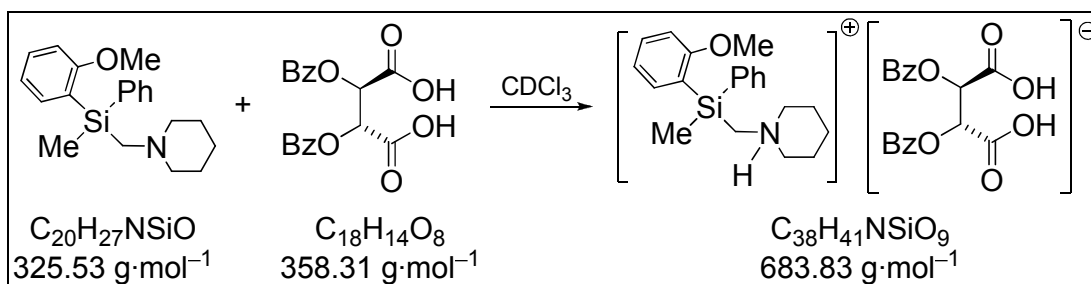
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.58 (s, 3H; SiCH_3), 1.16-1.29 (m, 2H; NCCCH_2), 1.36-1.47 (m, 4H; NCCH_2C), 2.17-2.30 (m, 4H; NCH_2CC), 2.41, 2.47 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.59$ Hz, 2H; SiCH_2N), 3.64 (s, 3H; OCH_3), 6.71-6.75 [m, 1H; aromat. H, $\text{SiCCHCHCHCHC}(\text{OCH}_3)$], 6.79-6.85 [m, 1H; aromat. H, $\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CH}$], 7.19-7.29 (m, 5H; aromat. H), 7.46-7.54 (m, 2H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -3.98 (1C) (SiCH_3), 23.7 (1C) (NCCCH_2), 26.1 (2C) (NCCH_2C), 48.9 (1C) (SiCH_2N), 55.0 (1C) (OCH_3), 58.3 (2C) (NCH_2CC), 109.7 (1C) [$\text{SiCCHCHCHCHC}(\text{OCH}_3)$], 120.6 (1C) [$\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CH}$], 127.5 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 128.8 (1C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 131.2 (1C) [C-p, $\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CHCH}$], 134.5 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 135.0 (1C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 136.3 (1C) [$\text{SiCCHCHCHCHC}(\text{OCH}_3)$], 137.8 (1C) [C-i, $\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CH}$], 164.3 (1C) [C-i, $\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CH}$].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -12.2 (1Si) (NCSi).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 10.06$ min [80 °C (2min) – 10 °C \cdot min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)] m/z (%): 325 (4) [M^+], 294 (1) [$M^+ - \text{OCH}_3$], 227 (8) [$M^+ - \text{H}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$], 197 (11) [$M^+ - \text{OCH}_3 - \text{H}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$], 98 (100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$].

5B.) *rac-o*-Anisolmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**121**) in Gegenwart von (*2R,3R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**]



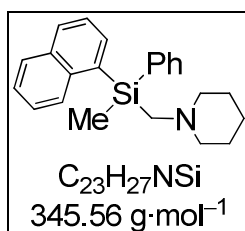
Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte in Gegenwart eines 1.5-fachen Überschusses an (*2R,3R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**]. Hierzu wurden zu 15.0 mg (46.1 μmol) *rac-o*-Anisolmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**121**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , 24.8 mg (69.1 μmol) (*2R,3R*)-(-)-Di-O-benzoylweinsäure [(*R,R*)-**115**] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.66, 0.67$ (s, je 3H; SiCH_3 , D1 & D2), 0.92-1.18 (m, 4H; NCCCH_2 , D1 & D2), 1.29-1.56 (m, 8H; NCCH_2C , D1 & D2), 2.08-2.83 (m, 8H; NCH_2CC , D1 & D2), 2.94, 2.89 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.90$ Hz, 2H; SiCH_2N , D1/D2), 2.65-3.00 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; SiCH_2N , D2/D1), 3.63, 3.65 (s, je 3H; OCH_3 , D1&D2), 6.01 (s, 4H; CHCO_2H), 6.70-6.75 [m, 4H; $\text{SiCCHCHCHCHC}(\text{OCH}_3)$, D1 & D2], 6.77-6.84 [m, 4H; $\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CH}$, D1 & D2], 7.01-7.55 (m, 26H; aromat. H), 8.09-8.20 (m, 4H; aromat. H), NH , CO_2H nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.19, -4.09$ (je 1C) (SiCH_3 , D1 & D2), 21.8 (2C) (NCCCH_2 , D1 & D2), 22.9 (4C) (NCCH_2C , D1 & D2), 46.23, 46.31 (je 1C) (SiCH_2N , D1 & D2), 55.8 (4C) (NCH_2CC , D1 & D2), 54.94, 54.96 (je 1C) (COCH_3 , D1 & D2), 75.5 (4C) (CHCO_2H , D1 & D2), 109.84, 109.87 (je 1C) [$\text{SiCCHCHCHCHC}(\text{OCH}_3)$, D1 & D2], 120.89, 120.98 (je 1C) [$\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CH}$, D1 & D2], 122.1 (2C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 122.2 (2C) [C-i, $\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CH}$, D1 & D2], 127.83, 127.85 (je 2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 128.5 (4C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 129.5 (2C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 130.2 (8C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 131.0 (4C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 132.06, 132.19 (2C) [C-p, $\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CHCH}$, D1 & D2], 134.33, 134.38 (je 4C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 134.44, 134.52 (je 2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 136.16, 136.23 (je 1C) [$\text{SiCCHCHCHCHC}(\text{OCH}_3)$, D1 & D2], 163.94, 164.00 (je 1C) [C-i, $\text{SiCC}(\text{OCH}_3)\text{CH}$, D1 & D2], 166.0 (4C) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}$, D1 & D2), 171.9 (4C) (CO_2H , D1 & D2).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -12.78$ (2Si) (NCSi , D1 & D2).

6A.) *rac*-Methyl-1-naphthylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-122)



$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.91$ (s, 3H; SiCH_3), 1.29-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.50-1.60 (m, 4H; NCCH_2C), 2.38-2.48 (m, 4H; NCH_2CC), 2.70 (s, 2H; SiCH_2N), 7.15-8.40 (m, 12H; arom. H).

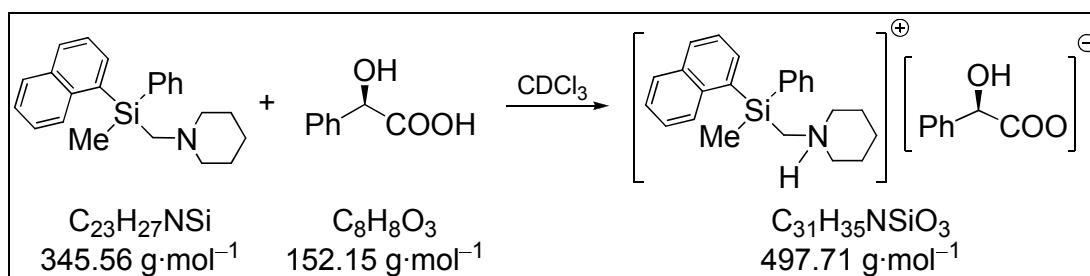
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.15$ (1C) (NCSiCH_3), 24.2 (1C) (NCCCH_2), 26.7 (2C) (NCCH_2C), 50.6 (1C) (SiCH_2N), 58.8 (2C) (NCH_2CC), 125.5 (1C), 125.7 (1C), 125.9 (1C), 128.2 (2C), 129.35 (1C), 129.41 (2C), 130.7 (1C), 135.0 (2C), 135.7 (1C) (aromat. C, nicht zugeordnet), 134.07, 135.68, 137.73, 138.44 (je 1C) (C-i, nicht zugeordnet).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.3$ (1Si) (NCSi).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 11.54$ min [80 °C (2min) – 10 °C \cdot min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)] m/z (%): 345 (2) [M^+], 247 (2) [$M^+ - (\text{H}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

Elementaranalyse: berechnet: C 79.9, H 7.88, N 4.05
gemessen: C 79.7, H 7.82, N 4.34.

6B.) *rac*-Methyl-1-naphthylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**122**) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**]



Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**]. Hierzu wurden zu 20.0 mg (57.9 μmol) *rac*-Methyl-1-naphthylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**122**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , 26.5 mg (174 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] gegeben.

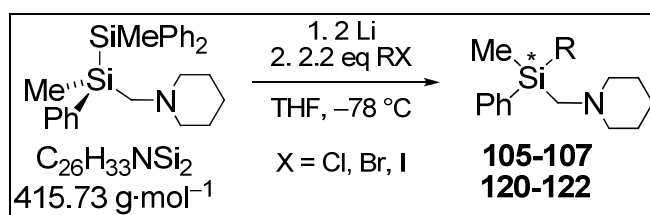
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.57, 0.59$ (s, je 3H; SiCH_3 , D1 & D2), 0.65-0.87 (m, 2H; NCCCH_2 , D1/D2), 1.00-1.25 (m, 6H; NCCH_2CH_2 , D1/D2), 1.25-1.47 (m, 4H; NCCH_2C , D1/D2), 1.84-2.00, 2.01-2.17 (m, je 2H; NCH_2CC , D1/D2), 2.85-3.25 (m, 4H; NCH_2CC , D1/D2), 2.85-3.15 (AB-System, nicht aufgelöst, 4H; SiCH_2N , D1&D2), 4.85 (s, 2H; CHOH),

6.94-7.80 (m, 34H; aromat. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.37, -3.30$ (je 1C) (SiCH_3 , D1 & D2), 21.00 (2C) (NCCCH_2 , D1 & D2), 22.30 (4C) (NCCH_2C , D1&D2), 46.62, 46.70 (je 1C) (SiCH_2N , D1 & D2), 55.59, 56.80 (je 2C) (NCH_2CC , D1 & D2), 73.37 (2C) (CHOH , D1 & D2), 125.10, 125.13 (je 1C), 125.75 (4C), 126.32, 126.36 (je 1C), 126.46 (4C), 127.34 (2C), 127.67, 127.70 (je 1C), 127.94 (4C), 128.23, 128.24 (je 1C), 129.22, 129.25 (je 1C), 130.07, 130.09 (je 1C), 131.41, 131.43 (je 1C), 134.31 (4C), 136.20, 136.21 (je 1C) (aromat. C, nicht zugeordnet), 130.59, 130.63 (je 1C), 133.29, 133.31 (je 1C), 133.72, 133.76 (je 1C) (C-i, nicht zugeordnet), 135.65, 135.69 (je 1C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1 & D2), 140.29 (2C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$, D1 & D2), 176.83 (2C) (COO , D1 & D2).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.65, -11.66$ (je 1Si, D1/D2).

6.2.12 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung des enantiomerenreinen Lithiosilans **16** mit aliphatischen und aromatischen Halogenelektrophilen.



105: $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Si}_2\text{N}$, $305.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; **106:** $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$, $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Si}_2\text{N}$, $289.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; **107:** $\text{R} = \text{CH}_2\text{SPh}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Si}_2\text{N}$, $341.59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; **120** $\text{R} = o\text{-Anisol}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Si}_2\text{NO}$, $325.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; **121:** $\text{R} = p\text{-Anisol}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Si}_2\text{NO}$, $325.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; **122:** $\text{R} = \text{Naphthyl}$, $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{Si}_2\text{N}$, $345.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Zu einer Suspension von zwei Äquivalenten Lithium in THF $[\text{V}(\text{THF})]$ wurde (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**1**] gegeben und die Reaktionsmischung beim Auftreten der ersten Verfärbung sofort auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ herabgekühlt. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bei dieser Temperatur wurde die erhaltene tiefbraune Lösung vom überschüssigen Lithium abgetrennt, in drei Portionen aufgeteilt und zu je 2.2 Äquivalenten des Halogenelektrophils (ClR, BrR, IR), gelöst in 2 ml in THF, gegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde

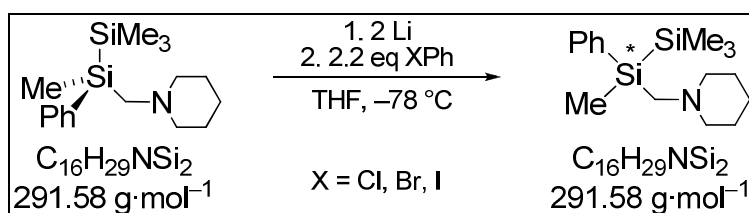
der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und von den Salzen abgetrennt. Nach abschließendem Entfernen des Lösungsmittels wurden die so erhaltenen Rohprodukte direkt für die folgenden NMR-Spektroskopischen Studien und GC/MS-Analysen verwendet. Die e.r.-Werte aller Verbindungen finden sich in den Kapiteln 4.1.7.2.2 und 4.1.7.3.2. Tab. 6.2 enthält die genauen Angaben an verwendeten Verbindungen und Volumina des Lösungsmittels aller Umsetzungen.

Tab. 6.2 Zusammenschau aller bei den Umsetzungen des enantiomerenreinen Disilans (*R*)-**1** mit elementarem Lithium und den anschließenden Abfangreaktionen mit Chlorelektrophilen verwendeten Mengen der Reagenzien; „n.d.“ steht für „nicht durchgeführt“.

Zielverbindung	m(Disilan) [mg] (n[mmol])	m(Lithium) [mg] (n[mmol])	V(THF) [ml]	m(ClR) [mg] (n[mmol])	m(BrR) [mg] (n[mmol])	m(IR) [mg] (n[mmol])
CH ₂ SiMe ₃	1.00 (2.41)	34.0 (4.90)	4	217 (1.77)	295 (1.77)	378 (1.77)
CH ₂ CMe ₃	1.07 (2.57)	35.7 (5.14)	4	201 (1.89)	285 (1.89)	373 (1.89)
CH ₂ SPh	0.36 (0.87)	11.9 (1.71)	2	300 (1.89)	n.d.	n.d.
<i>o</i> -Anisol	1.00 (2.41)	34.0 (4.90)	5	252 (1.77)	331 (1.77)	414 (1.77)
<i>p</i> -Anisol	1.00 (2.41)	34.0 (4.90)	4	252 (1.77)	331 (1.77)	414 (1.77)
Naphthyl	1.00 (2.41)	34.0 (4.90)	5	287 (1.77)	366 (1.77)	450 (1.77)

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (s.o.).

6.2.13 Synthese von 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**17**) durch Reaktion von **29** mit Chlor-, Brom- und Iodbenzol



Zu 11.9 mg (1.71 mmol) Lithium in 1 ml THF wurden bei 0 °C 0.25 g (0.86 mmol) (*R*)-**17** gegeben. Beim Auftreten der ersten Verfärbung wurde sofort auf –50 °C herabgekühlt und für 6.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die dunkelbraune Lösung vom restlichen Lithium abgetrennt und nach dem Aufteilen in drei Portionen bei –78 °C zu i) 70.8 mg (0.63 mmol, 2.2 eq) Chlorbenzol, ii) 98.7 mg (0.63 mmol, 2.2 eq) Brombenzol und iii) 128 mg (0.63 mmol, 2.2 eq) Iodbenzol, jeweils gelöst in 1 ml THF, gegeben. Nach anschließendem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der jeweils verbliebene ölige Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und von den Salzen abgetrennt. Nach abschließendem Entfernen des

Lösungsmittels wurden die so erhaltenen Rohprodukte direkt für die folgenden NMR-Spektroskopischen Studien und GC/MS-Analysen verwendet.

Die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse erfolgte nach der bereits beschriebenen Methode mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**].

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (s.o.).

Enantiomerenverhältnis, CIPh: e.r. = 78:22 (*S*:*R*)

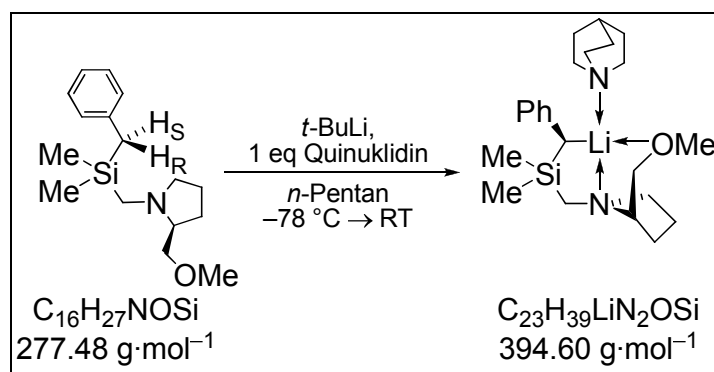
Enantiomerenverhältnis, BrPh: e.r. = 70:30 (*S*:*R*)

Enantiomerenverhältnis, IPh: e.r. = 44:56 (*S*:*R*)

6.3 Selektive α -Lithiierung von Silanen

6.3.1 Hocho aufgelöste Elektronendichtestudien eines α -lithiierten Benzylsilans

6.3.1.1 Synthese von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin



Die Synthese von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin erfolgte in Abänderung zu einer Vorschrift von *T. Seibel*.^[148]

Eine Lösung von 450 mg (1.62 mmol) [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]-dimethylbenzylsilan [(*S*)-**77**] und 154 mg (1.62 mmol) Quinuklidin, gelöst in 10 ml *n*-Pentan, wurde bei $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 953 μl (1.62 mmol, 1.0 eq) *t*-Buli in *n*-Pentan (1.7 M) versetzt, wodurch die Benzylolithiumverbindung (*R,S*)-**78**-Quinuklidin als orangenes Pulver erhalten werden konnte. Nach auftauen auf RT wurde der Feststoff mit wenig Toluol vollständig gelöst und zur langsamen Kristallisation bei $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach 24 h konnte ein gelber, kristalliner Feststoff erhalten werden, der für eine Einkristall-

röntgenstrukturanalyse geeignet war. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.2.1.3.

Ausbeute: 608 mg (1.54 mmol, 95 %) eines gelben, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.24$ (s, 3H; SiCH_3), 0.40 (s, 3H; SiCH_3), 1.15 – 1.25 [m, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$], 1.30–1.50 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und 1H; SiCH_2N und 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.81 (br, 1H; SiCHLi), 1.85–2.05 (m, 1H; NCH und 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.55–2.65 [m, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$ und 1H; SiCH_2N und 3H; OCH_3], 2.71 (ABX-System, nicht aufgelöst, 1H; CH_2O), 2.95–3.10 (m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.35 (ABX-System, nicht aufgelöst, 1H; CH_2O), 6.65–7.05 (m, 5H; C_6H_5).

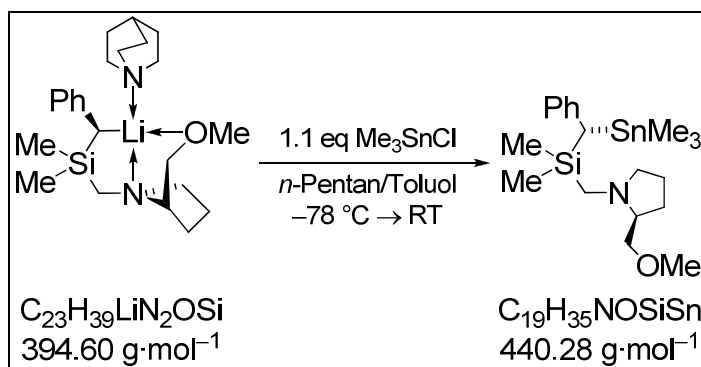
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -2.25$, 0.72 (je 1C) (SiCH_3), 20.5 (1C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 22.2 (1C) ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 26.1 (3C) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$], 26.6 (1C) (NCH_2CH_2), 36.5 (1C) ($^1J_{13\text{-C},7\text{-Li}} = 9$ Hz; SiCHLi), 47.6 (3C) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$], 48.1 (SiCH_2N), 57.9 (1C) (NCH_2CH_2), 58.3 (1C) (OCH_3), 67.7 (1C) (NCH), 70.3 (1C) (CH_2O), 108.5 (1C) (C-p, C_6H_5), 127.9 (C-m, C_6H_5), 128.8 (4C) (C-o, C_6H_5), 157.6 (1C) (C-i, C_6H_5).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -13.7$ (1Si) (SiCH_2N).

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.48$ (1Li) (SiCHLi).

Diastereomerenverhältnis: d.r. $\geq 98:2$

6.3.1.2 Synthese von (S,S)-[(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl]silan [(S,S)-85]



Für die folgenden Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde der nach oben beschriebener Vorschrift erhaltene orange Feststoff von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.1 Äquivalenten an Me_3SnCl (355 mg, 1.78 mmol) abgefangen und auf RT aufgetaut. Nach Abtrennen von den Salzen durch Aufnahme in *n*-Pentan und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde das erhaltene ölige Rohprodukt abschließend durch Kugelrohrdestillation [Ofentemperatur: $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: $1.6 \cdot 10^{-5}$ mbar] gereinigt.

Ausbeute: 510 mg (1.16 mmol, 71 %) eines farblosen Öles.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.03$ (s, 3H; SiCH_3 , D1), 0.02 (s, 3H; SiCH_3 , D2), 0.06 (s, $^2J_{\text{H},117\text{-Sn}} = 25.1$ Hz, $^2J_{\text{H},119\text{-Sn}} = 26.2$ Hz, 9H; SnCH_3), 1.85 (br, 1H; SiCHSn), 1.44-1.90 (m, 4H; CH_2), 1.64, 2.51 (AB-system, $^2J_{\text{AB}} = 13.7$ Hz, 2H; SiCH_2N), 1.95-2.17 (m, 1H; CH_2), 2.29-2.34 (m, 1H; CH_2), 2.92-3.15 (m, 1H; NCH_2C), 3.06-3.15 (m, 1H; CH_2O), 3.28 (m, 3H; OCH_3), 3.33-3.48 (m, 1H; CH_2O), 6.90-7.22 (m, 5H; arom. H).

{ ^1H } $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.1$ (6C) [$^1J_{13\text{-C},117\text{-Sn}} = 155.9$ Hz, $^1J_{13\text{-C},119\text{-Sn}} = 163.2$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)$, D1 & D2], -1.4 (D2), -1.0 (D1), -0.9 (D1), -0.5 (D2) (je 1C) (SiCH_3), 14.1 (D1), 14.11 (D2) (je 1C) (SiCHSn), 23.1 (D2), 23.2 (D1), 28.3 (D2), 28.4 (D1) (je 1C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$ & NCHCH_2C), 45.7 (2C) (SiCH_2N), 57.4 (D2), 57.5 (D1) (je 1C) (NCH_2C), 58.9 (D1), 59.1 (D2) (je 1C) (OCH_3), 67.6 (D1), 67.7 (D2) (je 1C) (NCH), 76.4 (D1), 77.2 (D2) (je 1C) (OCH_2), 122.7 (2C) (C-p), 128.1 (4C) (C-o oder C-m, C_6H_5), 128.3 (4C) (C-o oder C-m, C_6H_5), 144.5 (D1), 144.6 (D2) (je 1C) (C-i, C_6H_5).

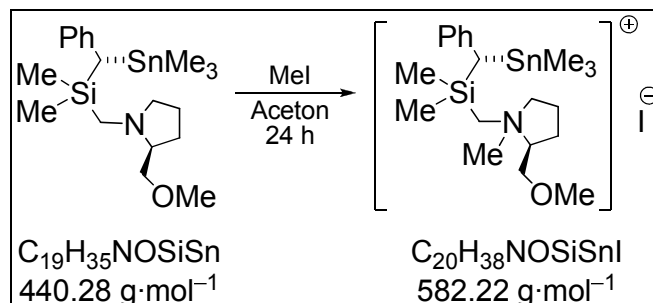
{ ^1H } $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.6$ (1Si).

Elementaranalyse berechnet: C 51.83, H 8.01, N 3.18.
gemessen: C 51.6, H 7.8, N 3.4.

Diastereomerenverhältnis: d.r. $\geq 98:2$

Spezifische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 23.3$ (c = 0.40 in Cyclohexan)

6.3.1.3 Synthese von (S,R,S)-[(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl]silan-Mel [(S,R,S)-85-Mel]



Eine Lösung von 50.0 mg (113 μmol) (S,S)-[(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl]silan [(S,S)-**85**] in 2 ml Aceton wurde mit 16.1 mg (113 μmol) Mel versetzt und für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene weiße Feststoff in wenig Aceton wieder gelöst. Durch eine diffusions-kontrollierte Kristallisation mit Et_2O konnte (S,R,S)-**85**-Mel in Form eines einkristallinen, weißen Feststoffes isoliert werden. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.2.1.2.

Ausbeute: 54.2 mg (93.1 μmol , 86 %) eines weißen, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.10 (s, $^2J_{\text{H},117\text{-Sn}} = 25.4$ Hz, $^2J_{\text{H},119\text{-Sn}} = 26.4$ Hz, 9H; SnCH_3), 0.43, 0.45 (s, je 3H; SiCH_3), 1.85-1.92 (m, 1H; NCH_2CH_2 & NCHCH_2), 1.97 (s, 1H; SnCHSi), 2.05-2.20 (m, 3H; NCH_2CH_2 & NCHCH_2), 2.81 (s, 3H; NCH_3), 3.17 (m, 3H; OCH_3), 3.50-3.55 (m, 5H; CH_2O), 3.55-3.60 (m, 1H; NCH_2C), 3.61 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.9$ Hz, 2H; SiCH_2N), 3.75-3.85 (m, 1H; NCH_2C), 4.05-4.12 (m, 1H; NCHC), 6.87-6.92 (m, 2 H; *H*-o oder *H*-m), 7.00-7.05 (m, 1H; *H*-p), 7.18-7.23 (m, 2 H; *H*-o oder *H*-m).

{1H} $^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, CDCl_3): δ = -8.1 (3C) ($^1J_{\text{C},117\text{-Sn}} = 159.6$ Hz, $^1J_{\text{C},119\text{-Sn}} = 167.8$ Hz; SnCH_3), 0.74, 0.83 (je 1C) (SiCH_3), 20.5, 23.6 (je 1C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$ & NCHCH_2C), 22.8 (1C) (SiCHSn), 46.5 (1C) (NCH_3), 57.3 (SiCH_2N), 59.1 (1C) (OCH_3), 68.0 (1C) (NCH_2C), 68.9 (1C) (OCH_2), 77.6 (1C) (NCH), 123.8 (1C) (*C*-p, C_6H_5), 127.6 (2C) (*C*-o oder *C*-m, C_6H_5), 129.1 (2C) (*C*-o oder *C*-m, C_6H_5), 142.8 (1C) (*C*-i, C_6H_5).

{1H} $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -0.44 (1Si) (SiCH_2N).

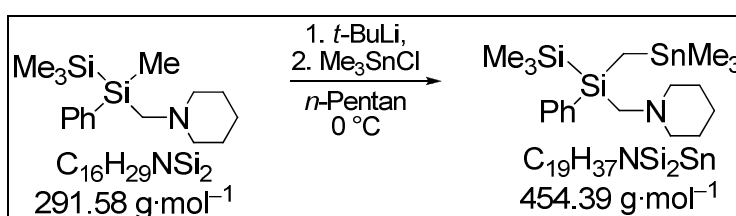
Elementaranalyse berechnet: C 41.26, H 6.58, N 2.41.
gemessen: C 40.78, H 6.50, N 2.40.

Diastereomerenverhältnis: d.r. \geq 96:4

6.3.2 α -Lithiierung von Oligosilanen

6.3.2.1 Synthese von 2,2,2-Trimethyl-1-(trimethylstannylmethyl)-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (132)

6.3.2.1.1 Synthese von *rac*-2,2,2-Trimethyl-1-(trimethylstannylmethyl)-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-132)



Zu 1.00 g (3.43 mmol) *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-17) in 10 ml *n*-Pentan wurden bei -78 °C 4.9 ml (8.30 mmol, 2.4 eq) *t*-BuLi (1.7 M) in *n*-Pentan gegeben und die Reaktionsmischung im Anschluss für 6 h bei RT gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wurden 1.66 g (8.30 mmol) Trimethylchlorstannan zugegeben und nach Auftauen auf RT das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] und abschließend nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 171 °C ; Druck: $2.2 \cdot 10^{-5}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 1.19 g (2.62 mmol, 77 %) eines farblosen, zähflüssigen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ (m, 1H; SiCH_2Sn), 0.21 [s, $^2J_{\text{H},117-\text{Sn}} = 25.8$ Hz, $^2J_{\text{H},119-\text{Sn}} = 27.0$ Hz, 9H; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 0.23 (m, 1H; SiCH_2Sn), 0.28 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.30-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.50-1.60 (m, 4H; NCCH_2C), 2.35-2.45 (m, 4H; NCH_2CC), 2.35, 2.50 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.2$ Hz, 2H; SiCH_2N), 7.25-7.35 (m, 3H; *H*-m, *H*-p), 7.58-7.62 (m, 2H; *H*-o).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.23$ (1C) (SiCH_2Sn), -7.15 (3C) [$^1J_{\text{C},117-\text{Sn}} = 158.2$ Hz, $^1J_{\text{C},119-\text{Sn}} = 165.5$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -1.35 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.2 (1C) (NCCCH_2), 26.6 (2C) (NCCH_2C), 49.7 (1C) (SiCH_2N), 59.1 (2C)

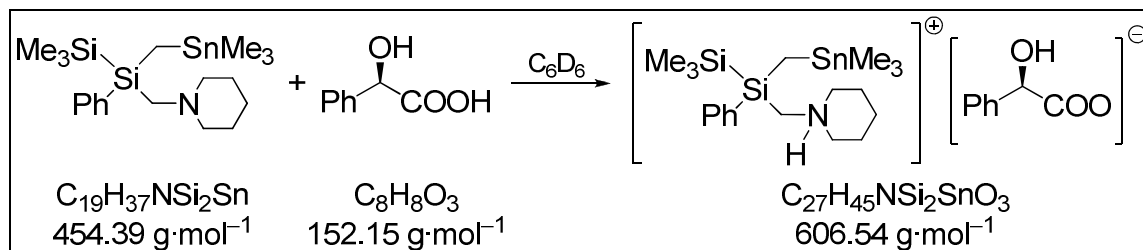
(NCH₂CC), 128.1 (2C) (C-m, C₆H₅), 128.6 (1C) (C-p, C₆H₅), 134.2 (2C) (C-o, C₆H₅), 140.3 (1C) (C-i, C₆H₅).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -19.2$ (1Si) (SiCH₂N), -18.9 (1Si) [Si(CH₃)₃].

GC/EI-MS $t_R = 8.20$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 455 (1) (M⁺), 440 (1) [(M-CH₃)⁺], 382 (6) {[M - Si(CH₃)₃]⁺}, 290 (1) {[M - Sn(CH₃)₃]⁺}, 207 (3) {[M-CH₂Sn(CH₃)₃]⁺}, 165 (2) [Sn(CH₃)⁺], 98 (100) [(H₂C=NC₆H₅)⁺], 73 (1) [Si(CH₃)⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 50.2, H 8.21, N 3.08.
gemessen: C 50.6, H 8.41, N 3.19.

6.3.2.1.2 NMR-Studien von *rac*-2,2,2-Trimethyl-1-(trimethylstannylmethyl)-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-132) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]



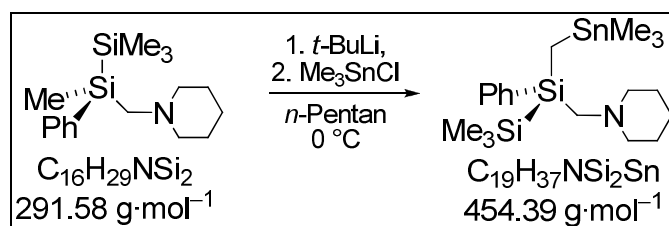
Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]. Hierzu wurden zu 15.0 mg (33.0 μmol) *rac*-2,2,2-Trimethyl-1-(trimethylstannylmethyl)-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-132), gelöst in 500 μl CDCl₃, 15.1 mg (99.0 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.13$ (m, 1H; SiCH₂Sn, D1), -0.11 (m, 1H; SiCH₂Sn, D2), -0.08 [s, 9H; Sn(CH₃)₃, D1], -0.06 [s, 9H; Sn(CH₃)₃, D2], -0.23 (m, 1H; SiCH₂Sn, D1), -0.01 (m, 1H; SiCH₂Sn, D2), 0.34 [s, 9H; Si(CH₃)₃, D2], 0.41 [s, 9H; Si(CH₃)₃, D1], 1.20-1.35 (m, 4H; NCCCH₂, D1 & D2), 1.40-1.60 (m, 8H; NCCH₂C, D1 & D2), 2.35-2.45, 2.50-2.65 (m, je 6H; NCH₂CC & SiCH₂N, D1 & D2), 4.85 (s, 2H; CHOH), 7.25-7.35 (m, 6H; *H*-m & *H*-p), 7.58-7.62 (m, 4H; *H*-o), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.8$ (2C) (SiCH_2Sn , D1 & D2), -7.2 (6C) [$^1J_{13\text{-C},117\text{-Sn}} = 161.6$ Hz, $^1J_{13\text{-C},119\text{-Sn}} = 168.0$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], -1.38 , -1.36 (je 3C) [$^1J_{13\text{-C},29\text{-Si}} = 21.8$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2], 22.4 (2C) (NCCCH_2 , D1 & D2), 23.8 (4C) (NCCH_2C , D1 & D2), 48.9 (2C) (SiCH_2N , D1 & D2), 57.0 (4C) (NCH_2CC , D1 & D2), 74.3 (2C) (CHOH), 126.5 (4C) (C-m , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 126.7 (2C) (C-p , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.8 (4C) (C-o , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.0 (4C) (C-m , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.0 (2C) (C-p , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.1 (4C) (C-o , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 137.1 (2C) (C-i , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 142.7 (2C) (C-i , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 177.7 (2C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -20.0$ (2Si) (SiCH_2N), -19.12 , -19.10 (je 1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1 & D2].

6.3.2.1.3 Synthese von (*R*)-2,2,2-Trimethyl-1-(trimethylstannylmethyl)-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-132]



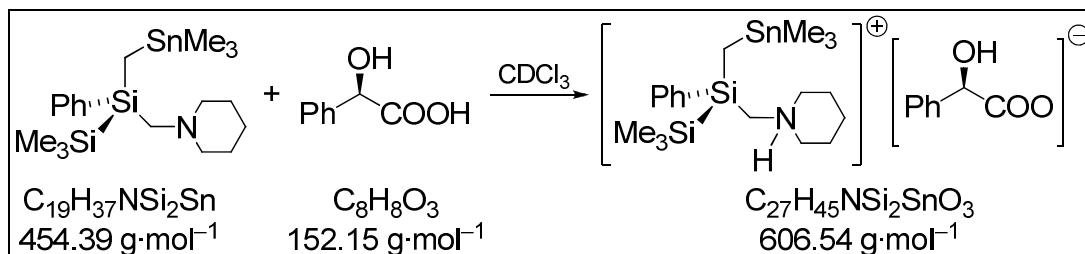
Zu 1.00 g (3.43 mmol) (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-17] in 3 ml *n*-Pentan wurden bei -78 °C 5.03 ml (7.55 mmol, 2.2 e q) *t*-BuLi (1.5 M) in *n*-Pentan gegeben und die Reaktionsmischung im Anschluss für 6 h bei RT gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wurden 1.50 g (7.55 mmol) Trimethylchlorstannan zugegeben und das Lösungsmittel nach Auftauen auf RT unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch einen „Ether-trennungsgang“^[120] und abschließend nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 257 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 1.35 g (2.96 mmol, 86 %) eines farblosen Öls.

Spezifische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -24.5$ ($c = 0.40$ in Cyclohexan)

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Verbindung (s.o.).

6.3.2.1.4 NMR-Studien von (*R*)-2,2,2-Trimethyl-1-(trimethylstannylmethyl)-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-132] in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]



Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91]. Hierzu wurden zu 15.0 mg (33.0 μmol) (*R*)-2,2,2-Trimethyl-1-(trimethylstannylmethyl)-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-132], gelöst in 500 μl CDCl_3 , 15.1 mg (99.0 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-91] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.13$ (m, 1H; SiCH_2Sn), -0.08 [s, 9H; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -0.23 (m, 1H; SiCH_2Sn), 0.05 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.20 - 1.35 (m, 2H; NCCCH_2), 1.40 - 1.60 (m, 4H; NCCH_2C), 2.35 - 2.65 (m, 6H; NCH_2CC & SiCH_2N), 4.84 (s, 1H; CHOH), 7.30 - 7.35 (m, 3H; *H*-m & *H*-p), 7.40 - 7.45 (m, 2H; *H*-o), *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

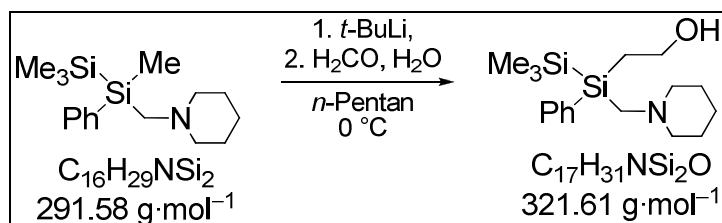
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.9$ (1C) (SiCH_2Sn), -7.2 (3C) [$^1J_{\text{C},117-\text{Sn}} = 161.8$ Hz, $^1J_{\text{C},119-\text{Sn}} = 169.1$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -1.36 (3C) [$^1J_{\text{C},29-\text{Si}} = 22.8$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 22.1 (1C) (NCCCH_2), 23.4 (2C) (NCCH_2C), 48.8 (1C) (SiCH_2N), 56.7 (2C) (NCH_2CC), 74.3 (1C) (CHOH), 126.4 (2C) (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 126.6 (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.8 (2C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.1 (2C) (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.1 (1C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.8 (1C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 134.1 (2C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 137.0 (1C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 177.5 (1C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -20.1$ (1Si) (SiCH_2N), -19.1 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

Enantiomerenverhältnis: e.r. $\geq 99:1$

6.3.2.2 Synthese von 2-[2,2,2-Trimethyl-1-Phenyl-1-(piperidino-methyl)disilylethanol (133)

6.3.2.2.1 Synthese von *rac*-2-[2,2,2-Trimethyl-1-Phenyl-1-(piperidino-methyl)disilylethanol (*rac*-133)



Zu einer Lösung von 2.50 g (8.57 mmol) *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-17) in 8 ml *n*-Pentan wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 6.28 ml (9.43 mmol, 1.1 eq) *t*-BuLi (1.5 M) in *n*-Pentan gegeben und die Reaktionsmischung im Anschluss für 6 h bei RT gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 283 mg (9.43 mmol) Paraformaldehyd hinzugegeben wodurch es zur leichten Trübung der Reaktionsmischung kam. Daraufhin wurde für weitere 24 h bei RT gerührt und 169 mg (9.43 mmol) destilliertes Wasser hinzugegeben. Nach drei Tagen Lagerung bei RT wurden anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der ölige Rückstand in einer Lösung von 12 ml *n*-Pentan und 15 ml Et_2O aufgenommen und von den Salzen abgetrennt. Nach abschließendem Entfernen des Lösungsmittels konnte das gewünschte β -Hydroxysilan erfolgreich isoliert werden.

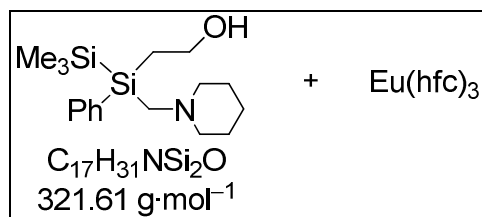
Ausbeute: 2.66 g (8.27 mmol, 85 %) eines zähflüssigen, leicht gelben Öles.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.20-1.30 (m, 2H; NCCCH_2), 1.45-1.60 (m, 4H; NCCH_2C), 1.55-1.60 (m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.25-2.40 (m, 4H; NCH_2CC), 2.01, 2.12 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.4$ Hz, 2H; SiCH_2N), 4.17 (br, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6.30-6.40 (br, 1H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7.20-7.35 (m, 3H; arom. H), 7.45-7.55 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.8$ (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 16.6 (1C) ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 23.8 (1C) (NCCCH_2), 25.9 (2C) (NCCH_2C), 46.7 (1C) (SiCH_2N), 58.3 (2C) (NCH_2CC), 58.5 (1C) ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 128.2 (2C) (*C*-m, C_6H_5), 128.8 (1C) (*C*-p, C_6H_5), 134.2 (2C) (*C*-o, C_6H_5), 137.4 (1C) (*C*-i, C_6H_5).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -21.8$ (1Si) (SiCH_2N), -19.1 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

6.3.2.2.2 NMR-Studien von *rac*-2-[2,2,2-Trimethyl-1-Phenyl-1-(piperidinomethyl)disilylethanol (*rac*-133) in Gegenwart von Eu(hfc)₃



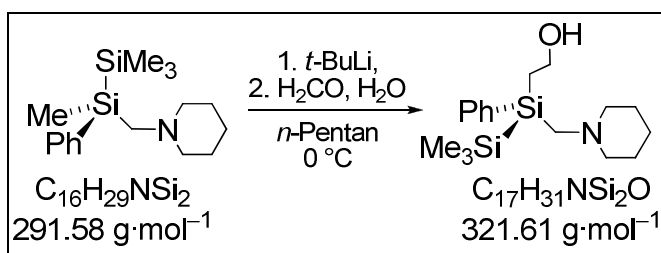
Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte in Gegenwart des Lanthanoidenshift-Reagenzes Eu(hfc)₃. Hierzu wurde zu 15 mg (46.6 μmol) *rac*-2-[2,2,2-Trimethyl-1-Phenyl-1-(piperidinomethyl)disilylethanol (*rac*-133), gelöst in 0.5 ml CDCl₃, schrittweise das Lanthanoidenshift-Reagenz Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium(III) [Eu(hfc)₃] bis zu einer ausreichenden Aufspaltung der Signale gegeben (insgesamt ca. 30 mg).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.32 [s, 9H; Si(CH₃)₃, D2], 0.33 [s, 9H; Si(CH₃)₃, D1], 1.00-1.10 (m, 2H; SiCH₂CH₂OH, D1), 1.30-1.40 (m, 2H; NCCH₂C, D2), 1.45-1.55 (m, 4H; NCCCH₂, D1 & D2), 1.50-1.55 (m, 2H; SiCH₂CH₂OH, D2), 1.55-1.65 (m, 2H; NCCH₂C, D1), 1.95-2.10 (m, 4H; NCCH₂C, D1 & D2), 2.35-2.45 (m, 8H; NCH₂CC), 2.95-3.15 (D2), 3.15-3.25 (D1) (m, je 2H; SiCH₂N), 3.70-4.20 (br, 4H; SiCH₂CH₂OH, D1 & D2), 7.30-7.55 (m, 6H; arom. H), 7.85-7.95 (m, 4H; arom. H), OH wurde nicht eindeutig lokalisiert.

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -1.78 (D1), -1.77 (D2) (je 3C) [Si(CH₃)₃], 16.9 (1C) (SiCH₂CH₂OH, D2), 17.2 (1C) (SiCH₂CH₂OH, D1), 24.12 (2C) (NCCCH₂, D1 & D2), 26.37 (D1), 26.43 (D2) (je 2C) (NCCH₂C), 47.4 (D1), 47.5 (D2) (je 1C) (SiCH₂N), 58.7 (2C) (SiCH₂CH₂OH, D1 & D2), 59.2 (D2), 59.3 (D1) (je 2C) (NCH₂CC), 128.1 (D1), 128.3 (D2) (je 2C) (C-m, C₆H₅), 128.51 (D2), 128.57 (D1) (je 1C) (C-p, C₆H₅), 134.45 (D2), 134.53 (D1) (je 2C) (C-o, C₆H₅), 137.6 (D2), 137.7 (D1) (je 1C) (C-i, C₆H₅).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -20.9 (1Si) (SiCH₂N, D1), -20.7 (1Si) (SiCH₂N, D2), -19.1, -19.0 (je 1Si) [Si(CH₃)₃, D1 & D2].

6.3.2.2.3 Synthese von (*R*)-2-[2,2,2-Trimethyl-1-Phenyl-1-(piperidinomethyl)disilylethanol [(*R*)-133]



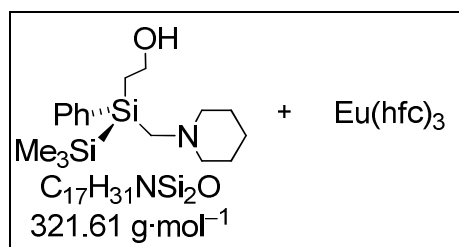
Zu einer Lösung von 1.00 g (3.43 mmol) (*R*)-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-17] in 3 ml *n*-Pentan wurden bei -78°C 5.03 ml (7.55 mmol, 2.2 eq) *t*-BuLi (1.5 M) in *n*-Pentan gegeben und die Reaktionsmischung im Anschluss für 6.5 h bei RT gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wurden 30.0 mg (7.55 mmol) Paraformaldehyd hinzugegeben wodurch es zur leichten Trübung der Reaktionsmischung kam. Daraufhin wurde für weitere 24 h bei RT gerührt, 136 mg (7.55 mmol) destilliertes Wasser hinzugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 4 ml Et_2O und 6 ml *n*-Pentan wurde die Lösung von den Salzen abgetrennt und das Lösungsmittel vollständig unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 950 mg (2.95 mmol, 91 %) eines zähflüssigen, gelblichen Öles.

Spezifische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -10.0$ ($c = 0.30$ in Cyclohexan)

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Verbindung (s.o.).

6.3.2.2.4 NMR-Studien von (*R*)-2-[2,2,2-Trimethyl-1-Phenyl-1-(piperidinomethyl)disilylethanol [(*R*)-133] in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$



Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte in Gegenwart des Lanthanoidenshift-Reagenzes $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$. Dazu wurden zu 15 mg (46.6 μmol) (*R*)-2-[2,2,2-Trimethyl-1-Phenyl-1-(piperidinomethyl)disilylethanol [(*R*)-133], gelöst in 0.5 ml CDCl_3 ,

ca. 35 mg des Lanthanoidenshift-Reagenzes Tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium(III) [Eu(hfc)₃] gegeben.

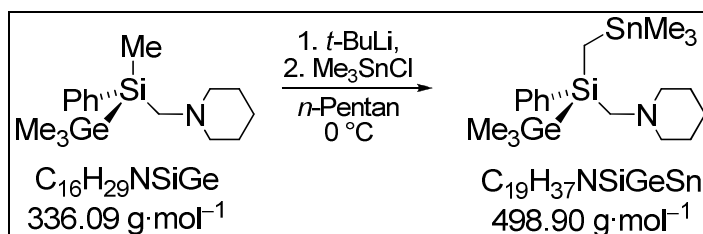
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.40 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.95-1.05 (m, 2H; SiCH₂CH₂OH), 1.45-1.55 (m, 2H; NCCCH₂), 1.55-1.70, 1.85-2.00 (m, je 2H; NCCH₂C), 2.15-2.35 (m, 4H; NCH₂CC), 2.95-3.15 (m, 2H; SiCH₂N), 3.40-3.60 (br, 2H; SiCH₂CH₂OH), 7.45-7.60 (m, 5H; arom. H), OH wurde nicht eindeutig lokalisiert.

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -1.64 (3C) [Si(CH₃)₃], 18.1 (1C) (SiCH₂CH₂OH), 24.2 (1C) (NCCCH₂), 26.8 (2C) (NCCH₂C), 48.1 (1C) (SiCH₂N), 58.9 (1C) (SiCH₂CH₂OH), 59.7 (2C) (NCH₂CC), 128.7 (2C) (C-m, C₆H₅), 129.2 (1C) (C-p, C₆H₅), 134.8 (2C) (C-o, C₆H₅), 138.0 (1C) (C-i, C₆H₅).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -19.9 (1Si) (SiCH₂N), -18.5, (1Si) [Si(CH₃)₃].

Enantiomerenverhältnis: e.r. ≥ 99:1

6.3.2.3 Synthese von (*R*)-Phenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)-(trimethylstannylmethyl)silan [(*R*)-137]



Zu 500 mg (1.49 mmol) (*R*)-Methylphenyltrimethylgermyl(piperidinomethyl)silan [(*R*)-93], gelöst in 2 ml *n*-Pentan, wurden bei -78 °C 1.93 ml (3.27 mmol, 2.2 eq) *t*-BuLi (1.7 M) in *n*-Pentan gegeben. Nach Auftauen auf RT wurde die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur für 5 h gerührt und schließlich bei -78 °C mit 653 mg (3.27 mmol) Trimethylzinnchlorid abgefangen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der ölige Rückstand erneut in wenig *n*-Pentan aufgenommen, von den Salzen abgetrennt und abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 170 °C; Druck: 1.0 · 10⁻³ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 705 mg (1.41 mmol, 95 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.24$ [s, 9H; $^1J_{\text{H},117\text{-Sn}} = 158.8$ Hz, $^1J_{\text{H},119\text{-Sn}} = 166.2$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 0.26, 0.30 (s, je 1H; SiCH_2Sn), 0.45 [s, 9H; $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$], 1.35-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.55-1.60 (m, 4H; NCCCH_2C), 2.41, 2.54 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.3$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.40-2.50 (m, 4H; NCH_2CC), 7.30-7.35 (m, 3H; *H-m* & *H-p*), 7.60-7.65 (m, 2H; *H-o*).

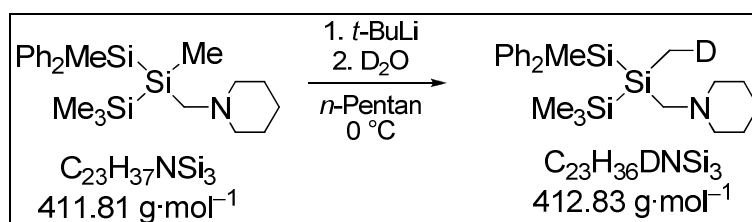
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.74$ (1C) (SiCH_2Sn), -7.23 (3C) [$^1J_{13\text{-C},117\text{-Sn}} = 158.8$ Hz, $^1J_{13\text{-C},119\text{-Sn}} = 166.2$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -1.95 (3C) [$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$], 24.2 (1C) (NCCCH_2), 26.6 (2C) (NCCCH_2C), 49.8 (1C) (SiCH_2N), 59.0 (2C) (NCH_2CC), 128.1 (2C) (*C-m*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 128.8 (1C) (*C-p*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.1 (2C) (*C-o*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 139.9 (1C) (*C-i*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.4$ (1Si) (SiCH_2N).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 9.99$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 486 (1) [(M – Me)⁺], 382 (30) [(M – Sn)⁺], 98 (100) [(H₂C=NC₅H₈)⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 45.7, H 7.48, N 2.81.
gemessen: C 46.2, H 7.65, N 2.97.

6.3.2.4 Synthese von *rac*-1-Deuteromethyl-2,3,3,3-Tetramethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (*rac*-140)



Zu 100 mg (0.24 mmol) *rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (*rac*-30), gelöst in 2 ml *n*-Pentan, wurden bei –78 °C 0.43 ml (0.73 mmol, 3.0 eq) *t*-BuLi (1.7 M) in *n*-Pentan gegeben. Nach Auftauen auf RT wurde die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur für 6 h gerührt und schließlich bei –78 °C mit 14.6 mg (0.73 mmol) Deuteriumoxid abgefangen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der ölige Rückstand erneut in wenig *n*-Pentan aufgenommen, von den Salzen abgetrennt und abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 220 °C; Druck: 1.0 · 10⁻³ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 79.0 mg (0.19 mmol, 79 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.22$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.43 (t, 2H; $^1J_{\text{HD}} = 2.01$ Hz, SiCH_2D), 0.87 (s, 3H; SiSiSiCH_3), 1.30-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.50-1.60 (m, 4H; NCCCH_2C), 2.33 (d, $^2J_{\text{AB}} = 1.28$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.35-2.40 (m, 4H; NCH_2CC), 7.30-7.40 (m, 6H; $H\text{-m}$ & $H\text{-p}$), 7.75-7.80, 7.80-7.85 (m, je 2H; $H\text{-o}$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.88$ (1C) (t, $^1J_{\text{CD}} = 18.7$ Hz, SiCH_2D), -3.00 (1C) (SiCH_3), -0.70 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.2 (1C) (NCCCH_2), 26.6 (2C) (NCCCH_2C), 48.9 (1C) (SiCH_2N), 58.8 (2C) (NCH_2CC), 128.12, 128.13 (je 2C) ($C\text{-m}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.03, 129.04 (je 1C) ($C\text{-p}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 135.39, 135.51 (je 2C) ($C\text{-o}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 138.09, 138.19 (je 1C) ($C\text{-i}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -46.6$ (1Si) (SiCH_2D), -18.7 (1Si) (SiCH_3), -15.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 11.35$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 412 (1) (M^+), 397 (2) [$(\text{M} - \text{Me})^+$], 339 (5) [$(\text{M} - \text{SiMe}_3)^+$], 215 (18) [$(\text{M} - \text{SiMePh}_2)^+$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

6.3.2.5 Synthese von Bis-[*rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilyl]-dimethylgerman (141)



Zu 500 mg (1.21 mmol) *rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (*rac*-**30**), gelöst in 2 ml *n*-Pentan, wurden bei -78 °C 1.07 ml (1.82 mmol, 1.5 eq) *t*-BuLi (1.7 M) in *n*-Pentan gegeben. Nach Auftauen auf RT wurde die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur für 6 h gerührt und schließlich bei -78 °C mit 158 mg (0.91 mmol) Dimethyldichlorgerman abgefangen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der ölige Rückstand erneut in wenig *n*-Pentan aufgenommen, von den Salzen abgetrennt und in 5 ml Aceton aufgenommen.

Nach 24 h Lagerung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Lösung vom angefallenen Feststoff abgetrennt und der Prozess wiederholt. Nach abschließendem Entfernen des Solvens im Vakuum konnte das germylverbrückte Trisilan erfolgreich isoliert werden.

Ausbeute: 420 mg (0.45 mmol, 75 %) eines gelblichen, zähflüssigen Harzes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28, 0.29$ [s, je 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.40, 0.44 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 13.7$ Hz, 4H; SiCH_2Ge), 0.37 (s, 6H; SiSiSiCH_3), 0.96 [s, 6H; $\text{CH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$], 1.35-1.45 (m, 4H; NCCCH_2), 1.55-1.65 (m, 8H; NCCH_2C), 2.40-2.50 (m, 8H; NCH_2CC), 2.426, 2.521 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.430, 2.523 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$ Hz, 2H; SiCH_2N), 7.30-7.40 (m, 12H; $H\text{-m}$ & $H\text{-p}$), 7.85-7.95 (m, 8H; $H\text{-o}$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.38$ (2C) [$\text{CH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$], -0.79 (2C) (SiCH_2Ge), 0.20 (6C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.66 (2C) (SiSiSiCH_3), 24.2 (2C) (NCCCH_2), 26.5 (4C) (NCCH_2C), 49.4 (2C) (SiCH_2N), 59.0 (4C) (NCH_2CC), 128.08, 128.12 (je 4C) ($C\text{-m}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 128.99, 129.04 (je 2C) ($C\text{-p}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 135.64, 135.71 (je 4C) ($C\text{-o}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 138.44, 138.48 (je 2C) ($C\text{-i}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$).

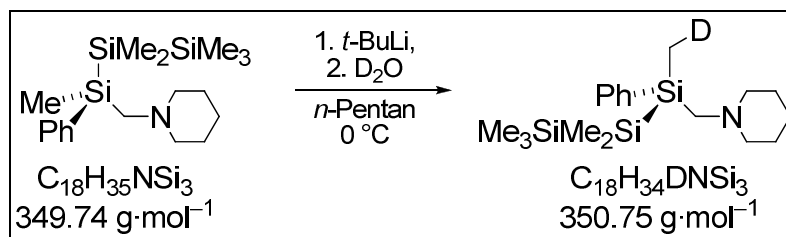
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -41.8$ (2Si) (SiCH_2N), -18.8 (2Si) (SiCH_3), -15.9 (2Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 13.61$ min [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 min) – $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min)]; m/z [%]: 924 (2) (M^+), 909 (4) [$(\text{M} - \text{Me})^+$], 851 (11) [$(\text{M} - \text{SiMe}_3)^+$], 826 (3) [$(\text{M} - \text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$], 728 (100) [$(\text{M} - (\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})_2)^+$], 514 (3) $\{[(\text{Ph}_2\text{MeSi})(\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})]\text{Si}[\text{CH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2]^+\}$, 498 (2) $\{[(\text{Ph}_2\text{MeSi})(\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})]\text{Si}(\text{CH}_2\text{Ge}=\text{CH}_2)^+\}$, 197 (3) [$(\text{Ph}_2\text{MeSi})^+$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

Elementaranalyse berechnet: C 62.4, H 8.51, N 3.03.

gemessen: C 61.7, H 8.48, N 3.63.

6.3.2.6 Synthese von (*R*)-1-Deuteromethyl-2,2,3,3,3-pentamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)-trisilan [(*R*)-143]



Zu 400 mg (1.14 mmol) (*R*)-1-2,2,3,3,3-Hexamethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)-trisilan [(*R*)-92], gelöst in 2 ml *n*-Pentan, wurden bei -78°C 2.02 ml (3.43 mmol, 3.0 eq) *t*-BuLi (1.7 M) in *n*-Pentan gegeben. Nach Auftauen auf RT wurde die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur für 5 h gerührt und schließlich bei -78°C mit 68.7 mg (3.43 mmol) D_2O abgefangen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der ölige Rückstand in wenig *n*-Pentan aufgenommen, von den Salzen abgetrennt und abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 190°C ; Druck: $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 141 mg (0.39 mmol, 35 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.14$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.36 [s, 6H; $\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 0.62 (t, 2H; $^1J_{\text{HD}} = 2.05$ Hz, SiCH_2D), 1.35-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.55-1.60 (m, 4H; NCCH_2C), 2.39, 2.54 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.4$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.40-2.50 (m, 4H; NCH_2CC), 7.30-7.35 (m, 3H; *H*-m & *H*-p), 7.65-7.70 (m, 2H; *H*-o).

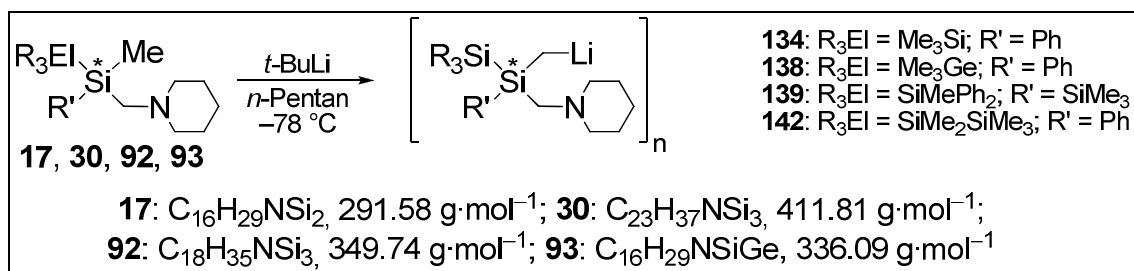
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.88$ (2C) [$\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], -4.79 (1C) (t, $^1J_{\text{CD}} = 18.5$ Hz, SiCH_2D), -1.41 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.2 (1C) (NCCCH_2), 26.7 (2C) (NCCH_2C), 50.1 (1C) (SiCH_2N), 58.9 (2C) (NCH_2CC), 128.3 (2C) (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.1 (1C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 135.2 (2C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 138.0 (1C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -48.0$ (1Si) ($\text{SiSiSiCH}_2\text{N}$), -19.0 (1Si) SiCH_2N , -15.8 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 11.35$ min [80°C (2 min) – $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 280°C (5 min)]; m/z [%]: 350 (1) (M^+), 278 (20) $\{\text{M} - [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]^+\}$, 220 (40) [$(\text{HSiMePh}(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}))^+$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

Anmerkung: Das bei dieser Reaktion erhaltene Verhältnis zwischen Produkt und Edukt betrug 0.35:1; aufgrund der nahezu identischen Massen von beiden gelang es nicht, das deuterierte System in reiner Form zu isolieren.

6.3.2.7 Allgemeine Synthesevorschrift für die Kristallisation der (Lithiomethyl)silane



Die Kristallisationsvorschrift ist sowohl für die jeweils enantiomerenreine als auch die racemische Verbindung gültig.

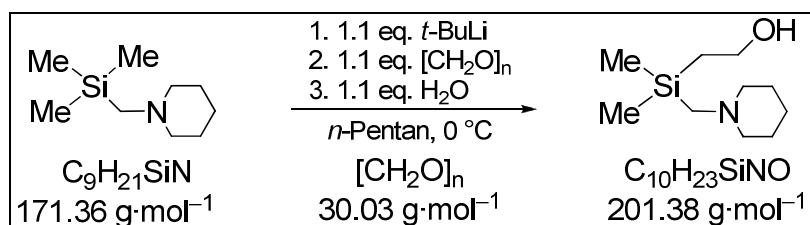
Zu 50 mg des gewählten Oligosilans, gelöst in *n*-Pentan [$V(n\text{-Pentan})$], wurde bei $-78^\circ C$ *t*-BuLi in *n*-Pentan gegeben woraufhin es zur sofortigen Trübung der jeweiligen Lösung kam. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 5 h bei RT gerührt wodurch der ausgefallene Feststoff in allen Fällen wieder vollständig gelöst wurde. Durch abschließende Lagerung bei tiefen Temperaturen gelang es so, das jeweilige α -lithiierte Silan in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffes zu isolieren. Eine detaillierte Auflistung der Reaktionsbedingungen zur Kristallisation findet sich in Tab. 6.3. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.2.2.3.

Tab. 6.3 Eingesetzte Mengen und exakte Reaktionsbedingungen bei der Kristallisation der (Lithiomethyl)silane.

Edukt	lithiiertes Produkt	m(Edukt) [mg] (n[mmol])	eq. <i>t</i> -BuLi (n[mmol])	$V(n\text{-Pentan})$ [ml]	Kristallisations- temperatur [°C]	Kristallisations- dauer
(<i>R</i>)- 17	[<i>t</i> -BuLi·(<i>R</i>)- 134] ₂	50 (0.17)	2 (0.34)	0.2	-78	24 h
<i>rac</i> - 17	(<i>rac</i> - 134) ₄	50 (0.17)	1 (0.17)	0.2	-78	24 h
(<i>R</i>)- 93	[<i>t</i> -BuLi·(<i>R</i>)- 138] ₂	50 (0.15)	2 (0.30)	0.3	-78	24 h
(<i>R</i>)- 92	[<i>t</i> -BuLi·(<i>R</i>)- 142] ₂	50 (0.14)	2 (0.29)	0.2	-78	> 4 Wochen
<i>rac</i> - 30	(<i>rac</i> - 139) ₂	50 (0.12)	1 (0.12)	0.3	-30	24 h

6.3.3 2-[(Piperidinomethyl)silyl]ethanole für Studien zur Peterson-Olefinierung

6.3.3.1 Synthese von 2-[Dimethyl(piperidinomethyl)silyl]ethanol (146)



Zu einer Lösung von 7.50 g (43.8 mmol) Trimethyl(piperidinomethyl)silan (**144**) in 20 ml *n*-Pentan wurden bei -78 °C 28.3 ml (48.2 mmol, 1.1 eq) *t*-BuLi (1.7 M) in *n*-Pentan gegeben, wodurch sich nach ca. 30 min eine weiße Suspension bildete. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin für ca. 6 h bei RT gerührt. Anschließend wurden bei -78 °C 1.45 g (48.2 mmol, 1.1 eq) Paraformaldehyd zugegeben und die Lösung über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von 0.87 g (48.2 mmol, 1.1 eq) destilliertem Wasser wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in ca. 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Abschließend wurde von den Salzen abfiltriert und erneut alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

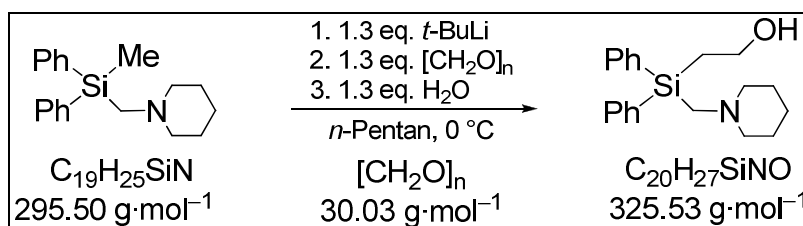
Ausbeute: 4.9 g (24.33 mmol, 56 %) eines gelblichen Öls.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.09$ (s, 6H; SiCH₃), 1.07 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H; SiCH₂C), 1.29-1.37 (m, 2H; NCCCH₂), 1.62 (m, 4H; NCCH₂C), 1.84 (s, 2H; SiCH₂N), 2.35 (br, 4H; NCH₂CC), 4.01 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H; CH₂OH), 6.40 (br, 1H; OH).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.1$ (2C) (SiCH₃), 21.1 (1C) (SiCH₂C), 23.8 (1C) (NCCCH₂), 26.1 (2C) (NCCH₂C), 50.3 (1C) (SiCH₂N), 58.1 (1C) (CH₂OH), 58.3 (2C) (NCH₂CC).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.4$ (1Si) (SiCH₂N).

6.3.3.2 Synthese von 2-[Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]ethanol (147)



Zu einer Lösung von 11.0 g (37.2 mmol) Methyl diphenyl(piperidinomethyl)silan (**27**) in 28 ml *n*-Pentan wurden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 28.5 ml (48.4 mmol, 1.3 eq) *t*-BuLi (1.7 M) gegeben, wodurch sich nach ca. 30 min eine weiße Suspension bildete. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin für 5.5 h bei RT gerührt. Anschließend wurden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 1.45 g (48.4 mmol, 1.3 eq) Paraformaldehyd zugegeben und die Lösung über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von 0.87 g (1.3 eq, 48.3 mmol) Wasser wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in ca. 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Anschließend wurde die Suspension 20 min zentrifugiert und die überstehende organische Phase von den Salzen abdekantiert. Nach abschließendem Entfernen des Solvens unter vermindertem Druck konnte das β -Hydroxysilan **147** erfolgreich isoliert werden.

Ausbeute: 7.50 g (23.0 mmol, 62 %) eines gelblichen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.18\text{-}1.25$ (m, 2H; $NCCCH_2$), $1.47\text{-}1.51$ (m, 4H; $NCCH_2C$), 1.68 (t, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, 2H; $SiCH_2C$), 2.33 (br, 4H; NCH_2CC), 2.51 (s, 2H; $SiCH_2N$), 4.17 (t, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, 2H; $SiCH_2CH_2OH$), 6.67 (br, 1H; OH), $7.27\text{-}7.74$ (m, 10H; arom. H).

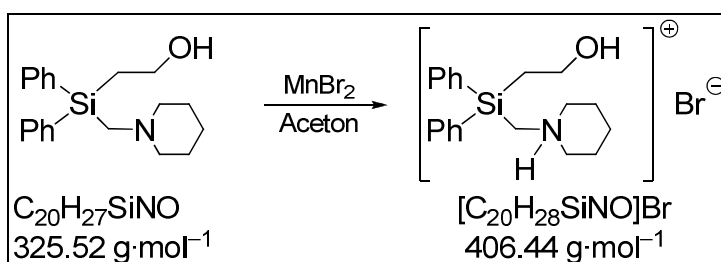
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.2$ (1C) ($SiCH_2C$), 23.7 (1C) ($NCCCH_2$), 25.9 (2C) ($NCCH_2C$), 47.7 (1C) ($SiCH_2N$), 57.9 (1C) ($SiCH_2CH_2OH$), 58.4 (2C) (NCH_2CC), 128.3 (4C) ($C\text{-}m$, C_6H_5), 129.6 (2C) ($C\text{-}p$, C_6H_5), 135.0 (4C) ($C\text{-}o$, C_6H_5), 136.4 (2C) ($C\text{-}i$, C_6H_5).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.5$ (1Si) ($SiCH_2N$).

6.3.3.3 Kristallisationsstudien an den 2-[(Piperidinomethyl)silyl]ethanolen 146 und 147

Die zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel wurden nicht vorgetrocknet. Die Kristallisation erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalysen findet sich in Kap. 4.2.3.1.1.

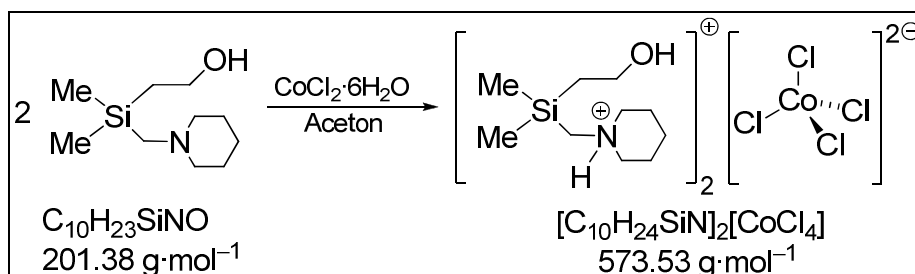
6.3.3.3.1 Kristallisation von 2-[Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]ethanol (147) mit Mangan(II)bromid



Zu einer Lösung von 100 mg (0.31 mmol) 2-[Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]ethanol (**147**) in 3 ml Aceton wurden 65.9 mg (0.31 mmol, 1.0 eq) Mangan(II)bromid, gelöst in 3 ml Aceton, zugegeben und die Lösung anschließend zur langsamen Kristallisation bei RT stehen gelassen. Nach 24 h konnten farblose Kristalle erfolgreich isoliert werden.

Ausbeute: Nicht bestimmt.

6.3.3.3.2 Kristallisation von 2-[Dimethyl(piperidinomethyl)silyl]ethanol (146) mit Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat



Zu einer Lösung von 100 mg (0.50 mmol) 2-[Dimethyl(piperidinomethyl)silyl]ethanol (**146**) in 3 ml Aceton wurden 118 mg (1.0 eq, 0.50 mmol) Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat, gelöst in 3 ml Aceton, zugegeben und die Lösung anschließend zur langsamen

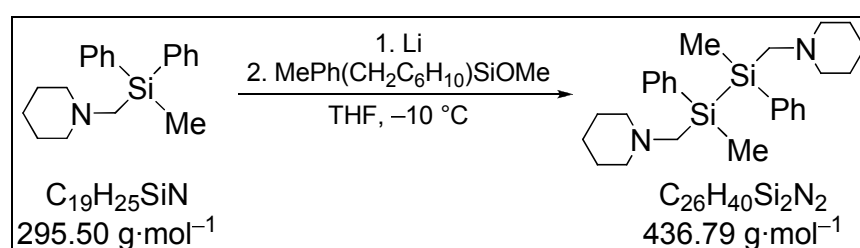
Kristallisation bei RT stehen gelassen. Nach 24 h konnten violette Kristalle erfolgreich isoliert werden.

Ausbeute: Nicht bestimmt.

6.4 Studien an hydrolysestabilen Metallasilanolaten

6.4.1 Synthese der Eduktsysteme

6.4.1.1 Synthese von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (**28**)



Die Synthese von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (**28**) erfolgte nach einer Vorschrift von *D. Auer*.^[44]

Zu 156 mg (14.7 mmol) Lithium in 15 ml THF wurden bei RT 1.45 g (4.88 mmol) Methyl-diphenyl(piperidinomethyl)silan (**27**) gegeben. Nach dem Auftreten der ersten Verfärbung wurde die Reaktionsmischung auf $-10 \text{ } ^\circ\text{C}$ herabgekühlt und für 4.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die nun rote Lösung vom überschüssigen Lithium abgetrennt und bei $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$ zu 2.44 g (9.75 mmol) *rac*-Methoxy-methylphenyl(piperidinomethyl)silan, gelöst in 8 ml THF, gegeben. Anschließend wurde die Lösung auf RT erwärmt, was nach ca. 60 min zur vollständigen Entfärbung der Lösung führte. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der ölige Rückstand in Toluol aufgenommen und die Salze durch Zentrifugation abgetrennt. Nach erneutem Entfernen des Solvens wurde das Rohprodukt abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $165 \text{ } ^\circ\text{C}$; Druck: $5.0 \cdot 10^{-4}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 1.39 g (3.18 mmol, 65 %) eines farblosen, zähflüssigen Öles.

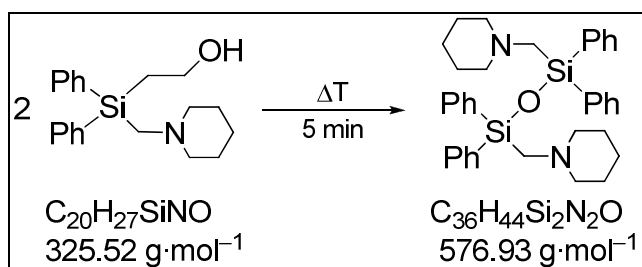
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.41$ (s, 6H; SiCH_3 , D1), 0.42 (s, 6H; SiCH_3 , D2), 1.25-1.35 (m, 8H; NCCCCH_2 , D1 & D2), 1.40-1.50 (m, 16H; NCCH_2C , D1 & D2), 2.10-2.35 (m, 16H; NCH_2CC , D1 & D2), 2.17, 2.29 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} =$

14.5 Hz, 4H; SiCH₂N, D2), 2.18, 2.31 (AB-System, ²J_{AB} = 14.5 Hz, 4H; SiCH₂N, D1), 7.20-7.30 (m, 12H; arom. H), 7.40-7.50 (m, 8H; arom. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -5.2 (2C) (SiCH₃, D2), -4.8 (2C) (SiCH₃, D1), 23.8 (4C) (NCCCH₂, D1 & D2), 26.3 (8C) (NCCH₂C, D1 & D2), 48.9 (2C) (SiCH₂N, D2), 49.1 (2C) (SiCH₂N, D1), 58.52 (4C) (NCH₂CC, D2), 58.54 (4C) (NCH₂CC, D1), 127.5 (8C) (C-m, C₆H₅, D1 & D2), 128.3 (4C) (C-p, C₆H₅, D1 & D2), 134.39 (4C) (C-o, C₆H₅, D2), 134.41 (4C) (C-o, C₆H₅, D1), 138.1 (2C) (C-i, C₆H₅, D1), 138.2 (2C) (C-i, C₆H₅, D2).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -22.98 (2Si), -22.91 (2Si).

6.4.1.2 Synthese von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetraphenyldisiloxan (160)



1.0 g (3.07 mmol) [Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]ethan-2-ol (**147**) wurde unter Argon-atmosphäre für 5 min einer Thermolyse bei ca. 300 °C unterzogen, wobei sich das gelbliche Öl zu einer zähflüssigen, orangen Substanz umsetzte.

Ausbeute: 816 mg (1.41 mol, 92 %).

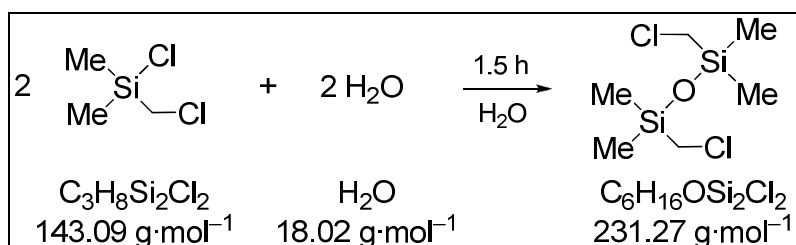
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.28-1.39 (m, 4H; NCCCH₂), 1.43-1.61 (m, 8H; NCCH₂C), 2.27-2.49 (m, 8H; NCH₂CC), 2.68 (s, 4H; SiCH₂N), 7.18-7.37 (m, 12H; arom. H), 7.70-8.03 (m, 8H; arom. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 24.2 (2C) (NCCCH₂), 26.6 (4C) (NCCH₂C), 50.6 (2C) (SiCH₂N), 59.0 (4C) (NCH₂CC), 128.0 (8C) (C-m, C₆H₅), 129.9 (4C) (C-p, C₆H₅), 135.0 (8C) (C-o, C₆H₅), 137.4 (4C) (C-i, C₆H₅).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -17.2 (2Si) (SiCH₂N).

Elementaranalyse berechnet: C 75.0, H 7.69, N 4.86.
gemessen: C 75.9, H 8.0, N 4.5.

6.4.1.3 Synthese von 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (171)



Zu 100 ml destilliertem Wasser wurden langsam über 15 min 37.1 g (259 mmol) Dimethylchlormethylchlorsilan (**170**) hinzugegeben, was zur sofortigen Trübung und Erwärmung der Lösung führte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 1.5 h bei RT gerührt und daraufhin 6 x mit je 50 ml Et₂O extrahiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck und Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ wurde der Rückstand abschließend fraktionierend destilliert (Temperatur: 38 °C, Druck: 3·10⁻³ mbar).

Ausbeute: 29.9 g (129 mmol, 100 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*⁶): δ = 0.08 (s, 12H; SiCH₃), 2.74 (s, 4H; SiCH₂N).

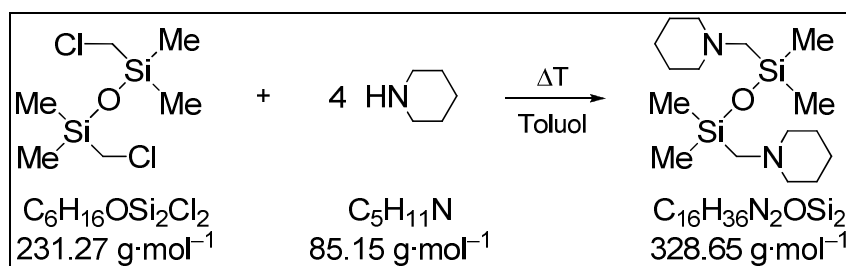
{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*⁶): δ = 1.6 (4C) (¹J_{13-C,29-Si} = 31.4 Hz, SiCH₃), 30.5 (2C) (¹J_{13-C,29-Si} = 30.8 Hz, SiCH₂Cl).

{¹H}²⁹Si-NMR (99.4 MHz, DMSO-*d*⁶): δ = 3.85 (2Si) (SiCH₂Cl).

GC/EI-MS t_R = 5.46 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 215 (1) [(M – Me)⁺], 181 (38) [(M – CH₂Cl)⁺], 153 (100) {[Me₂Si(CH₂Cl)OH₂]⁺}.

Elementaranalyse berechnet: C 31.2, H 6.97.
gemessen: C 31.0, H 6.91.

6.4.1.4 Synthese von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (162)



Zu 13.0 g (56.2 mmol) 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (**171**), gelöst in 80 ml Toluol wurden 19.1 g (225 mmol, 4 eq) Piperidin gegeben und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 40 ml H₂O aufgenommen, mit KOH auf pH = 11 eingestellt und schließlich 5 x mit Et₂O extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel erneut entfernt und das gelbe Rohprodukt abschließend durch Destillation (Temperatur: 100 °C, Druck: 1·10⁻² mbar) gereinigt.

Ausbeute: 13.4 g (40.8 mmol, 73 %) einer farblosen Flüssigkeit

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ = 0.08 (s, 12H; SiCH₃), 1.30-1.40 (m, 4H; NCCCH₂), 1.45-1.55 (m, 8H; NCCH₂C), 1.79 (s, 4H; SiCH₂N), 2.25-2.35 (br, 8H; NCH₂CC).

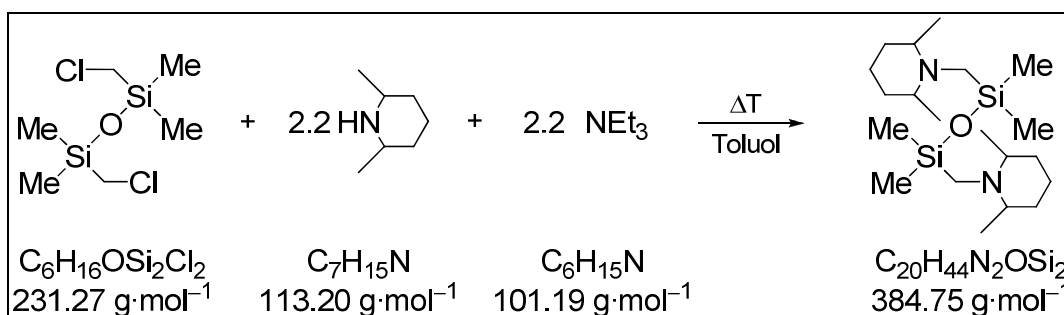
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ = 0.71 (4C) (SiCH₃), 24.6 (2C) (NCCCH₂), 27.2 (4C) (NCCH₂), 53.1 (2C) (SiCH₂N), 58.3 (4C) (NCH₂).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₃CN): δ = 4.43 (2Si).

GC/EI-MS t_R = 7.80 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 313 (1) [(M – Me)⁺], 230 (100) [(M – CH₂=NC₅H₁₀)⁺], 98 (52) [(CH₂=NC₅H₁₀)⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 58.5, H 11.0, N 8.52.
gemessen: C 58.0, H 11.0, N 8.85.

6.4.1.5 Synthese von 1,3-Bis[*cis*-2,6-dimethyl(piperidinomethyl)]-tetramethyldisiloxan (177)



Zu 5.00 g (21.6 mmol) 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (**171**), gelöst in 30 ml Toluol, wurden 4.81 g (47.6 mmol, 2.2 eq) Triethylamin und anschließend 5.38 g (47.6 mmol, 2.2 eq) *cis*-2,6-Dimethylpiperidin gegeben und für 28 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und von den Salzen abfiltriert. Nach erneutem Entfernen des Solvens wurde das Rohprodukt abschließend durch Kugelrohrdestillation (Temperatur: 200 °C, Druck: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 6.32 g (16.4 mmol, 76 %) einer farblosen Flüssigkeit

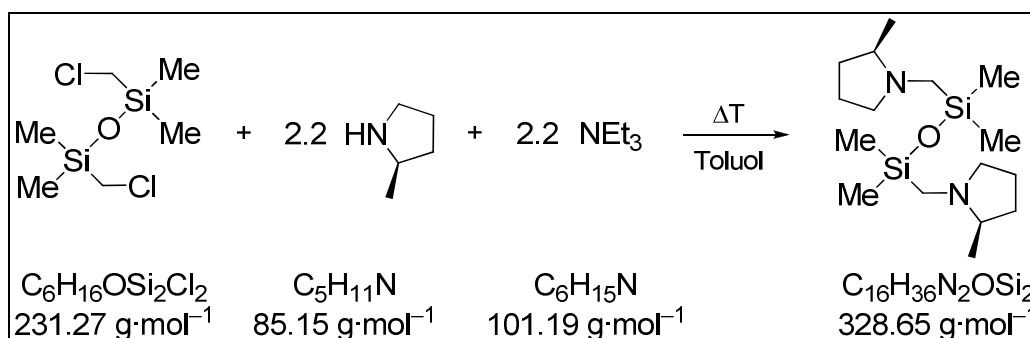
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.15 (s, 12H; SiCH_3), 1.08 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.22$ Hz, 12 H; $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CC}$], 1.15-1.30 (m, 6H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.45-1.65 (m, 6H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 2.27 (s, 4H; SiCH_2N), 2.35-2.45 (m, 4H; NCHCC).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 3.04 (4C) (SiCH_3), 22.1 (4C) [$\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CC}$], 24.4 (2C) (NCCCH_2), 35.1 (4C) (NCCH_2C), 41.5 (2C) (SiCH_2N), 58.2 (4C) (NCHCC).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = 5.86 (2Si) (SiCH_2N).

Elementaranalyse berechnet: C 62.4, H 11.5, N 7.28.
gemessen: C 62.3, H 11.3, N 7.36.

6.4.1.6 Synthese von 1,3-Bis[(2*R*)-methyl(pyrrolidinomethyl)]tetramethyldisiloxan [(*R,R*)-176]



Zu 1.23 g (5.34 mmol) 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (**171**), gelöst in 10 ml Toluol, wurden 1.19 g (11.7 mmol, 2.2 eq) Triethylamin und anschließend 1.00 g (11.7 mmol, 2.2 eq) (2*R*)-Methylpyrrolidin gegeben und für 34 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und von den Salzen abfiltriert. Nach erneutem Entfernen des Solvens wurde das Rohprodukt abschließend durch Kugelrohrdestillation (Temperatur: 165 °C, Druck: 3·10⁻³ mbar) gereinigt.

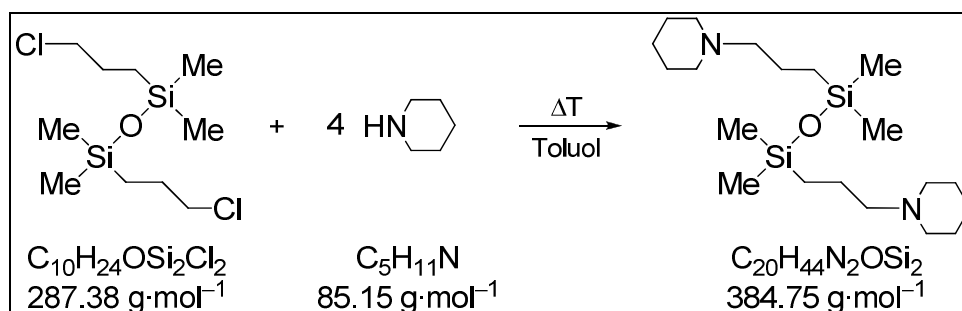
Ausbeute: 0.54 g (1.76 mmol, 31 %) einer leicht gelben Flüssigkeit.

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ = 0.06 (s 12H; SiCH₃), 1.00 [d, ³J_{HH} = 5.94 Hz, 6H; NCH(CH₃)CC], 1.20-1.35 (m, 2H; CH₂), 1.43, 2.32 (AB-System, ²J_{AB} = 14.3 Hz, 4H; SiCH₂N), 1.55-1.70 (m, 4H; CH₂), 1.75-1.90 (m, 2H; CH₂), 1.90-2.00 (m, 2H; CH₂), 2.15-2.25 (m, 2H; CH₂), 3.05-3.15 (m, 2H; NCH(CH₃)CC).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ = 0.47, 0.66 (je 2C) (SiCH₃), 19.3 (2C) [NCH(CH₃)CC], 22.5 (2C) (NCH₂CH₂C), 33.1 (2C) (NCHCH₂C), 45.9 (2C) (SiCH₂N), 57.7 (2C) (NCH₂CC), 64.7 (2C) (NCHCC).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₃CN): δ = 4.84 (2Si) (SiCH₂N).

6.4.1.7 Synthese von 1,3-Bis(piperidinopropyl)tetramethyldisiloxan (188)



Zu 13.5 g (43.5 mmol) 1,3-Bis(chlorpropyl)tetramethyldisiloxan (**187**), gelöst in 30 ml Toluol, wurden 16.3 g (191 mmol, 4 eq) Piperidin gegeben und für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 30 ml H₂O aufgenommen, mit KOH auf pH = 11 eingestellt und 5 x mit Et₂O extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel erneut entfernt und das gelbe Rohprodukt abschließend durch fraktionierende Destillation (Temperatur: 155 °C, Druck: 1·10⁻² mbar) gereinigt.

Ausbeute: 11.5 g (30.0 mmol, 69 %) einer farblosen Flüssigkeit

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 (s, 12H; SiCH₃), 0.70-0.75 (m, 4H; SiCH₂CCN), 1.45-1.50 (m, 4H; NCCCH₂), 1.65-1.70 (m, 8H; NCCH₂C), 1.70-1.80 (m, 4H; SiCCH₂CN), 2.42 (t, 4H; SiCCCH₂N, ³J_{HH} = 7.4 Hz), 2.45-2.50 (m, 8H; NCH₂CC).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 0.58 (4C) (SiCH₃, J_{13-C,29-Si} = 29.3 Hz), 16.3 (2C) (SiCH₂CCN, J_{13-C,29-Si} = 30.7 Hz), 21.4 (2C) (SiCCH₂CN), 25.1 (2C) (NCCCH₂), 26.6 (4C) (NCCH₂C), 55.0 (4C) (NCH₂CC). 63.0 (2C) (SiCH₂CCN).

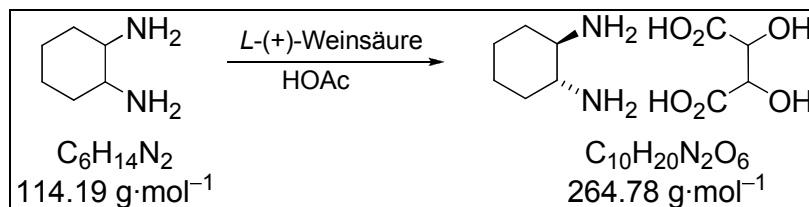
{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 7.69 (2Si) (SiCCCN).

GC/EI-MS t_R = 9.875 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 384 (1) (M⁺), 369 (2) [(M – Me)⁺], 286 (2) [(M – CH₂=NC₅H₁₀)⁺], 258 (2) [(M – CH₂CH₂CH₂NC₅H₁₀)⁺], 98 (52) [(CH₂=NC₅H₁₀)⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 62.4, H 11.5, N 7.28.
gemessen: C 62.4, H 11.6, N 7.30.

6.4.1.8 Synthese von (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-181]

6.4.1.8.1 Synthese von (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminmono-(+)-tartrat



Die Synthese von (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminmono-(+)-tartrat erfolgte in Anlehnung einer Versuchsvorschrift von *Jacobsen et al.*^[179]

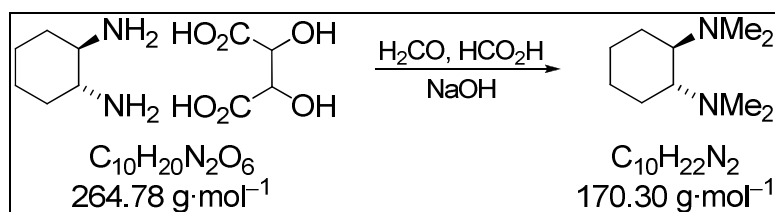
150 g (1.00 mol) *L*-(+)-Weinsäure wurden in 400 ml Wasser vollständig gelöst und 240 ml (1.97 mol) 1,2-Diaminocyclohexan (Isomerengemisch, ca. 60:40 = *trans*:*cis*) portionsweise zugegeben, wobei die Reaktionslösung die Temperatur von 70 °C nicht überschritt. Anschließend wurden 100 ml Essigsäure (1.75 mol) beigefügt, woraufhin sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach Abkühlen auf RT wurde weitere 2 h unter Kühlung im Eisbad gerührt, der Feststoff abfiltriert und mit 100 ml gekühltem Wasser und Methanol (5 x 100 ml) gewaschen. Nach Umkristallisation in Wasser konnte (*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diaminmono-(+)-tartrat als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 107.9 g (0.41 mol), eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

¹H-NMR (500.1 MHz, D₂O): δ = 1.25-1.29 [m, 2H; CHH_{ax}(CH₂)₂], 1.42-1.44 [m, 2H; CHH_{äq}(CH₂)₂], 1.69-1.77 (m, 2H; CHH_{ax}CHNH₂), 2.05-2.08 (m, 2H; CHH_{äq}CHNH₂), 3.24-3.30 (m, 2H; CHNH₂), 4.23 (s, 2H; CHOH).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, D₂O): δ = 22.8 (2C) [CH₂(CH₂)₂], 29.4 (2C) (CH₂CHNH₂), 52.2 (2C) (CHNH₂), 73.8 (2C) (CHOH), 178.5 (2C) (CO₂H).

6.4.1.8.2 Synthese von (1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**181**]



Die Synthese von (1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-**181**] erfolgte in Anlehnung einer Versuchsvorschrift von *Alexakis et al.*^[180]

48.0 g (182 mmol) (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminmono-(+)-tartrat wurden in 68 ml Ameisensäure suspendiert und portionsweise 88 ml Formaldehyd (40 %ige wässrige Lösung) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 6 h unter Rückfluss erhitzt und weitere 14 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 2M NaOH-Lösung bis auf pH-Wert 11 wurde die Lösung mit Diethylether (6 x 150 ml) extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Wasser (2 x 200 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt abschließend durch fraktionierende Destillation (32-35 °C, 3 · 10⁻³ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 26.7 g (157 mmol, 86.3 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.02-1.06 [m, 4H; CH₂(CH₂)₂], 1.65-1.67 [m, 2H; CH_{ax}(H)CHNMe₂], 1.75-1.78 [m, 2H; CH_{aq}(H)CHNMe₂], 2.21 [s, 12H, N(CH₃)₂], 2.28-2.33 (m, 2H; CHNMe₂).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 22.8 (2C) [CH₂(CH₂)₂], 25.5 (2C) (CH₂CHNMe₂), 40.0 (4C) [N(CH₃)₂], 63.7 (2C) (CHNMe₂).

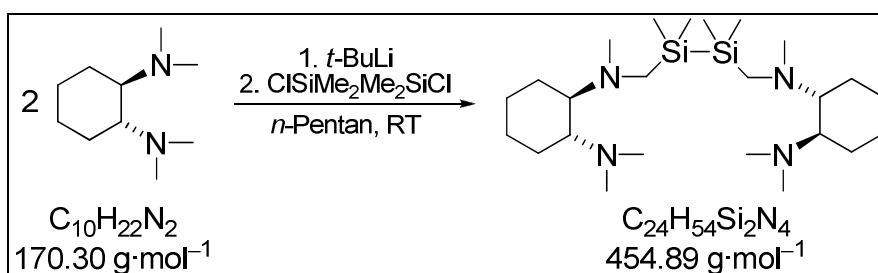
Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] nach einer Vorschrift von V. H. Gessner.^[172] Hierzu wurden zu einer Lösung von 80 mg (470 μmol) (*R,R*)-TMCDA [(*R,R*)-**181**] in CDCl₃ 80 mg (526 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**91**] gegeben.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 [br, 4H; CH₂(CH₂)₂], 1.68 [br, 2H; CH_{ax}(H)CHNMe₂], 1.87 [br, 2H; CH_{aq}(H)CHNMe₂], 2.31 [s, 12H; N(CH₃)₂], 2.58-2.59 (m, 2H; CHNMe₂), 4.85 (s, 1H; CHOH), 7.10-7.21 (m, 3H; CH-arom.), 7.41 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H; C_qCH-arom.), 8.30 (br, 2H; NH).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 23.6 (2C) [CH₂(CH₂)₂], 24.3 (2C) (CH₂CHNMe₂), 63.2 (2C) (CHNMe₂), 73.9 (4C) [N(CH₃)₂], 126.3 (2C) (C-*m*, C₆H₅CHOH), 126.6 (1C) (C-*p*, C₆H₅CHOH), 127.7 (2C) (C-*o*, C₆H₅CHOH), 142.2 (1C) (C-*i*, C₆H₅CHOH), 177.3 (1C) (COO).

Enantiomerenverhältnis: e.r. \geq 99:1

6.4.1.9 Synthese von Bis- $\{[(1R,2R)\text{-}N,N,N'\text{-trimethyl-}N'\text{-(dimethylsilyl)methyl}]cyclohexan\text{-}1,2\text{-diamin}\}$ [(*R,R,R,R*)-**180**]



Zu einer Lösung von 3.74 g (22.0 mmol) (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**181**] in 30 ml Pentan wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 19.4 ml (33.0 mmol, 1.5 eq) *t*-BuLi (1.7 M) in *n*-Pentan gegeben woraufhin sich die Lösung gelb färbte. Nach Auftauen auf RT wurde die Reaktionsmischung für 4.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.09 g (16.5 mmol) 1,2-Dichlortetramethyldisilan langsam hinzugegeben und die flüchtigen Bestandteile nach Auftauen auf RT unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde abschließend durch einen „Ether-trennungsgang“^[120] und nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 300 $^{\circ}\text{C}$; Druck: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 3.35 g (7.37 mmol, 67 %) eines zähflüssigen, gelben Öles.

¹H-NMR (500.1 MHz, Toluol-*d*⁸): δ = 0.259, 0.264 (s, je 6H; SiCH₃), 0.90-1.05 (m, 8H; CH₂CH₂CHN), 1.55-1.60 (m, 4H; CH₂CH₂CHN), 1.65-1.70 (m, 2H; CH₂CH₂CHN), 1.77-1.82 (m, 2H; CH₂CH₂CHN), 2.20-2.40 (AB-System, nicht aufgelöst, 4H; SiCH₂N), 2.22 [s, 12 H; N(CH₃)₂], 2.25-2.35 (m, 4H; CHN), 2.28 [s, 6H; SiCH₂N(CH₃)].

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, Toluol-*d*⁸): δ = -2.89 , -2.87 (je 2C) (SiCH₃), 24.8, 25.6 (je 2C) (CH₂CHN), 26.1, 26.3 (je 2C) (CH₂CH₂CHN), 40.5 (4C)

$[N(CH_3)_2]$, 44.6 (2C) $[SiCH_2N(CH_3)]$, 44.0 (2C) $(SiCH_2N)$, 64.6, 67.3 (je 2C) (CHN).

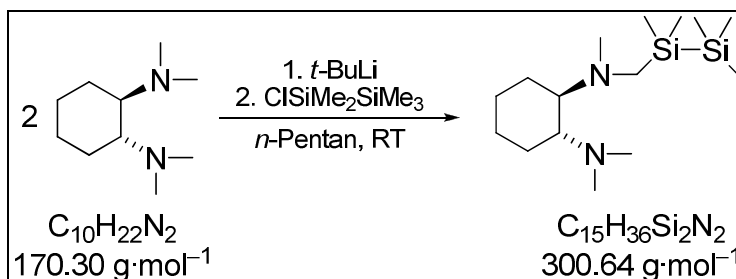
$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (99.4 MHz, Toluol- d^8): $\delta = -19.0$ (2 Si) (NSiSiN).

GC/EI-MS $t_R = 12.70$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 285 (34) $\{(M - [(C_6H_{10})(NMe_2)(NMeCH_2)]^+)\}$, 227 (4) ($\frac{1}{2} M^+$), 169 (12) $\{[(C_6H_{10})N=CH_2]^+\}$, 124 (41) $\{[(C_6H_{10})N=CH_2]^+\}$, 58 (100) $\{(Me_2N=CH_2)^+\}$.

Elementaranalyse berechnet: C 63.4, H 12.0, N 12.3.
gemessen: C 63.4, H 11.8, N 12.2.

Spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -6.9$ (c = 0.40 in Cyclohexan)

6.4.1.10 Synthese von (1*R*,2*R*)-*N,N,N'*-trimethyl-*N'*-[(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)methyl]cyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-186]



Zu einer Lösung von 2.83 g (16.6 mmol) (*R,R*)-TMEDA [(*R,R*)-**181**] in 20 ml Pentan, wurden bei -78 °C 12.7 ml (21.6 mmol, 1.3 eq.) *t*-BuLi (1.7 M) in *n*-Pentan gegeben woraufhin sich die Lösung gelb färbte. Nach Auftauen auf RT wurde die Reaktionsmischung für 4.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden bei -78 °C 3.60 g (21.6 mmol) Pentamethylchloridisilan langsam hinzuge tropft und die flüchtigen Bestandteile nach Auftauen auf RT unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde abschließend durch einen „Ethertrennungsgang“^[120] und nach trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 192 °C; Druck: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 3.75 g (12.5 mmol, 75 %) einer farblosen Flüssigkeit.

1H -NMR (500.1 MHz, Toluol- d^8): $\delta = 0.106$ [s, 9H; $Si(CH_3)_3$], 0.111, 0.112 (s, je 3H; $SiCH_3$), 0.90-1.00 (m, 4H; CH_2CH_2CHN), 1.50-1.60 (m, 2H; CH_2CH_2CHN),

1.64-1.68, 1.70-1.75 (m, je 1H; CH₂CH₂CHN), 2.02-2.08 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; SiCH₂N), 2.17 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.16-2.17, 2.19 (s, je 1H; CHN), 2.20 [s, 3H; SiCH₂N(CH₃)].

¹H/¹³C-NMR (125.8 MHz, Toluol-*d*⁸): $\delta = -3.32, -3.35$ (je 1C) [Si(CH₃)₂], -1.85 (3C) [Si(CH₃)₃], 2.87 (2C) (SiCH₃), $24.6, 25.3$ (je 1C) (CH₂CHN), $26.1, 26.2$ (je 1C) (CH₂CH₂CH), 40.4 (2C) [N(CH₃)₂], 44.1 (1C) [SiCH₂N(CH₃)], 43.5 (1C) (SiCH₂N), $64.5, 67.2$ (je 1C) (CHN).

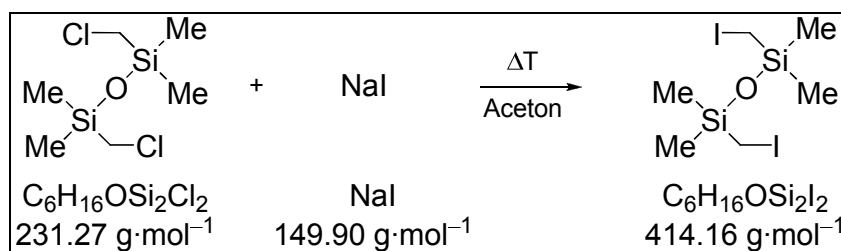
¹H/²⁹Si-NMR (99.4 MHz, Toluol-*d*⁸): $\delta = -19.25$ (1 Si), -19.5 (1Si).

GC/EI-MS $t_R = 7.79$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 300 (1) (M⁺), 227 (35) [(M – SiMe₃)⁺], 169 (100) [(C₆H₁₀)(NMe₂)(NMeCH₂)⁺], 126 (52) [(C₆H₁₀)NMe₂⁺], 124 (98) [(C₆H₁₀N=CH₂)⁺], 73 (68) [(SiMe₃)⁺], 58 (84) [(Me₂N=CH₂)⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 59.9, H 12.1, N 9.32.
gemessen: C 59.7, H 12.0, N 9.05.

Spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -20.7$ ($c = 0.38$ in Cyclohexan)

6.4.1.11 Synthese von 1,3-Bis(iodomethyl)tetramethyldisiloxan (190)



Zu 11.2 g (48.3 mmol) 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (**171**), gelöst in 100 ml Aceton wurden 14.5 g (96.6 mmol) Natriumiodid gegeben und die Reaktionsmischung für 15 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden die entstandenen Salze abfiltriert, 4 x mit je 60 ml *n*-Pentan gewaschen und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 85 °C, Druck: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 18.3 g (44.1 mmol, 91 %) einer schwach violetten Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 0.23$ (s, $^2J_{\text{H-H},29\text{-Si}} = 3.43$ Hz, 12H; SiCH_3), 2.1 (s, 4H; SiCH_2I).

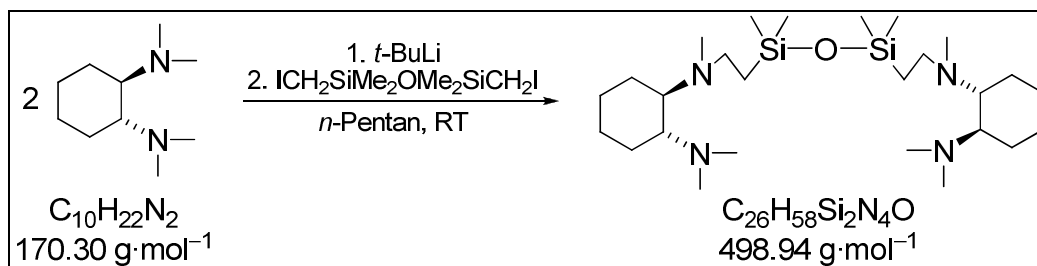
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = -11.8$ (2C) ($^1J_{13\text{-C},29\text{-Si}} = 30.0$ Hz, SiCH_2I), -0.4 (4C) ($^1J_{13\text{-C},29\text{-Si}} = 31.4$ Hz, SiCH_3).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 4.48$ (2Si) (SiCH_2I).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 5.81$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 414 (1) (M^+), 273 (100) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{I})^+$], 245 (58) [$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{I})\text{OSiH}_2\text{I}^+$].

Elementaranalyse berechnet: C 17.4, H 3.89.
gemessen: C 17.8, H 3.97.

6.4.1.12 Synthese von Bis- $\{[(1R,2R)\text{-}N,N,N\text{-trimethyl-}N\text{'-(dimethylsilyl)ethyl}]\text{cyclohexan-1,2-diamin}\}$ [(R,R,R,R)-189]



Zu einer Lösung von 3.41 g (20.0 mmol) (R,R)-TMEDA [(R,R)-**181**] in 30 ml n -Pentan wurden bei -78 °C 12.9 ml (22.0 mmol, 1.1 eq) $t\text{-BuLi}$ (1.7 M) gegeben woraufhin sich die Lösung gelb färbte. Nach Auftauen auf RT wurde die Reaktionsmischung für 4.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden bei -78 °C 4.15 g (10.0 mmol) Bis(dimethyldimethyl)disiloxan (**190**) langsam hinzugegossen und die Reaktionsmischung auf RT aufgetaut. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurden 0.5 ml dest. Wasser hinzugegeben, der Rückstand in einer Mischung aus n -Pentan und Diethylether aufgenommen und von den Salzen abgetrennt. Nach erneutem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das Rohprodukt abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 240 °C; Druck: $3\cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 960 mg (1.92 mmol, 19 %) eines zähflüssigen, gelben Öles.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.36$ [s, 12H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.10-1.20 (m, 6H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.16 (s, 4H; SiCH_2CN), 1.25-1.30 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.70-1.80 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.85-1.90 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.95-2.00 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 2.41 [s, 6H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.43 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.45-2.55, 2.55-2.65 (m, je 2H; CHN), 2.85-3.00 (m, 4H; SiCH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.95, 1.06$ (je 2C) (SiCH_3), 18.8 (2C) (SiCH_2CN), 25.2, 26.0 (je 2C) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 26.2, 26.9 (je 2C) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 35.7 (2C) [$\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$], 40.6 (4C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 49.7 (2C) (SiCH_2CN), 64.02, 64.38 (je 2C) (CHN).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.70$ (2 Si) (SiOSi).

GC/EI-MS $t_R = 12.64$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z [%]: 498 (2) (M^+), 314 (23) $\{(M - [(\text{C}_6\text{H}_{10})(\text{NMe}_2)(\text{NMeCH}_2\text{CH}_3)]^+)$, 124 (47) $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}=\text{CH}_2)^+]$, 58 (72) $[(\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2)^+]$.

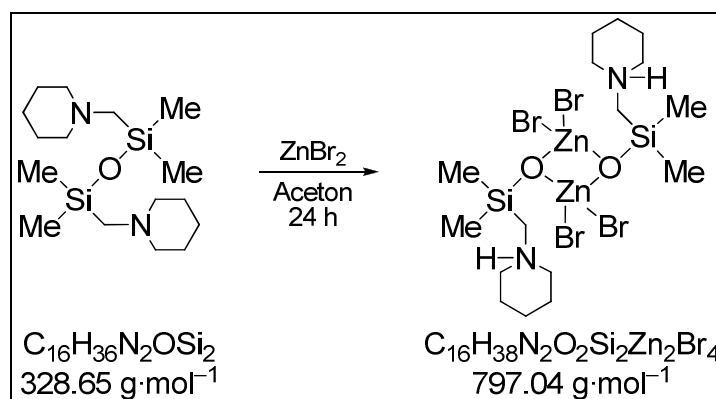
Elementaranalyse berechnet: C 62.6, H 11.7, N 11.2.
gemessen: C 62.3, H 11.6, N 11.6.

Spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -14.74$ ($c = 0.24$ in Cyclohexan)

6.4.2 Synthese von Hydrolysestabilen, Zwitterionischen Metalla-silanolaten

Alle folgenden Kristallisationen wurden ohne vorgetrocknete Lösungsmittel und ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

6.4.2.1 Reaktion von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (162) mit Zink(II)bromid



Zu einer Lösung von 788 mg (3.50 mmol) Zink(II)bromid in 6 ml Aceton wurden bei RT 575 mg (0.5 eq, 1.75 mmol) 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (**162**) gegeben und die Mischung für 24 h zur langsamen Kristallisation ruhen gelassen. Anschließend wurde das überschüssige Lösungsmittel abdekandiert und der kristalline Rückstand gründlich mit kaltem Acetonitril gewaschen. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.3.3.

Ausbeute: 1.11 g (1.37 mmol, 80 %) eines farblosen, einkristallinen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 264 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0.12$ (s, 12H; SiCH_3), 1.30-1.40 (m, 4H; NCCCCH_2), 1.45-1.55 (m, 6H; NCCH_2C), 1.55-1.65 (m, 2H; NCCH_2C), 1.90-2.05 (br, 4H; SiCH_2N), 2.40-2.50 (br, 8H; NCH_2CC).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0.7$ (4C) (SiCH_3), 22.8 (2C) (NCCCCH_2), 25.1 (4C) (NCCH_2C), 50.9 (2C) (SiCH_2N), 57.4 (4C) (NCH_2CC).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 4.7$ (2Si) (SiCH_2N).

Elementaranalyse berechnet: C 24.2, H 4.56, N 3.52.
gemessen: C 24.3, H 4.53, N 3.48.

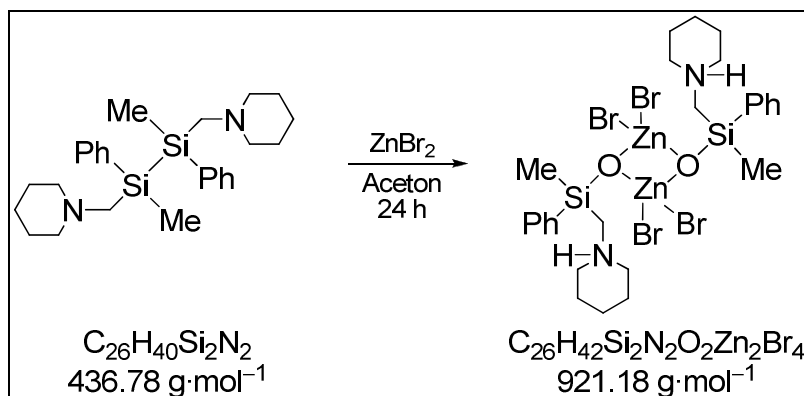
DSX 400 Festkörper-NMR

¹³C-NMR (VACP/MAS, $\nu_{\text{rot}} = 7000$ Hz): $\delta = 2.32$ (2C) (SiCH₃), 4.92 (2C) (SiCH₃), 22.1 (2C) (NCCCH₂), 24.0 (2C) (NCCH₂C), 24.7 (2C) (NCCH₂C), 52.4 (2C) (SiCH₂N), 54.6 (2C) (NCH₂CC), 59.9 (2C) (NCH₂CC).

²⁹Si-NMR (VACP/MAS, $\nu_{\text{rot}} = 7000$ Hz): $\delta = 3.68$ (2Si) (SiCH₂N).

¹⁵N-NMR (VACP/MAS, $\nu_{\text{rot}} = 6500$ Hz): $\delta = -321.9$ (2N) (SiCH₂N).

6.4.2.2 Reaktion von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (**28**) mit Zink(II)bromid



Zu einer Lösung von 103 mg (458 μmol) Zink(II)bromid in 6 ml Aceton wurden bei RT 100 mg (0.5 eq, 229 μmol) 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (**28**) gegeben und die Mischung für 24 h zur langsamen Kristallisation ruhen gelassen. Anschließend wurde das überschüssige Lösungsmittel abdekantiert und der kristalline Rückstand gründlich mit kaltem Acetonitril gewaschen. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.3.3.

Ausbeute: 158 mg (171 μmol , 75 %) eines farblosen, einkristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet: C 33.9, H 4.60, N 3.04.
gemessen: C 34.2, H 4.53, N 3.21.

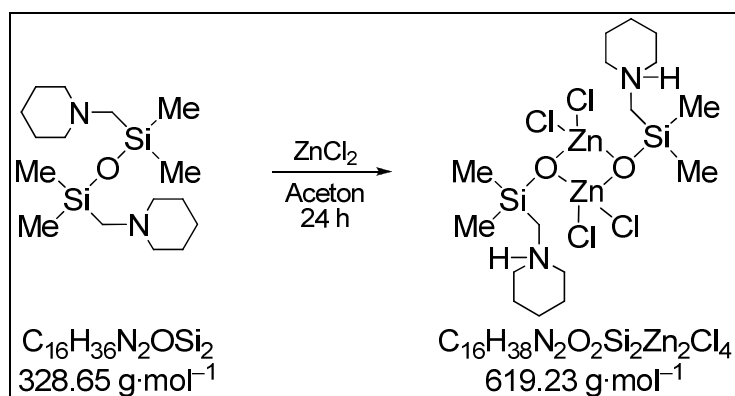
DSX 400 Festkörper-NMR

^{13}C -NMR (VACP/MAS, $\nu_{\text{rot}} = 7000$ Hz): $\delta = 22.5$ (2C) (NCCCH₂), 23.1, 24.8 (je 2C) (NCCH₂C), 50.5 (2C) (SiCH₂N), 56.1, 58.3 (je 2C) (NCH₂CC), 128.6, 129.5, 131.3, 135.1, 135.8, 137.4, 139.1 (12 C) (alle aromat. C).

^{29}Si -NMR (VACP/MAS, $\nu_{\text{rot}} = 7000$ Hz): $\delta = -21.56$ (1Si) (SiCH₂N).

^{15}N -NMR (VACP/MAS, $\nu_{\text{rot}} = 6500$ Hz): $\delta = -323.12$ (1N) (SiCH₂N).

6.4.2.4 Reaktion von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (162) mit Zink(II)chlorid



Die Synthese erfolgte analog zu der von 1,2-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (162) mit Zink(II)bromid. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.3.4.1.

Ausbeute: 484 mg (0.78 mmol, 87 %) eines farblosen, einkristallinen Feststoffes.

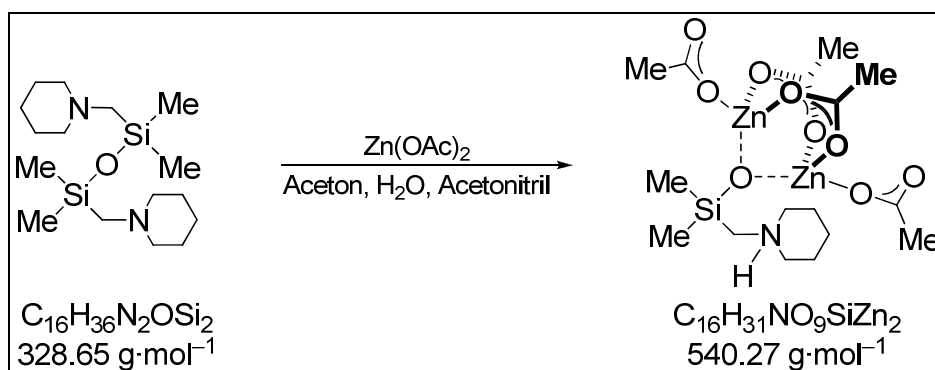
^1H -NMR (500.1 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0.14$ (s, 12H; SiCH₃), 1.30-1.40 (m, 4H; NCCCH₂), 1.50-1.60, 1.60-1.70 (m, je 4H; NCCH₂C), 1.90-2.10 (br, 4H; SiCH₂N), 2.10-2.20, 2.80-3.00 (br, je 4H; NCH₂CC).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0.7$ (4C) (SiCH₃), 23.7 (2C) (NCCCH₂), 25.0 (4C) (NCCH₂C), 50.7 (2C) (SiCH₂N), 57.3, 58.3 (je 2C) (NCH₂CC).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (99.4 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 4.87$ (2Si) (SiCH₂N).

Elementaranalyse berechnet: C 31.0, H 6.19, N 4.52.
gemessen: C 31.3, H 6.3, N 4.5.

6.4.2.5 Reaktion von 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (**162**) mit Zink(II)acetatdihydrat



Zu 801 mg (3.65 mmol) Zink(II)acetatdihydrat, gelöst in einer Mischung aus 6 ml Aceton, 20 ml H_2O und 8 ml Acetonitril, wurden bei RT 300 mg (0.25 eq, 0.91 mmol) 1,3-Bis(piperidinomethyl)tetramethyldisiloxan (**162**) gegeben und die Mischung für 96 h zur langsamen Kristallisation ruhen gelassen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde daraufhin wieder in 25 ml Acetonitril vollständig aufgelöst und zur erneuten Kristallisation für 72 h ruhen gelassen. Abschließend wurde der erhaltene, kristalline Rückstand mehrmals mit wenig, kaltem Isopropanol gewaschen und getrocknet. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.3.4.1.

Ausbeute: 408 mg (0.58 mmol, 83 %) eines farblosen, einkristallinen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 176 °C

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): δ = 0.13 (s, 6H; $SiCH_3$), 1.35-1.45, 1.65-1.75 (br, je 1H; $NCCCCH_2$), 1.75-1.85 (m, 4H; $NCCH_2C$), 1.95 (s, 12H; H_3CCO_2), 2.41 (br, 2H; $SiCH_2N$), 2.65-2.90, 3.45-3.70 (br, je 2H; NCH_2CC).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): δ = 1.8 (2C) ($SiCH_3$), 22.0 (1C) ($NCCCCH_2$), 22.9 (4C) (H_3CCO_2), 24.3 (2C) ($NCCH_2C$), 50.6 (1C) ($SiCH_2N$), 58.6 (2C) (NCH_2CC), 181.2 (4C) (H_3CCO_2).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (99.4 MHz, CD_3CN): δ = 6.34 (2Si) ($SiCH_2N$).

Elementaranalyse berechnet: C 35.6, H 5.78, N 2.59.
gemessen: C 35.5, H 5.77, N 2.62.

DSX 400 Festkörper-NMR

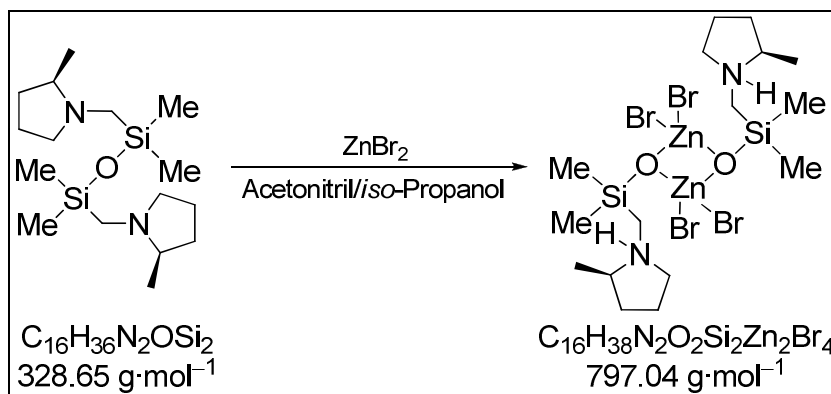
Anmerkung: In der asymmetrischen Einheit des Kristalles befinden sich zwei Moleküle; dies spiegelt sich durch gedoppelte Signale im Festkörper-NMR wieder.

¹³C-NMR (VACP/MAS, $\nu_{\text{rot}} = 7000$ Hz): $\delta = 0.86$ (1C), 2.45 (2C), 3.71 (1C) (alle SiCH₃), 21.8 (8C) (br, H₃CCO₂), 22.7, 22.8 (je 1C) (NCCCH₂), 23.8, 24.5, 24.8, 25.2 (je 1C) (NCCH₂C), 49.0 (2C) (SiCH₂N), 56.7, 57.3, 58.1, 58.6 (je 1C) (NCH₂CC), 179.9 (2C) (H₃CCO₂), 180.2, 180.7, 180.9, 181.1 (je 1C) (H₃CCO₂), 181.4 (2C) (H₃CCO₂).

²⁹Si-NMR (VACP/MAS, $\nu_{\text{rot}} = 7000$ Hz): $\delta = 6.61, 6.89$ (je 1Si) (SiCH₂N).

¹⁵N-NMR (VACP/MAS, $\nu_{\text{rot}} = 6500$ Hz): $\delta = -329.7, -329.2$ (je 1N) (SiCH₂N).

6.4.2.6 Reaktion von 1,3-Bis[(2*R*)-methyl(pyrrolidinomethyl)]tetramethyldisiloxan [(*R,R*)-176] mit Zink(II)bromid



Zu 40 mg (0.12 mmol) 1,3-Bis[(2*R*)-methyl(pyrrolidinomethyl)]tetramethyldisiloxan [(*R,R*)-176], gelöst in einer Mischung aus 10 ml Acetonitril und 5 ml *iso*-Propanol, wurden bei RT 54.8 mg (0.24 mmol, 2 eq) Zink(II)bromid, gelöst in 3 ml Aceton, gegeben und die Mischung für 2 Tage zur langsamen Kristallisation ruhen gelassen. Anschließend wurde der verbliebene Rückstand aus *i*-PrOH umkristallisiert, das überschüssige Lösungsmittel abdekantiert und der kristalline Rückstand gründlich mit Diethylether gewaschen. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.3.4.2.

Ausbeute: 64.0 mg (0.08 mmol, 66 %) eines kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, DMSO- d^6): δ = 0.14 (s 12H; SiCH₃), 1.07 [d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, 3H; NCH(CH₃)CC], 1.21 [d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, 3H; NCH(CH₃)CC], 1.25-1.55 (m, 4H; CH₂), 1.65-1.75 (m, 2H; CH₂), 1.75-1.90 (m, 4H; CH₂), 2.00-2.15 (m, 2H; CH₂), 2.25-2.40, 2.85-3.00 (m, je 2H; SiCH₂N), 3.10-3.20 (m, 2H; NCH(CH₃)CC).

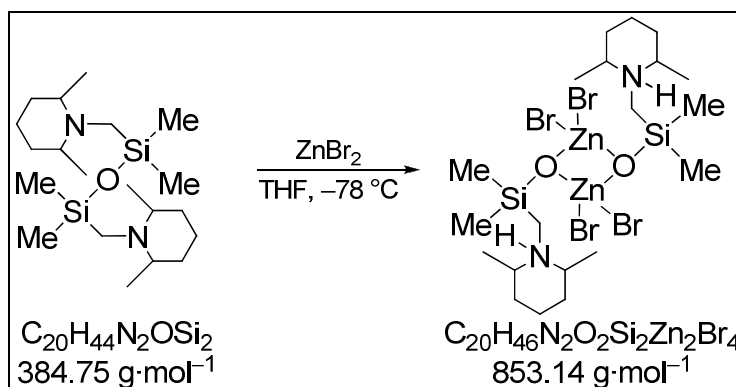
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO- d^6): δ = 0.61 (4C) (SiCH₃), 20.9 (2C) [NCH(CH₃)CC], 21.3 (2C) (NCH₂CH₂C), 30.7, 31.5 (je 1C) (NCH₂CH₂CH₂), 44.2, 44.4 (je 1C) (SiCH₂N), 55.7, 56.1 (je 1C) (NCH₂CC), 64.3, 64.5 (je 1C) (NCHCC).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, DMSO- d^6): δ = 5.20 (2Si) (SiCH₂N).

Elementaranalyse berechnet: C 24.1, H 4.81, N 3.51.

gemessen: C 24.5, H 4.87, N 3.62.

6.4.2.7 Reaktion von 1,3-Bis[*cis*-2,6-dimethyl(piperidinomethyl)]-tetramethyldisiloxan (**177**) mit Zink(II)bromid



Zu 46.8 mg (0.21 mmol) Zink(II)bromid, gelöst in 15 ml THF, wurden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 40 mg (0.10 mmol, 0.5 eq) 1,3-Bis[*cis*-2,6-dimethyl(piperidinomethyl)]tetramethyldisiloxan (**177**), gelöst in 2 ml THF gegeben und die Mischung bei dieser Temperatur zur langsamen Kristallisation ruhen gelassen. Nach drei Wochen Lagerung wurde der so erhaltene kristalline Rückstand vom Lösungsmittel abdekantiert und gründlich mit kaltem Acetonitril gewaschen. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.3.4.2.

Ausbeute: 60.5 mg (0.07 mmol, 76 %) eines kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 0.14, 0.19$ (br, je 6H; SiCH_3), $0.75\text{-}1.10$ (br, 6H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.25 [br, 12 H; $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CC}$], $1.40\text{-}1.65$ (br, 6H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 2.08 (s, 4H; SiCH_2N), $2.50\text{-}2.60, 3.10\text{-}3.20$ (br, je 1H; $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CC}$).

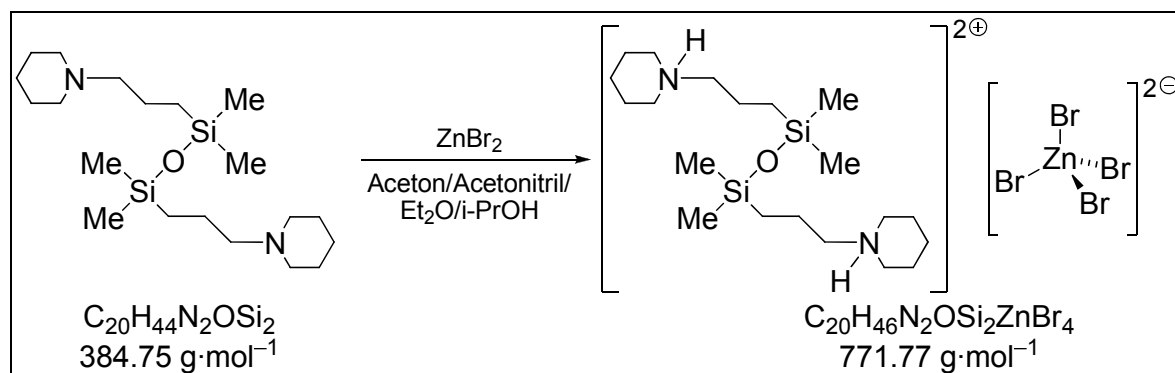
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 1.70$ (4C) (SiCH_3), $18.9, 22.1$ (je 2C) [$\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CC}$], 22.0 (2C) ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 34.3 (4C) (NCHCH_2C), 43.2 (2C) (SiCH_2N), $59.9, 60.3$ (je 2C) (NCHCC).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 5.21$ (2Si) (SiCH_2N).

Elementaranalyse berechnet: C 28.2, H 5.43, N 3.28.

gemessen: C 28.4, H 5.57, N 3.32.

6.4.2.8 Reaktion von 1,3-Bis(piperidinopropyl)tetramethyldisiloxan (188) mit Zink(II)bromid



Zu 117 mg ZnBr_2 (52.0 mmol) in 5 ml Aceton wurden 100 mg (25.9 mmol) 1,3-Bis(piperidinopropyl)tetramethyldisiloxan (**188**) gegeben und die Mischung anschließend bei RT ruhen gelassen. Anschließend wurde das pulvrige Rohprodukt in einer Mischung aus Aceton, Acetonitril, Et_2O und $i\text{-PrOH}$ (ca. 80 ml) wieder gelöst und erneut zu langsamen Kristallisation ruhen gelassen. Nach ca. 96 h konnte erfolgreich ein kristalliner Feststoff isoliert werden. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.3.4.3.

Ausbeute: nicht bestimmt

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 0.04$ (s, 12H; SiCH_3), 0.42-0.45 (m, 4H; SiCH_2CCN), 1.40-1.45 (m, 4H; NCCCH_2), 1.45-1.55 (m, 4H; SiCCH_2CN), 1.55-1.65 (m, 8H; NCCH_2C), 2.55-2.65 (br, 4H; SiCCCH_2N), 2.70-2.75 (m, 8H; NCH_2CC).

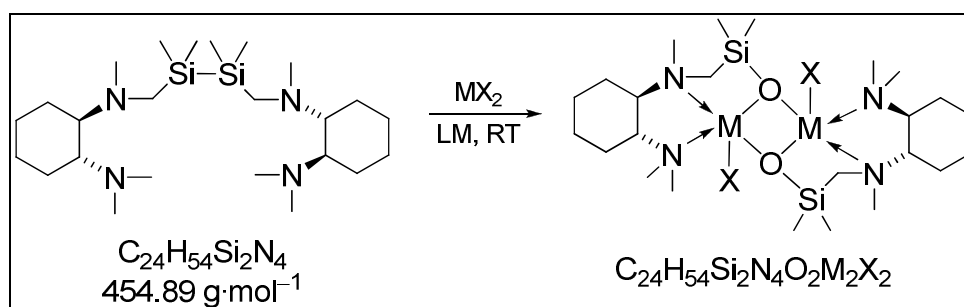
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.6 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 0.46$ (4C) (SiCH_3), 15.1 (2C) (SiCH_2CCN), 18.5 (2C) (SiCCH_2CN), 22.7 (2C) (NCCCH_2), 24.0 (br, 4C) (NCCH_2C), 53.1 (4C) (NCH_2CC). 60.2 (2C) (SiCCCH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 8.10$ (2Si) (SiCCCN).

6.4.3 Synthese von Hydrolysestabilen, TMCD A-basierten Metallasilanolaten

6.4.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Kristallisation von Bis- $\{[(1R,2R)\text{-}N,N,N'\text{-trimethyl-}N'\text{-(dimethylsilyl)methyl}] \text{cyclohexan-1,2-diamin}\} [(R,R,R,R)\text{-180}]$ mit Metall(II)salzen

Die folgenden Kristallisationen wurden ohne vorgetrocknete Lösungsmittel und ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalysen findet sich in Kap. 4.3.4.3.

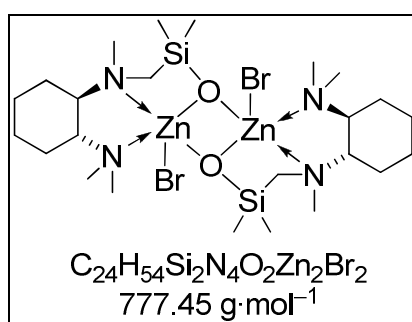


100 mg (220 μmol) des Disilans (R,R,R,R)-**180** wurden bei RT jeweils zu zwei Äquivalenten (220 μmol) des entsprechenden Metallsalzes, gelöst im jeweiligen Lösungsmittel (-gemisch) $[\text{V}(\text{LM})]$, gegeben. Anschließend wurden die Ansätze zum langsamen Verdampfen des Lösungsmittels für 24 h gelagert. Tab. 6.4 enthält die genauen Angaben an verwendeten Verbindungen und Volumina der Lösungsmittel aller Umsetzungen.

Tab. 6.4 Eingesetzte Mengen und exakte Reaktionsbedingungen bei der Kristallisation der (Lithiomethyl)silane.

MX_2	$M(MX_2)$ [$g \cdot mol^{-1}$]	$m(MX_2)$ [mg]	$M(\text{Produkt})$ [$g \cdot mol^{-1}$]	LM	$V(\text{LM})$ [ml]	Produkt: (R,R,R,R)-
ZnBr ₂	225.19	49.5	777.46	Acetonitril/Aceton	3/5	-182
CoCl ₂	273.93	60.2	675.66	Acetonitril	8	-183
MnCl ₂	125.84	27.7	667.67	Aceton	10	-184
MnBr ₂	214.75	47.2	756.57	Acetonitril/Aceton	3/5	-185

Analytische-Studien an (R,R,R,R)-182



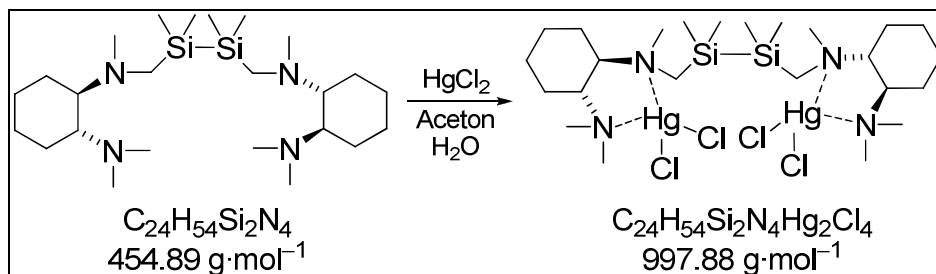
¹H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*⁶): $\delta = 0.48$ (s, 6H; SiCH₃), 0.58 (s, 6H; SiCH₃), 1.30-1.50 (m, 8H; CH₂CH₂CHN), 1.80-2.00 (m, 4H; CH₂CH₂CHN), 2.10-2.20 (m, 2H; CH₂CH₂CHN), 2.25-2.40 (m, 2H; SiCH₂N), 2.50-2.80 (m, 4H; CHN), 2.69 [s, 12 H; N(CH₃)₂], 2.77 [s, 6H; N(CH₂)CH₃], 2.85-3.00 (m, 4H; SiCH₂N & CH₂CH₂CHN).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*⁶): $\delta = -2.20, -0.99$ (je 2C) (SiCH₃), 21.7 (2C) (CH₂), 22.4 (2C) (CH₂), 24.15, 24.33 (je 1C) (CH₂), 24.3 (2C) (CH₂), 40.8 (4C) [N(CH₃)₂], 41.2 (2C) [N(CH₂)CH₃], 47.4 (2C) (SiCH₂N), 63.60, 63.62 (je 1C) (CHN), 67.49, 67.55 (je 1C) (CHN).

{¹H}²⁹Si-NMR (99.4 MHz, DMSO-*d*⁶): $\delta = -2.22$ (2 Si) (NSiSN).

Elementaranalyse berechnet: C 37.1, H 7.00, N 7.21.
gemessen: C 37.3, H 7.05, N 7.32.

6.4.3.2 Kristallisation von Bis- $\{[(1R,2R)\text{-}N,N,N\text{-trimethyl-}N\text{-}(\text{dimethylsilyl})\text{methyl}]\text{cyclohexan-1,2-diamin}\}$ $[(R,R,R,R)\text{-}180]$ mit HgCl_2



Die Kristallisation wurde ohne vorgetrocknete Lösungsmittel und ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Beschreibung der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kap. 4.3.4.3.

50 mg (110 μmol) des Disilans $(R,R,R,R)\text{-}180$ wurden bei RT zu 59.7 mg (220 μmol) Quecksilber(II)chlorid, gelöst in 5 ml Aceton, gegeben. Anschließend wurde der Ansatz zum langsamen Verdampfen des Lösungsmittels für 24 h gelagert und abschließend das kristalline Rohprodukt mit kaltem *i*-PrOH gewaschen.

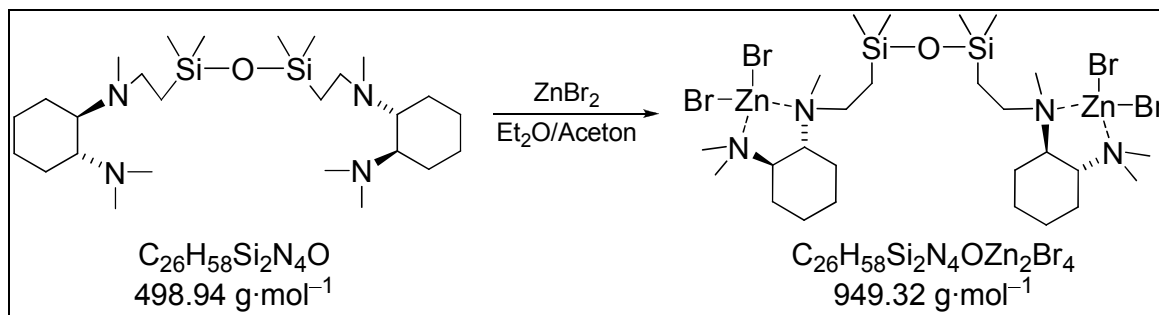
Ausbeute: 88.9 mg (89.1 μmol , 81 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.22, 0.42$ (s, je 6H; SiCH_3), 0.90-1.10 (m, 8H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.75-1.85 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.90-2.00 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 2.10-2.20 (m, 2H; CHN), 2.32, 2.34 [s, je 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.53 (s, 6H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$), 2.70-2.80 (m, 1H; CHN), 2.35-2.45, 2.90-3.00 (m, je 1H; SiCH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.89, -2.31$ (je 2C) (SiCH_3), 24.2, 22.4 (je 2C) (CH_2CHN), 24.8 (4C) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 40.1, 40.3 (je 2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 46.6 (2C) [$\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$], 47.7 (2C) (SiCH_2N), 63.4, 67.0 (je 2C) (CHN).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -19.9$ (2 Si) (NSiSN).

6.4.3.3 Kristallisation von Bis- $\{[(1R,2R)\text{-}N,N,N'\text{-trimethyl-}N'\text{-}(\text{dimethylsilyl})\text{ethyl}]\text{cyclohexan-1,2-diamin}\} [(R,R,R,R)\text{-}189]$ mit Zink(II)bromid



Zu 45.1 mg (0.20 mmol) Zink(II)bromid, gelöst in 7 ml Aceton, wurden bei RT 50.0 mg (0.10 mmol) $(R,R,R,R)\text{-}189$ gegeben, und die Reaktionsmischung für 24 h zur langsamen Kristallisation ruhen gelassen. Der verbliebene Rückstand wurde anschließend erneut in wenig Aceton aufgenommen und mit ca. 5 ml Et_2O bis zur einsetzenden Trübung versetzt. Nach weiteren 4 h konnte ein für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 86.2 mg (90.8 μmol , 91 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 0.129, 0.130$ [s, je 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.95-1.05 (m, 2H; SiCH_2CN), 1.15- 1.25 (m, 6H; SiCH_2CN & $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.30-1.40 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.70-1.80 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 1.95-2.05 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 2.35 [s, 6H; $\text{SiCCN}(\text{CH}_3)$], 2.38, 2.55 (s, je 6 H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.75-2.85 (m, 6H; SiCH_2CN & CHN), 2.90-3.00 (m, 2H; SiCH_2CN).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 0.87, 1.00$ (je 2C) (SiCH_3), 18.0 (2C) (SiCH_2CN), 23.5, 23.8 (je 2C) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 24.992, 24.999 (je 2C) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$), 37.1 (2C) [$\text{SiCCN}(\text{CH}_3)$], 42.5, 47.8 (je 2C) (NCH_3), 54.3 (2C) (SiCCH_2N), 65.16, 65.53 (je 2C) (CHN).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.22$ (2 Si) (SiOSi).

Elementaranalyse berechnet: C 32.90, H 6.16, N 5.90.
gemessen: C 33.26, H 6.38, N 5.42.

Anmerkung: Die Synthese unter Verwendung von einem Äquivalent Zink(II)bromid resultiert im selben Produkt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101. Auflage, Walter de Gruyter: Berlin, **1995**.
- [2] Für einen guten Übersichtsartikel aus den Anfangstagen der Silikon-Forschung, siehe: C. A. Burkhard, E. G. Rochow, H. S. Booth, and J. Hartt, *Chem. Rev.*, **1947**, *41*, 97–149.
- [3] a) J. Ackermann, V. Damrath, *Chemie in unserer Zeit* **1989**, *23*, 86–99; b) R. Schliebs, J. Ackermann, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, *21*, 121–127.
- [4] a) Wacker Chemie AG: <http://www.wacker.com/cms/de/products-markets/products-markets.jsp>; b) Dow Corning: <http://www.dowcorning.de/applications/search/products/default.aspx?WT.svl=1&bhcp=1>.
- [5] K. Breuer, J. H. Teles, D. Demuth, H. Hibst, A. Schäfer, S. Brode, H. Domgörgen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1497–1502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1401–1405.
- [6] K. Su, T. D. Tilley, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3459–3468.
- [7] In der vorliegenden Arbeit wird überwiegend die Bezeichnung „Lithiosilan“ für diese Klasse von Verbindungen genutzt, obgleich auch „Silyllithium“ korrekt ist; letztere Bezeichnung wird an einigen Stellen ohne besondere Unterscheidungsgründe verwendet.
- [8] C. Däschlein, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2007**.
- [9] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 272–295.
- [10] In vorliegenden Arbeit wird generell bei enantiomerenreinen Verbindungen von Enantiomerenverhältnissen von $\geq 99:1$ gesprochen.
- [11] Ausgewählte Arbeiten: a) H. Teramae, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 127–132; b) M. C. Piqueras, R. Crespo, J. Michl, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4661–4668; c) H. Reinke, C. Krempner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 134–137; d) T. Sanji, A. Yoshiwara, H. Sakurai, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **2003**, 1506–1507; e) H. Mallesha, H. Tsuji, K. Tamao, *Organometallics* **2004**, *23*, 1639–1642; f) C. Krempner, M. Köckerling, C. Mamat, *Chem. Commun.* **2006**, 720–722; g) U. Jäger-Fiedler, M. Köckerling, R. Ludwig, A. Wulf, C. Krempner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6907–6911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6755–6759.
- [12] a) G. Wittig, U. Pockels, H. Droge, *Chem. Ber.* **1938**, *71*, 1903–1912; b) H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 109–112.
- [13] a) S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708–9710; b) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *12*, 1457–1459; *Angew.*

- Chem. Int. Ed. Eng.* **1990**, *29*, 1422–1423; c) E.-U. Würthwein, K. Behrens, D. Hoppe, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3459–3463; d) M. J. McGrath, J. L. Bilke, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2006**, 2607–2609; e) K. B. Wieberg, W. F. Bailey, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9365–9368.
- [14] Wichtige Ergebnisse hierzu sind in folgendem Review zu finden: G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1–21.
- [15] R. Tacke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3197–3200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3015–3018.
- [16] E. Epstein, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1999**, *50*, 641–665.
- [17] Eine Zusammenfassung zu diesem Thema findet sich im folgenden Minireview sowie den darin zitierten Literaturstellen: M. Sumper, E. Brunner, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 1187–1196.
- [18] K Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1–58.
- [19] a) P. D. Lickess, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75–124; b) A. Sekiguchi, V. Y. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 7968–7969; c) H.-W. Lerner, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 781–798.
- [20] Für ein ausgewähltes Beispiel zu dieser Methode der Synthese von Lithiosilanen, siehe: a) H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 443–451; für weitere ausgewählte Beispiele zur Verwendung dieser Methode bei den höheren Homologen, siehe: b) T. I. Kückmann, F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1989–2003; c) H.-W. Lerner, I. Sängler, F. Schödel, A. Lorbach, M. Bolte, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2008**, 787–792; d) H.-W. Lerner, F. Schödel, I. Sängler, M. Wagner, M. Bolte, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 277–280.
- [21] N. A. Rahman, I. Fleming, A. B. Zwicky, *J. Chem. Res., Synop.* **1992**, *9*, 292.
- [22] C. Strohmann, O. Ulbrich, D. Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *4*, 1013–1018.
- [23] H. Gilman, D. J. Peterson, D. Wittenberg, *Chem. Ind.* **1958**, 1479–1480.
- [24] A. G. Brook, H. G. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 278–279.
- [25] H. G. Gilman, T. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4031–4033.
- [26] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063–3064.
- [27] Weitere Synthesebeispiele zur Darstellung von Lithiosilanen unter Verwendung von Organolithiumverbindungen finden sich unter anderem bei: a) H. Gilman, R. L. Harrell, Jr., *Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 67–76; b) Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, K. Klinkhammer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1265–1269; c) C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *2*, 221–226.
- [28] D. Wittenberg, M. V. George, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4812–4815.
- [29] L. H. Sommer, R. J. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1619–1620.

- [30] C. Strohmann, J. Hörnig, D. Auer *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 766–767.
- [31] C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, *J. Chem. Soc.* **1967**, 2188–2191, und darin zitierte Literatur.
- [32] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev, S. P. Korneva, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 353–357.
- [33] W. H. Ilsley, M. J. Albright, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3577–3585.
- [34] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, 14, 2630–2632.
- [35] M. Nanjo, A. Sekiguchi, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 741–747.
- [36] Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3106–3109.
- [37] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 74–76; *Abgew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 113–115.
- [38] B. H. Lipshutz, D. C. Reuter, E. L. Ellsworth, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4975–4977.
- [39] A. Kawachi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 945–955.
- [40] E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 5, 176–177.
- [41] E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 107, 886–888.
- [42] M. Porchia, N. Braines, U. Casellato, F. Ossola, G. Rossetta, P. Zanella, R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 4, 677–681.
- [43] H. Tsuji, A. Toshimitsu, K. Tamao, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37, 1369–1374.
- [44] D. Auer, *Dissertationsarbeit*, Universität Würzburg **2004**.
- [45] J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann, “*Synthesis of Silyllithium Reagents Starting from Tetraorganosilanes*“, in *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials*; N. Auner, J. Weis (Hrsg.); WileyVCH: Weinheim, **2003**, S. 150–153.
- [46] C. Strohmann, D. Schilbach, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7968–7969.
- [47] C. Strohmann, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4864–4866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4780–4782.
- [48] T. Iwamoto, J. Okita, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11604–11605.
- [49] R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau, “*Stereochemistry at Silicon*“, in *Topics in Stereochemistry*; E. L. Eliel, S. H. Wilen, N. L. Allinger (Hrsg.); Wiley: Chichester **1984**; Vol. 15, S. 43–198.
- [50] M. Oestreich, G. Auer, M. Keller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1, 184–195.
- [51] E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 133, 159–168.

- [52] M. Omote, T. Tokita, Y. Shimizu, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 20–25.
- [53] L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3271–3276.
- [54] L. H. Sommer, C. L. Frye, M. C. Musolf, G. A. Parker, P. G. Rodewald, K. W. Michael, Y. Okaya, R. Pepinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2210–2212.
- [55] L. H. Sommer, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 176.
- [56] L. H. Sommer, P. G. Rodewald, G. A. Parker, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 3, 821–824.
- [57] C. Strohmann, C. Däschlein, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 704–705.
- [58] M. Nanjo, M. Maehara, Y. Ushida, Y. Awamura, K. Mochida, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8945–8947.
- [59] I. Fleming, R. S. Robert, S. C. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1209–1214.
- [60] H. Oh, M. Omote, K. Suzuki, I. Imae, Y. Kawakami, *Polymer Preprints* **2001**, 42, 194–195.
- [61] J. Hörnig, *Dissertationsarbeit*, Universität Würzburg **2004**.
- [62] C. Strohmann, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1029–1032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1011–1014.
- [63] Für einige Beispiele, siehe: a) B. H. Lipshutz, N. Tanaka, B. R. Taft, C.-T. Lee, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1963–1966; b) B. Zhu, J. S. Panek, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1701–1714.
- [64] S. Rendler, M. Oestreich, C. P. Butts, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 502–503.
- [65] P. J. Stang, A. E. Learned, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1779–1781
- [66] Für ein Beispiel, siehe: G. T. Notte, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6676–6677.
- [67] S. Shirakawa, P. J. Lombardi, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9974–9975.
- [68] S. Shirakawa, R. Berger, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2858–2859.
- [69] a) S. E. Denmark, T. Wynn, G. L. Beutner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13405–13407; b) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7800–7801.
- [70] S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7793–7797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7620–7624.
- [71] Für ein Beispiel, siehe: M. Trzoss, J. Shao, S. Bienz, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 1501–1505.
- [72] M. Oestreich, U. K. Schmid, G. Auer, M. Keller, *Synthesis* **2003**, 17, 2725–2739

- [73] a) C. Sylдатk, A. Stoffregen, A. Brans, K. Fritsche, H. Andree, F. Wagner, H. Hengelsberg, A. Tafel, F. Wuttke, H. Zilch, R. Tacke, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1988**, 542, 330–338; b) P. Huber, S. Bratovanov, S. Bienz, C. Sylдатk, M. Pietzsch, *Tetrahedron Asymmetry* **1996**, 7, 69–78.
- [74] D. R. Schmidt, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1190–1191.
- [75] Für einige der wenigen Beispiele, siehe: a) V. H. Gessner, C. Stohmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14412–14413; b) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8429–8432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8281–8283; c) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4650–4653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4566–4569.
- [76] a) S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 721–737; b) M. R. Eden, N. S. Simpkins, D. N. A. Fox, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8697–8700; c) E. Vedejs, J. T. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6941–6942.
- [77] a) C. M. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2206–2225; b) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 356–363.
- [78] Für einige Beispiele, siehe: a) T. H. Chan, P. Pellon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8737–8738; b) T. H. Chan, S. Lamonthe, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1847–1850; c) T. H. Chan, K. T. Nwe, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6107–9111.
- [79] Für einige Beispiele, siehe: a) C. Strohmann, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, 21, 3079–3081; b) C. Strohmann, D. H. M. Buchhold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3453–3463; c) C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, F. Villafane, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 149–158; d) C. Strohmann, T. Seibel, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9876–9877; e) C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3196–3199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3136–3139; f) C. Strohmann, K. Lehmen, S. Dilsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8102–8103.
- [80] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1201–1202.
- [81] H. R. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275–311.
- [82] R. K. Dress, T. Rölle, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 673–677.
- [83] T. H. Chan, L. M. Chen, D. Wang, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1988**, 1280–1281.
- [84] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 780–784.
- [85] P. F. Hudrlik, D. Peterson, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1133–1136.
- [86] P. F. Hudrlik, D. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1464–1468.
- [87] D. J. Ager, *Synthesis* **1984**, 384–398.
- [88] L. F. v. Staden, D. Gravestock, D. J. Ager, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 195–200.
- [89] C. Trindle, J.-T. Hwang, F. A. Carey, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2664–2669.

- [90] T. Kawashima, N. Iwama, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7598–7599.
- [91] T. Kawashima, R. Okazaki, *Synlett* **1996**, 600–608.
- [92] T. Kawashima, K. Naganuma, R. Okazaki, *Organometallics* **1998**, *17*, 367–372.
- [93] T.-Y. Luh, K.-T. Wong, *Synthesis* **1993**, 349–370.
- [94] M. T. Reetz, M. Plachky, *Synthesis* **1976**, 199–200.
- [95] A. R. Bassindale, R. J. Ellis, P. G. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2705–2708.
- [96] G. L. Larson, J. A. Prieto, A. Hernández, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1575–1578.
- [97] z.B.: a) M. Sumper, N. Kröger, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2059–2056; b) M. Sumper, E. Brunner, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 17–26; c) A. Falciatore, M. Ribera d'Alcalà, P. Croot, C. Bowler, *Science* **2000**, *288*, 2363–2366.
- [98] E. Bäuerlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 614–641.
- [99] z.B.: a) R. Wetherbee, *Science* **2002**, *298*, 547; b) N. Kröger, R. Deutzmann, M. Sumper, *Science* **1999**, *286*, 1129–1132; c) A. J. Milligan, F. M. M. Morel, *Science* **2002**, *297*, 1848–1850.
- [100] L. L. Brott, R. R. Naik, D. J. Pikas, S. M. Kirkpatrick, D. W. Tomlin, P. W., Whitlock, S. J. Clarson, N. O. Stone, *Nature* **2001**, *413*, 291–293.
- [101] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *382*, 313–318.
- [102] Für einige Beispiele, siehe: a) M. Sumper, *Science* **2002**, *295*, 2430–2433; b) A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, *267*, 1138–1143.
- [103] M. Hildebrand, B. E. Volcani, W. Gassmann, J. I. Schroeder, *Nature* **1997**, *385*, 688–689.
- [104] a) H. Menzel, S. Horstmann, P. Behrens, P. Baernreuther, I. Krueger, M. Jahns, *Chem. Commun* **2003**, 2994–2995; b) J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, T. J. Deming, *Nature* **2000**, *403*, 289–292; c) M. Sumper, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2301–2304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2251–2254; d) M. Sumper, G. Lehmann, *ChemBioChem* **2006**, *7*, 1419–1427.
- [105] R. K. Iler, *The chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [106] a) J. G. Rueter Jr, F. M. M. Morel, *Limnol. Oceanogr.* **1981**, *26*, 67–73; b) K. W. Bruland, G. A. Knauer, J. H. Martin, *Nature* **1978**, *271*, 741–743; c) Y. Xu, L. Feng, P. D. Jeffrey, Y. Shi, F. M. M. Morel, *Nature* **2008**, *452*, 56–61; d) M. J. Ellwood, K. A. Hunter, *Mar. Chem.* **1999**, *66*, 149–160.
- [107] G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699–767.
- [108] C. L. De La Rocha, D. A. Hutchins, M. A. Brzezinski, Y. Zhang, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **2000**, *195*, 71–79.

- [109] K. Leblanc, C. E. Hare, P. W. Boyd, K. W. Bruland, B. Sohst, S. Pickmere, M. C. Lohan, K. Buck, M. J. Ellwood, D. A. Hutchins, *Deep Sea Res., Part I* **2005**, *52*, 1842–1864.
- [110] D. H. Juers, J. Kim, B. W. Matthews, S. M. Sieburth, *Biochemistry* **2005**, *44*, 16524–16528.
- [111] Für ausgewählte Beispiele zu den zu den Siloxanen homologen Stannoxanen, siehe: a) J. Beckmann, K. Jurkschat, M. Schuermann, D. Suter, R. Willem, *Organometallics* **2002**, *21*, 3819–3822; b) M. Schulte, M. Schuermann, D. Dakternieks, K. Jurkschat, *Chem. Commun.* **1999**, 1291–1292; c) J. Beckmann, M. Biesemans, K. Hassler, K. Jurkschat, J. C. Martins, M. Schuermann, R. Willem, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4891–4897.
- [112] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, *5*, 206–216; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 201–211.
- [113] F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, *16*, 697–708; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, *6*, 683–694.
- [114] Für weitere ausgewählte Beispiele, siehe: a) J. Beckmann, K. Jurkschat, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 267–300; b) J. Beckmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. E. K. Lim, F. Kieran, *Organometallics* **2001**, *20*, 5125–5133; c) M. M. Levitsky, B. G. Zavin, A. N. Bilyachenko, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 847–866; d) L. King, A. C. Sullivan, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 19–57; e) H. W. Roesky, G. Anantharaman, V. Chandasekhar, V. Jancik, S. Singh, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4106–4114; f) R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H. W. Roesky, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 227–243; g) B. Kern, H. Vitze, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1830–1832; h) H.-W. Lerner, S. Scholz, N. Wiberg, K. Polborn, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1863–1870.
- [115] A. E. Ringwood, A. Major, *Nature* **1967**, *215*, 1367–1368.
- [116] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1st ed., (Pergamon, Oxford, **1984**).
- [117] L. J. Farrugia, R. J. Cross, H. R. L. Barley, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *E57*, o922–o923.
- [118] C. Däschlein, V. H. Gessner, C. Strohmam, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *E64*, o1950.
- [119] E. Keller, *SCHAKAL99, A Computerprogram for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, **1999**.
- [120] Beim sog. „Ethertrennungsgang“ werden alle stickstoffhaltigen Verbindungen aus einer etherischen Lösung des Produktgemisches abgetrennt. Durch die vollständige Umwandlung dieser Verbindungen in ihre entsprechenden Ammoniumhydrochloride können letztere in eine wässrige HCl-Lösung extrahiert

- werden. Anschließend werden nach Einstellen eines pH-Wertes > 10 alle stickstoffsubstituierten Produkte in eine zweite Etherphase extrahiert. Damit befinden sich alle rein wasserlöslichen Verbindungen in der wässrigen Phase, während organische Nebenprodukte oder nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen ohne Stickstoffatom in der ersten etherischen Phase zurückbleiben. Siehe auch: L. Gattermann, T. Wieland: *Die Praxis des Organischen Chemikers*; 43. Auflage; de Gruyter Verlag: Berlin, **1998**, S.698.
- [121] C. Strohmann, C. Däschlein, *Organometallics* **2008**, *27*, 2499–2504.
- [122] Ausgewählte Artikel mit Strukturen von achiralen Silagermanen: a) J. Baumgärtner, R. Fischer, J. Fischer, A. Wallner, C. Marschner, U. Floerke, *Organometallics* **2005**, *24*, 6450–6457; b) L. Parkanyi, C. Hernandez, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem* **1986**, *301*, 145–151; c) R. S. Grev, H. F. Schaefer III, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9458–9467; d) S. P. Mallela, S. Hill, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6247–6250.
- [123] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 4th ed.; VCH: Weinheim, Germany, **1992**.
- [124] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265–322.
- [125] a) J.-M. Savéant, *Advances in Electron Transfer Chemistry* **1994**, *4*, 53–116; b) L. Ebersson, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 751–764; c) F. Maran, D. D. M. Wayner, M. S. Workentin, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2001**, *36*, 85–166; d) R. O. Al-Kaysi, J. L. Goodman, *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1620–1621; e) Z. Grobelny, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2973–2982; f) E. D. Lorange, W. H. Kramer, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14071–14078; g) S. Jakobsen, H. Jensen, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4141–4143; h) S. Antonello, K. Daasbjerg, H. Jensen, F. Taddei, F. Maran, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14905–14916; i) A. B. Meneses, S. Antonello, M. C. Arévalo, F. Maran, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1207–1215.
- [126] Ausgewählte Beispiele zur Element-Element Bindungsspaltung: a) C. Strohmann, S. Lüdtkke, E. Wack, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 799–805; b) C. Strohmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 600–601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 528–529; c) C. Strohmann, B. C. Abele, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2514–2516; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2378–2380; d) C. Strohmann, S. Lüdtkke, O. Ulbrich, *Organometallics* **2000**, *19*, 4223–4227; e) C. Strohmann, E. Wack, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1570–1578; f) H. N. Peindy, F. Guyon, I. Jourdain, M. Knorr, D. Schildbach, C. Strohmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 1472–1479.
- [127] a) *Gaussian 98*, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B.

- Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**; b) *Gaussian 03*, Revision B.04; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [128] a) P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing: Manno, Switzerland, **2000–2002**; b) S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimai* **2000**, *54*, 766–769.
- [129] a) H. Teramae, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 127–132; b) M. C. Piqueras, R. Crespo, J. Michl, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 4661–4668; c) H. Reinke, C. Krempner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 134–137; d) T. Sanji, A. Yoshiwara, H. Sakurai, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **2003**, 1506–1507; e) H. Mallesha, H. Tsuji, K. Tamao, *Organometallics* **2004**, *23*, 1639–1642; f) C. Krempner, M. Köckerling, C. Mamat, *Chem. Commun.* **2006**, *7*, 720–722; g) U. Jäger-Fiedler, M. Köckerling, R. Ludwig, A. Wulf, C. Krempner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6907–6911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6755–6759.
- [130] Die Messungen wurden mit Proben direkt aus dem Rohprodukt durchgeführt um eventuelle Faktoren zur Produktveränderung auszuschließen; dadurch kommt es stellenweise zur geringfügigen Überlagerung von Signalen was zur erschwerten Interpretation der Ergebnisse führt.

- [131] Für ein weiteres aktuelles Beispiel zu dieser Thematik, siehe: A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, C. Däschlein, C. Strohmann, N. Avarvari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2008**, 4866–4876.
- [132] Für ein Beispiel, siehe: D.-R. Bai, S. Wang, *Organometallics* **2004**, *23*, 5958–5966.
- [133] M. G. Voronkov, V. E. Puzanova, S. F. Pavlov, E. I. Dubinskaya, *Seriya Khimicheskaya* **1975**, *2*, 448–450.
- [134] M. Newcomb, W. G. Williams, E. L. Crumpacker, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1183–1184.
- [135] a) R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4842; b) D. E. Applequist, A. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 862–865; c) H. M. Walborsky, F. J. Impastato, A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3283–3288; d) H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2785–2812.
- [136] e) G. Boche, M. Schimeczek, J. Cioslowski, P. Piskorz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1851–1860.
- [137] Beispiele siehe a) T. Linker, M. Schmittel, *Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 129–133; b) P. Dowd, W. Zhang, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2091–2115; c) A. Effio, D. Griller, K. U. Ingold, A. L. J. Beckwith, A. K. Serelis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1734–1736.
- [138] P. J. Krusic, P. J. Fagan, J. S. Filippo Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 250–252.
- [139] R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester (England), **1989**, S. 305–370.
- [140] Y. Fang, Y. Gao, P. Rydberg, J. Eriksson, M. Koloziejaska-Huben, A. Dybala-Defratyka, S. Madhavan, R. Danielsson, P. Paneth, O. Matsson, K. C. Westaway, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2696–2709 und darin zitierte Literatur.
- [141] T. Mineva, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 290–299.
- [142] Bei dieser Kooperation wurden alle experimentellen Arbeiten (Synthese, Isolation der Einkristalle, Analytische Messmethoden) selbst durchgeführt. Die isolierten Kristalle von (*R,S*)-**78**-Quinuklidin und (*S,R,S*)-**85** wurden selbst vermessen. Die hochaufgelösten Elektronendichtebestimmungen an (*R,S*)-**78**-Quinuklidin wurden im Anschluss an der Universität Göttingen von Dr. Holger Ott durchgeführt. Die daraus gezogenen Erkenntnisse wurden schließlich gemeinsam erarbeitet.
- [143] H. Ott, *Dissertation*, Universität Göttingen **2009**.
- [144] H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901–11911.
- [145] A. Carstens, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6097–6108.
- [146] C. Derwing, H. Frank, D. Hoppe, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3519–3524.

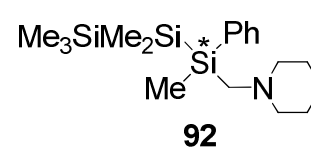
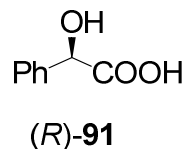
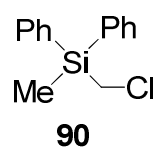
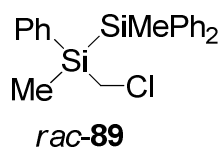
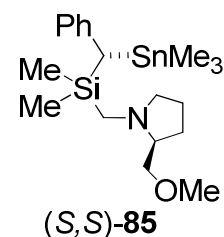
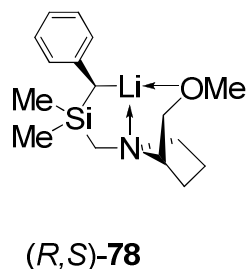
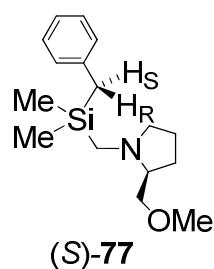
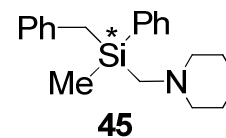
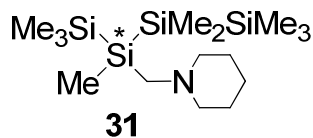
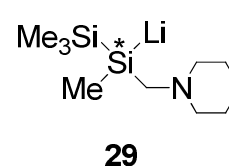
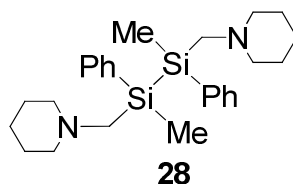
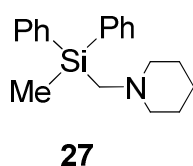
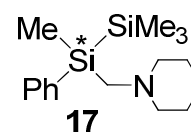
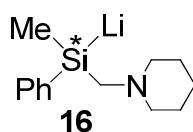
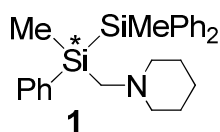
- [147] A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 716–738 und darin zitierte Literatur.
- [148] T. Seibel, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2004**.
- [149] D. Schildbach, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.
- [150] z.B.: T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–581.
- [151] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, New York, **1987**.
- [152] R. F. W. Bader, „*Atoms in molecules: A quantum theorie*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [153] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314–7323.
- [154] a) D. E. Hibbs, J. R. Hanrahan, M. B. Hursthouse, D. W. Knight, J. Overgaard, P. Turner, R. O. Piltz, M. P. Waller, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1034–1040; b) R. Destro, R. Soave, M. Barzagli, L. Lo Presti, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4621–4634; c) I. V. Glukhov, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, *54*, 547–559; d) D. Chopra, T. S. Cameron, J. D. Ferrara, T. N. Guru Row, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10465–10477; e) S. Mebs, M. Messerschmidt, P. Luger, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 656–664.
- [155] a) A. Streitwieser, S. M. Bachrach, A. Dorigo, P. v. R. Schleyer, „*Bonding, Structures, and Energies in Organolithium Compounds*“ in *Lithium chemistry: a theoretical and experimental overview*, A.-M. Sapse, P. v. R. Schleyer (Hrsg.); Wiley & Sons: New York, **1995**, S. 1–43; b) E. Matito, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, M. Solà, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7189–7198; c) F. M. Bickelhaupt, M. Solà, C. F. Guerra, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 965–980.
- [156] S. Deuerlein, D. Leusser, U. Flierler, H. Ott, D. Stalke, *Organometallics* **2008**, *27*, 2306–2315.
- [157] Der Deutlichkeit halber sei hier explizit darauf hingewiesen, dass diese Studien prinzipiell immer bei allen Verbindungen mit Stereoinformation zur eindeutigen Signalzuordnung von Stereoisomeren im NMR durchgeführt wurde. Da hier allerdings die geschilderte Problematik der exakten Signalzuordnung vorlag, wurde in kleinen Schritten mehrmals die Konzentration an Racemat im NMR-Röhrchen erhöht.
- [158] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [159] Für eines der wenigen anderen Beispiele, siehe: J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *Dalton Trans.* **2002**, 3273–3274.
- [160] z.B.: a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*, 339–346; b) W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; c) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523; d) C. Strohmam, K. Strohfeltd, D. Schildbach, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Organometallics* **2004**, *23*, 5389–5391.

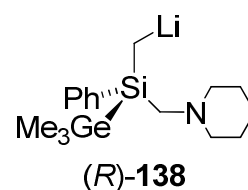
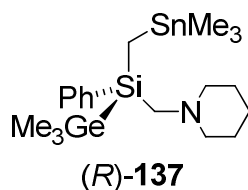
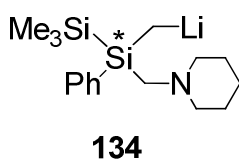
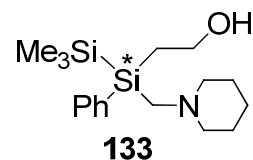
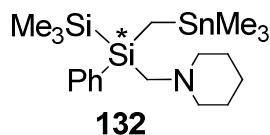
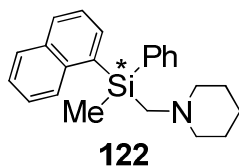
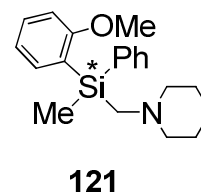
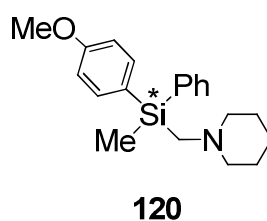
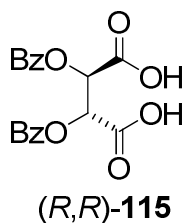
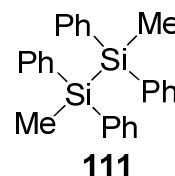
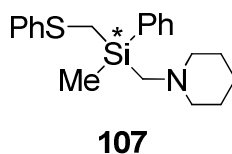
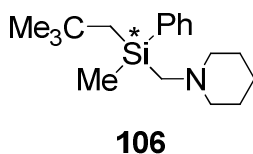
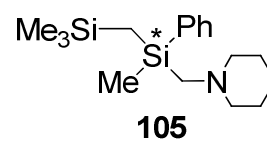
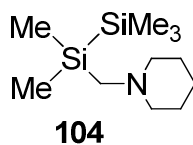
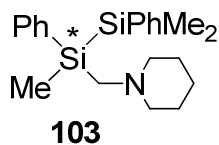
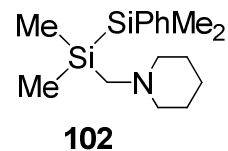
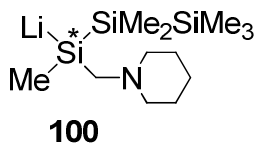
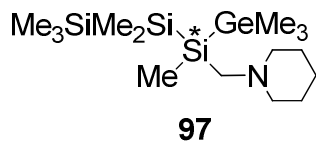
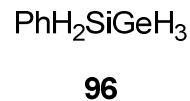
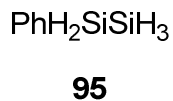
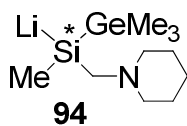
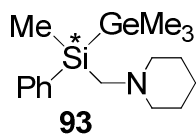
- [161] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952–8953.
- [162] K. Itami, T. Nokami, J. Yoshida, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5045–5054.
- [163] K. Strohfeltdt, *Dissertation*, Universität Würzburg **2004**.
- [164] V. N. Korotchenko, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, A. V. Shastin, *Russian Chemical Reviews* **2004**, *73*, 957–989.
- [165] A. G. Brook, G. E. LeGrow, D. M. MacRae, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 239–253.
- [166] P. F. Hudrlik, P. Gebreselassie, L. Tafesse, A. M. Hudrlik, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3409–3412.
- [167] L. F. v. Staden, B. Bartels-Rahm, N. D. Emslie, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1851–1852.
- [168] H. N. Peindy, F. Guyon, I. Jourdain, M. Knorr, D. Schildbach, C. Strohmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 1472–1479.
- [169] Detaillierte Beschreibungen hierfür finden sich in allen gängigen Lehrbüchern der Chemie und Physik als auch auf zahlreichen Homepages von nahmenhaften Unternehmen der Industrie.
- [170] Für ein aktuelles der zahllosen Beispiele, siehe: M. F. Bush, J. Oomens, R. J. Saykally, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6463–6471.
- [171] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719–11725.
- [172] V. H. Gessner, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund **2009**.
- [173] I. H. Krouse, P. G. Wenthold, *Organometallics* **2004**, *23*, 2573.
- [174] So ist es laut der Beschreibung des “ SFB 436 - Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“ um Prof. Dr. M. Westerhausen seit kurzem ein erklärtes Ziel, Übergangsmetallvermittelt diesen Abbauprozess zu verwirklichen.
- [175] F. Baud-Grasset, J.-C. Palla, *Patentanmeldung DE69627324T2* 11.12.2003, **2003**.
- [176] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619; b) D. Leusser, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.
- [177] G. M. Sheldrick, SHELXS90, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1990**.
- [178] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- [179] J. F. Larrox, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939–1942.
- [180] J.-C. Kizirian, N. Cabello, L. Pinchard, J.-C. Caille, A. Alexakis, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8939–8946.

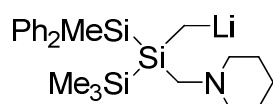
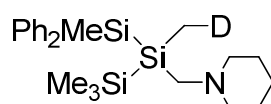
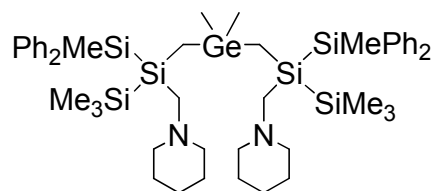
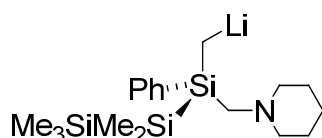
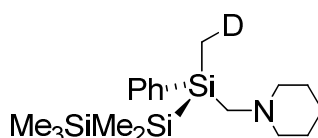
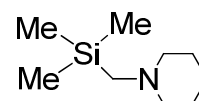
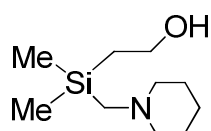
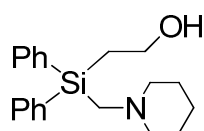
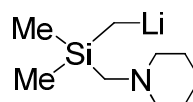
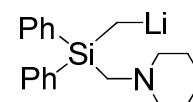
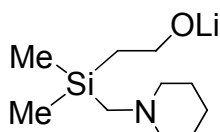
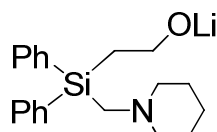
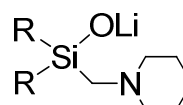
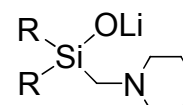
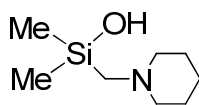
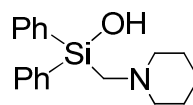
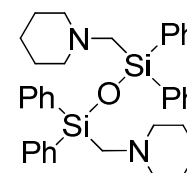
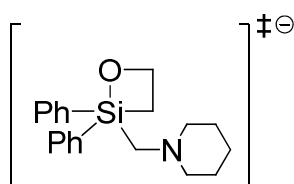
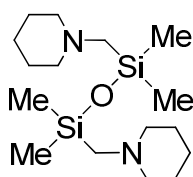
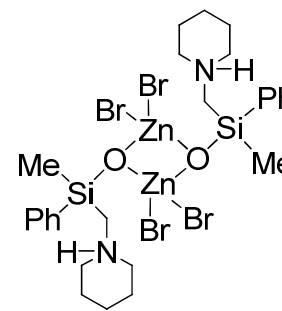
8 Anhang

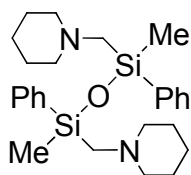
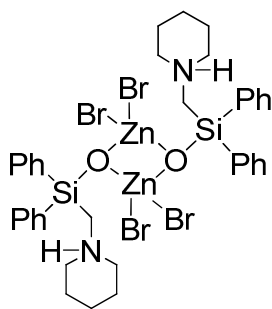
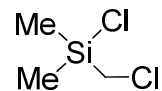
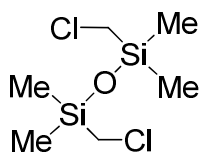
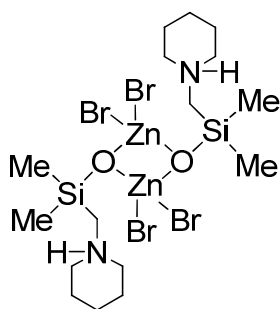
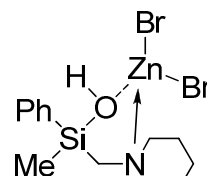
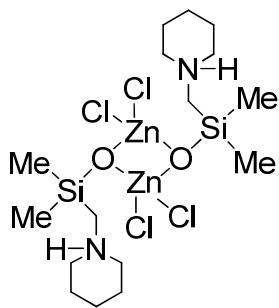
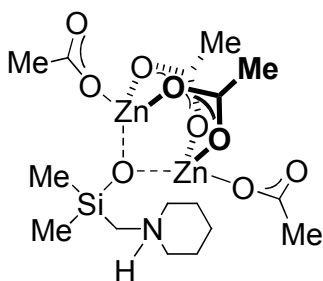
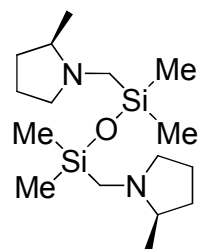
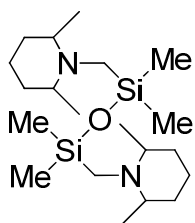
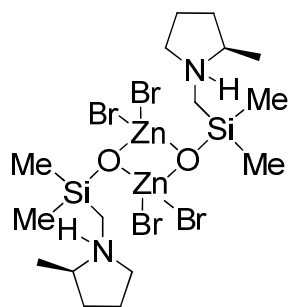
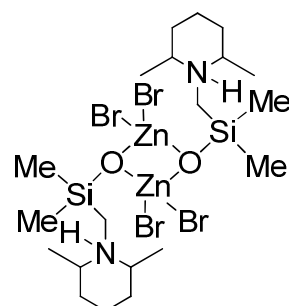
8.1 Übersicht zentraler Verbindungen

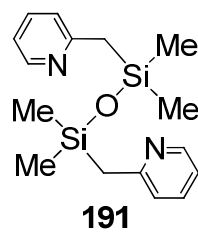
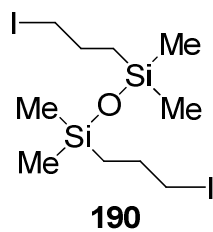
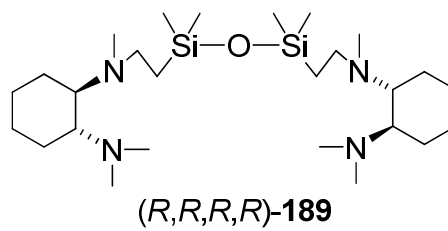
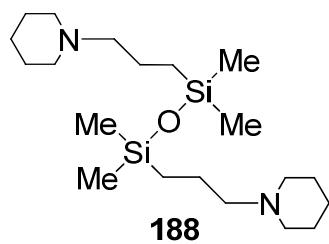
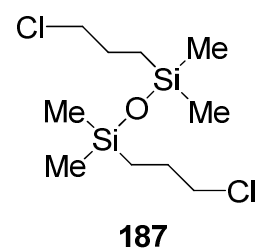
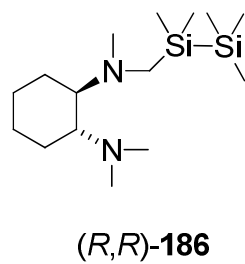
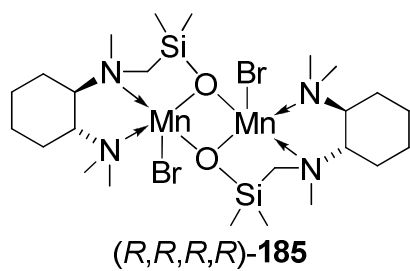
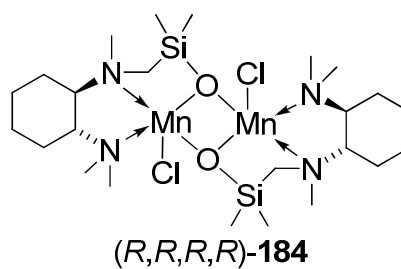
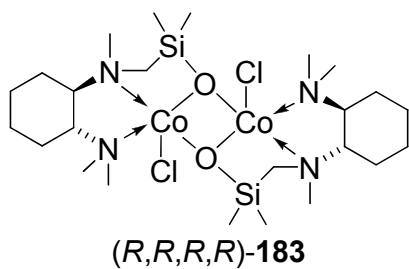
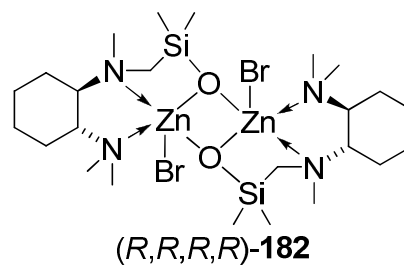
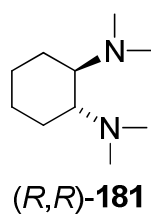
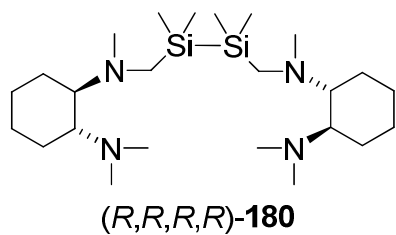
Anmerkung: Systeme, die sowohl enantiomerenrein als auch racemisch vorkommen, wurden hier nur mit der jeweiligen Nummer und ohne Stereodeskriptoren versehen (das stereogene Zentrum wurde durch einen Stern gekennzeichnet).





**rac-139****rac-140****141****(R)-142****(R)-143****144****146****147****148****149****150****151****152****153****158****159****160****161****162****167**

**168****169****170****171****172****173****174****175****(R,R)-176****177****(R,R)-178****179**



Curriculum Vitae Christian Däschlein

Persönliche Daten

Name: Christian Däschlein
Geburtsdatum: 14.09.1981
Geburtsort: Gunzenhausen
Eltern: Manfred Däschlein
Angelika Däschlein (geb. Schmelzer)

Schulbildung und Wehrdienst

1988 – 1992 Grundschule Bechhofen
1992 – 2001 Platen Gymnasium in Ansbach
29.06.2001 Abiturprüfung mit dem Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife:
Notendurchschnitt von 1.5.
Auszeichnung für eines der besten fünf Abiturzeugnisse des Jahrganges.
2001 – 2002 Grundwehrdienst bei der *Panzer-Pionier-Kompanie 140* in
Stadtallendorf

Wissenschaftlicher Werdegang

20.09.2002 Beginn des Chemiestudiums an der Julius-Maximilians Universität in
Würzburg.
08.10.2004 Vordiplom mit einem Notendurchschnitt von 1.0.
02/05 – 04/05 Forschungspraktikum im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten
Strohmann mit dem Thema „Neue Beiträge zur Struktur von
Lithosilanen im Festkörper und in Lösung“
08/05 – 10/05 Zweimonatiges Forschungspraktikum an der University of
Denver/CO (USA) im Arbeitskreis von Prof. Dr. Donald Stedman mit
dem Thema „Exhaust measurements on Heavy-Duty-Diesel Trucks
at the weight station in Dumont, Colorado“.
07/2006 Diplomprüfung mit der Note „sehr gut“ in allen drei Prüfungsfächern.

- 08/06 – 01/07 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten Strohmann mit dem Thema „Enantiomerenreine Silicium-Chirale und Ligand-Chirale Lithiosilane: Synthese, Struktur und Reaktivität“
- 31.01.07 Beendigung des Chemie-Diplom-Studiums nach 9 Fachsemestern mit einer Gesamtnote von 1.07.
- 03/2007 Beginn der Promotionsarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten Strohmann. Damit verbunden der Besuch zahlreicher internationaler Konferenzen unter aktiver Beteiligung.
- 11/08 – 09/09 Weiterführung der Dissertation an der Technischen Universität Dortmund.
- 11.09.09 Verteidigung der Dissertation, Gesamtnote: „Ausgezeichnet“

Stipendien und Preise

- 2005 Reisestipendium des *DAAD* für das Forschungspraktikum an der University of Denver/CO (USA).
- 04.06.05 Fakultätspreis der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Würzburg für hervorragende Leistungen beim Vordiplom.
- 2007 – 2009 Zweijähriges Doktorandenstipendium der *Studienstiftung des Deutschen Volkes*.
- 07.07.07 Matthias-Manger-Preis der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Würzburg für herausragende Leistungen beim Diplom (Auszeichnung für den besten Absolventen des Jahres).
- 2007 Preis für die beste Posterpräsentation beim 9. Jungchemiker Forum der GDCh in Chemnitz.
- 2007 *Karl-Ziegler-Tagungsstipendium* zur Teilnahme am GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007 in Ulm.
- 2008 *Karl-Ziegler-Tagungsstipendium* zur Teilnahme am 2ND EUCHEMS Chemistry Congress in Turin (Italien).
- 2008 Doktoranden-Kurzstipendium der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* zur Teilnahme am 2ND EUCHEMS Chemistry Congress in Turin (Italien).
- 2009 Doktoranden-Kurzstipendium der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* zur Teilnahme an den 5th European Silicon Days, Wien, Österreich

Verfasste Wissenschaftliche Publikationen

- 1) *Crystal Structures of the Chiral Lithiosilanes [(Lis)-PhMe₂SiLi·THF·(-)-Sparteine] and [Ph₂MeSiLi·(-)-Sparteine]*: C. Strohmann, C. Däschlein, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 704–705.
- 2) *Remote Sensing of In-Use Heavy-Duty Diesel Trucks*: D. A. Burgard, G. A. Bishop, D. H. Stedman, V. H. Gessner, C. Daeschlein, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 6938–6942.
- 3) *Ein hoch enantiomerenangereichertes Lithiosilan durch Spaltung einer Silicium-Phenyl-Bindung mit Lithium*: C. Strohmann, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4864–4866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4780–4782.
- 4) *Structure/Reactivity Studies on an α -Lithiated Benzyl Silane – Chemical Interpretation of Experimental Charge Density*: H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11901–11911.
- 5) *Synthesis of a Highly Enantiomerically Enriched Silagermane and Selective Cleavage of the Si–Ge Bond with Lithium*: C. Strohmann, C. Däschlein, *Organometallics* **2008**, 27, 2499–2504.
- 6) *Bent Phenyl Groups in Lithiosilanes – Crystal Structures and Interpretation of this Unanticipated Feature*: C. Strohmann, C. Däschlein, *Chem. Commun.* **2008**, 2791–2793.
- 7) *Synthesis and reactivity of silylated tetrathiafulvalenes*: A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, C. Däschlein, C. Strohmann, N. Avarvari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2008**, 4866–4876.
- 8) *(1R,2R)-N,N'-Cyclohexan-1,2-diamine*: C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, S. Koller, C. Däschlein, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2008**, 64, o687.
- 9) *(S)-1,2-Dimethyl-1,1,2-triphenyl-1-(piperidiniummethyl)disilane chloride*: C. Däschlein, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2008**, 64, o1950.
- 10) *Structure/Reactivity Studies on (-)sparteine coordinated Lithiosilanes*: C. Däschlein, C. Strohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 43–52.
- 11) *Rigidity Effect of the Dithioether Spacer on the Size of the Luminescent Cluster (Cu₂I₂)_n (n = 2, 3) in their Coordination Polymers*: M. Knorr, F. Guyon, A. Khatyr, C. Däschlein, C. Strohmann, S. M. Aly, A. S. Adb-El-Aziz, D. Fortin, P. D. Harvey, *Dalton Trans.* **2009**, 948–955.

- 12) *Structural Principles and Reactivity of Organolithium Compounds*: V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320–3334.
- 13) *4,16-[Bis(2',2')-dibromovinyl][2.2]paracyclophane*: S. Clément, L. Guyard, M. Knorr, C. Däschlein, C. Strohmann, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, 65, o528.
- 14) *2-[(2-Hydroxy-2,2-diphenylethyl)(methyl)amino]-N,N-dimethylethanaminium bromide*: V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, 65, o383.
- 15) *From the Selective Cleavage of the Si–O–Si-bond in Disiloxanes to Zwitterionic, Water-Stable Zinc-Silanolates*: C. Däschlein, J. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2009**, DOI: 10.1002/anie.200902318.

Sonstige Veröffentlichungen

- 1) *2. Tag der Chemie in Dortmund großer Erfolg*: Christian Däschlein in *Nachr. Chem.* **2009**, 57, 712–713.

Vorträge

- 1) *“Funktionalisierte Lithiosilane als synthetischer Zugang zu optisch reinen Verbindungen“*, Anorganisch Chemische Seminare 2007, Würzburg **2007**, V8.
- 2) *“Bent Phenyl Groups in Lithiosilanes – Crystal Structures and Interpretation of this Unanticipated Feature“*, ChemSyStM 2007, Würzburg, **2007**, V3.
- 3) *“Functionalized Lithiosilanes as Synthetic Entry to Optically Pure Compounds“*, Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Rostock, **2008**, O15.
- 4) *“Lithiosilanes – Powerful Building Blocks for Optically Pure Materials“*, ChemSyStM 2008, Würzburg, **2008**, V5.
- 5) *“Lithiosilanes in Preparative Chemistry: Powerful Building Blocks for Optically Pure Materials and Synthetic Applications“*, Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Essen, **2009**, O13.

Posterpräsentationen

- 1) D. Auer, C. Däschlein, C. Strohmann, XIVth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Würzburg, **2005**, P221.
- 2) D. Auer, C. Däschlein, D. Schildbach, C. Strohmann, XIVth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Würzburg, **2005**, P222.
- 3) C. Däschlein, D. Auer, D. Schildbach, C. Strohmann, XIVth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Würzburg, **2005**, P223.
- 4) S. Dilsky, D. Auer, C. Däschlein, J. Hörnig, D. Schildbach, C. Strohmann, XIVth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Würzburg, **2005**, P224.
- 5) S. Dilsky, D. Auer, C. Däschlein, J. Hörnig, D. Schildbach, C. Strohmann, GDCh-Jahrestagung, Düsseldorf, **2005**, ASS-001.
- 6) C. Däschlein, C. Strohmann, Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Chemnitz, **2007**, P43.
- 7) C. Däschlein, D. Auer, C. Strohmann, Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Chemnitz, **2007**, P64.
- 8) C. Däschlein, D. Auer, C. Strohmann, 40th Silicon Symposium, Victoria (BC), Kanada, **2007**, P06.
- 9) C. Däschlein, C. Strohmann, 40th Silicon Symposium, Victoria (BC), Kanada, **2007**, P07.
- 10) C. Däschlein, T. Seibel, D. Schildbach, V. H. Gessner, H. Ott, U. Flierl, D. Leusser, D. Stalke, C. Strohmann, 40th Silicon Symposium, Victoria (BC), Kanada, **2007**, P08.
- 11) V. H. Gessner, C. Däschlein, M. A. Schütz, C. Strohmann, 40th Silicon Symposium, Victoria (BC), Kanada, **2007**, P16.
- 12) C. Däschlein, C. Strohmann, 8th International Symposium of Carbanion Chemistry, Madison (WI), USA, **2007**, P09.
- 13) C. Däschlein, C. Strohmann, 8th International Symposium of Carbanion Chemistry, Madison (WI), USA, **2007**, P10.
- 14) C. Däschlein, T. Seibel, D. Schildbach, V. H. Gessner, H. Ott, U. Flierl, D. Leusser, D. Stalke, C. Strohmann, 8th International Symposium of Carbanion Chemistry, Madison (WI), USA, **2007**, P11.
- 15) C. Däschlein, T. Seibel, D. Schildbach, H. Ott, D. Leusser, D. Stalke, C. Strohmann, 4th European Silicon Days Conference, Bath, England, **2007**, P21.

- 16) C. Däschlein, C. Strohmann, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Ulm, **2007**, Wöh_049.
- 17) C. Däschlein, C. Strohmann, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Ulm, **2007**, Wöh_051.
- 18) C. Däschlein, T. Seibel, D. Schildbach, V. H. Gessner, H. Ott, U. Flierl, D. Stalke, C. Strohmann, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Ulm, **2007**, Krist_005.
- 19) V. H. Gessner, C. Däschlein, M. A. Schütz, C. Strohmann, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Ulm, **2007**, Wöh_053.
- 20) C. Däschlein, C. Strohmann, ChemSyStM 2007, Würzburg, **2007**, P5.
- 21) C. Däschlein, H. Ott, T. Seibel, D. Schildbach, D. Leusser, D. Stalke, C. Strohmann, 5th European Charge Density Meeting in Conjunction with DFG 1178 Annual Meeting, Gravedona, Italy, **2008**, P01.
- 22) V. H. Gessner, C. Däschlein, H. Ott, U. Flierler, D. Stalke, C. Strohmann, 5th European Charge Density Meeting in Conjunction with DFG 1178 Annual Meeting, Gravedona, Italy, **2008**, P02.
- 23) C. Däschlein, C. Strohmann, 2ND EUCHEMS Chemistry Congress, Turin, Italy, **2008**, I.0-S / P-024.
- 24) C. Däschlein, C. Strohmann, 2ND EUCHEMS Chemistry Congress, Turin, Italy, **2008**, I.1 / P-009.
- 25) C. Däschlein, C. Strohmann, ChemSyStM 2008, Würzburg, **2008**, P19.
- 26) Simeon O. Bauer, C. Däschlein, C. Strohmann, ChemSyStM 2008, Würzburg, **2008**, P13.
- 27) C. Däschlein, C. Strohmann, 2. Tag der Chemie, Dortmund, **2009**, P26.
- 28) C. Däschlein, C. Strohmann, DFG Sonderforschungsbereich 424 – Molecular Orientation and Its Functions in Chemical Systems, Münster, **2009**.
- 29) *Lithosilanes in Preparative Chemistry: Powerful Building Blocks for Optically Pure Materials and Synthetic Applications*: C. Däschlein, C. Strohmann, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Frankfurt, **2009**, Wöh_05.
- 30) *Lithosilanes as Powerful Building Blocks for Optically Pure Materials in Preparative Chemistry*: C. Däschlein, C. Strohmann, 5th European Silicon Days Conference, Vienna, Austria, **2009**, *angenommen*.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Siliciumorganische Verbindungen

Von der gezielten Synthese stereochemisch reiner Silane zur selektiven Spaltung der Si–O–Si-Einheit in Disiloxanen

selbstständig durchgeführt, angefertigt und verfasst habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden hierbei von mir nicht verwendet.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Dortmund, den 02. Juli 2009

(Christian Däschlein)

