

Funktionalisierte stereogene Siliciumzentren:

Vom grundlegenden Verständnis der Substitutionsprozesse zum stereochemischen Verlauf

Dissertation

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

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

vorgelegt von

M. Sc. Eva Rebecca Barth
geb. am 14.10.1991 in Mainz

Dortmund 2019

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 15.04.2019

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann (TU Dortmund)
2. Gutachter: Prof. Dr. Mathias Christmann (FU Berlin)
3. Gutachter: Prof. Dr. Shigeyoshi Inoue (TU München)

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Mathias Christmann

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Daniel Summerer

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 06.06.2019

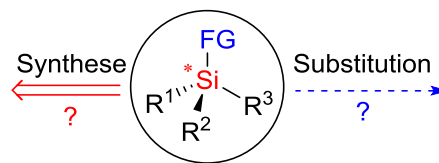
Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Kinetically controlled asymmetric synthesis of silicon-stereogenic methoxy silanes using a planar chiral ferrocene backbone: E. R. Barth, A. Krupp, F. Langenohl, L. Brieger, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6882–6885.

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

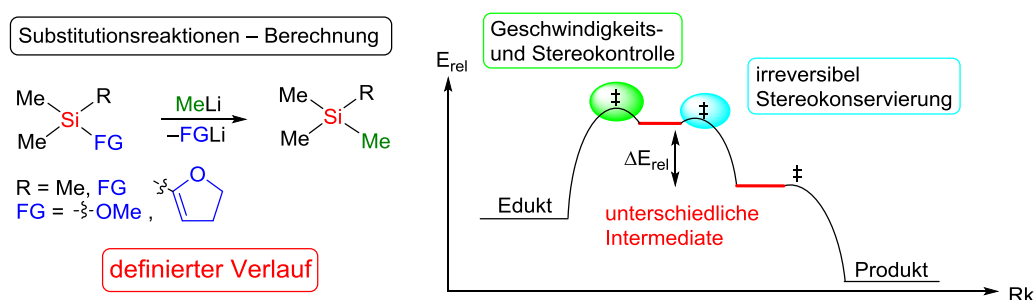
Kurzzusammenfassung

Funktionalisierte stereogene Siliciumverbindungen sind von hohem Interesse in vielfältigen Forschungsbereichen. Dabei sind die Möglichkeiten zur asymmetrischen Synthese auf tetraedrische Substrate beschränkt, sodass



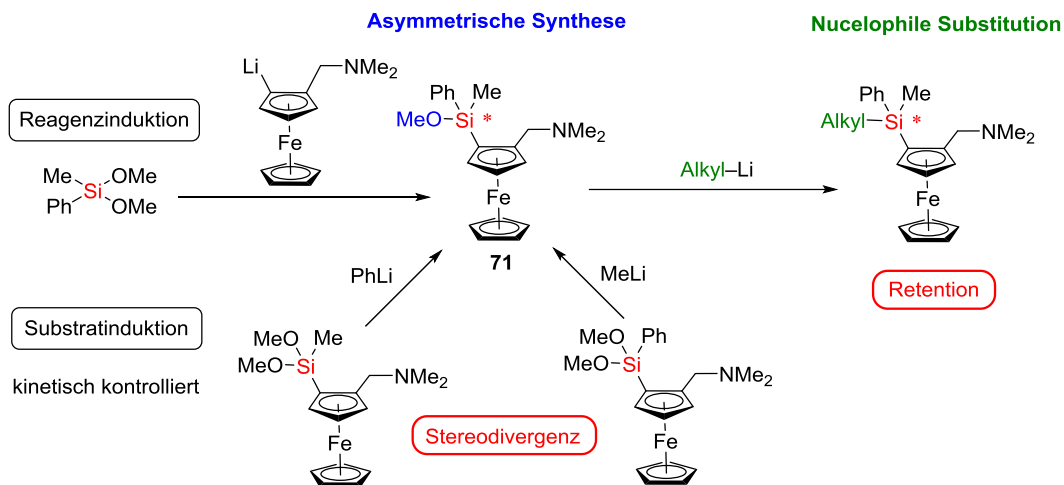
die nucleophile Substitution den Reaktionstyp der Wahl darstellt um prostereogene Siliciumzentren zu desymmetrisieren. Dieser Prozess ist jedoch deutlich komplexer als bei dem leichteren Homolog Kohlenstoff, was hauptsächlich durch das Auftreten pentavalenter Intermediate begründet ist. Innerhalb der Intermediate können Permutationen der Substituenten stattfinden, welche die Eindeutigkeit des Stereoverlaufs gefährden. Um eine kontrollierte Reaktionsführung der Transformationen an stereogenen Siliciumzentren zu ermöglichen wäre die detaillierte Erfassung und Einordnung der möglichen Einflüsse auf die Selektivität notwendig. Diese ist jedoch noch lange nicht abgeschlossen. Durch die vorliegende Arbeit konnte ein tieferes mechanistisches Verständnis zur Chemo- und Stereoselektivität der Substitution an Methoxy- und Dihydrofuranylsilanen mit Alkylolithiumreagenzien erlangt werden.

Anhand quantenchemischer Berechnungen konnten fundierte Mechanismushypothesen aufgestellt werden. Der nucleophile Angriff stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Sowohl für Mono- als auch Dimethoxysilane verläuft die Substitution stereochemisch definiert, da sich die energetische Lage der Intermediate stark unterscheidet und deren Umwandlung irreversibel ist. Dem koordinierten Metall Lithium kommt eine tragende Rolle zu, da es die Möglichkeiten des Angriffs und der Permutation durch seine Koordination extrem einschränkt. Die Theoriestudien zur Dihydrofuranylsubstitution deuten auf ein sehr ähnliches Reaktionsverhalten hin.

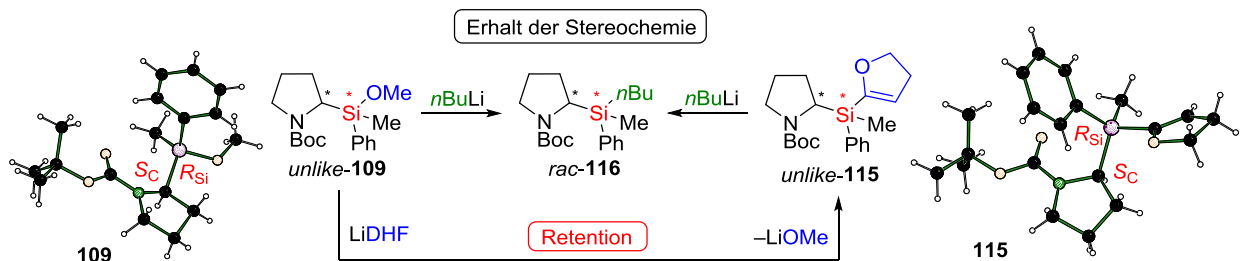


Die Experimente an Methoxysilanen mit einem planarchiralen Ferrocenrückgrat untermauern das theoretische Modell. Sowohl in der reagenzinduzierten, als auch in der substratinduzierten asymmetrischen Synthese des Si-stereogenen Monomethoxysilans **71** werden hohe Isomenüberschüsse erhalten, welche den definierten Reaktionspfad bestätigen. Die beobachtete Stereodivergenz der wechselseitig komplementären Desymmetrisierung belegt zudem die

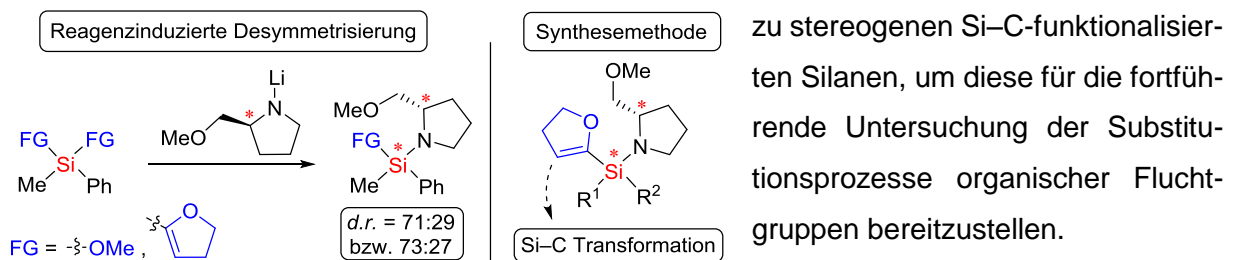
postulierte kinetische Kontrolle. Die weiterführende Transformation des stereogenen Monomethoxysilans **71** mit Lithiumalkylen verläuft unter eindeutiger Retention und entspricht damit ebenfalls dem kalkulierten Mechanismus.



Für die Substitution der Dihydrofuranylgruppe mit *n*Butyllithium an einem Si-stereogenen System auf Pyrrolidinbasis wurde ein ebenso klarer Reaktionsverlauf unter Erhalt des Diastereomerenverhältnisses beobachtet wie für die Umsetzung einer Methoxyfunktion an selbigem Molekül. Die Generierung des DHF-Silans gelang auch ausgehend von der Methoxyspezies durch nucleophile Substitution mit Li-DHF, welche Retention zeigt. Somit treffen die Prognosen der Berechnungen hier ebenfalls zu.



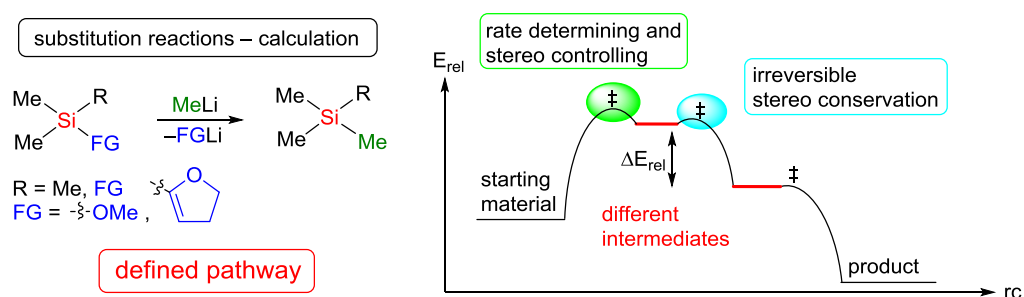
Im letzten experimentellen Block zeigte sich das ähnliche Reaktionsverhalten von Dimethoxysilanen und Di-DHF-Silanen in der nucleophilen Substitution mit einem chiralen Lithiumamid, da das nahezu identische Diastereomerenverhältnis in den Produkten erhalten wurde. Die elegante Synthesemethode des direkten Si-C- zu Si-N-Austausches eröffnet den Zugang



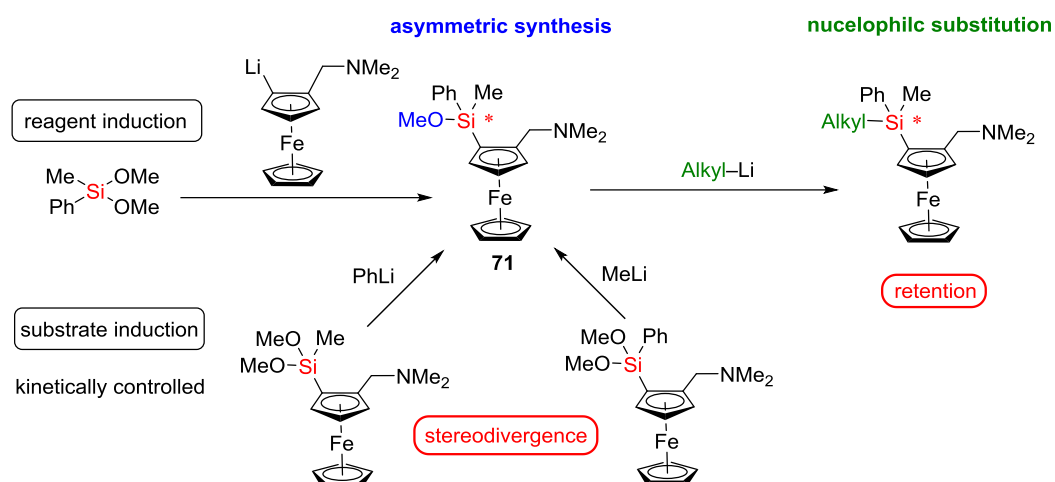
Abstract

Functionalized stereogenic silicon compounds are of great interest in a variety of research areas. The possibilities for asymmetric synthesis are limited to tetrahedral substrates, so that nucleophilic substitution is the reaction type of choice to desymmetrize prostereogenic silicon centers. However, this process is much more complex for silicon than for the lighter homologue carbon, which is mainly due to the occurrence of pentavalent intermediates. Within these intermediates, permutations of the substituents can take place, which endanger the unambiguity of the stereochemical pathway. In order to enable controlled reaction pathways of the transformations at stereogenic silicon centers, the detailed recording and classification of the possible influences on selectivity would be necessary. However, this has not yet been completed. The presented work has enabled a deeper mechanistic understanding of the chemo- and stereoselectivity of the substitution of methoxy- and dihydrofuranylsilanes with alkyllithium reagents.

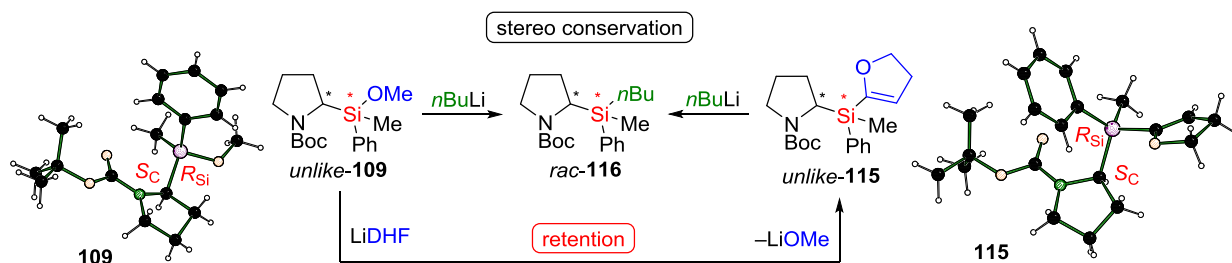
Based on quantum chemical calculations, well-founded mechanism hypotheses could be established. The nucleophilic attack is the rate determining step. For both, mono- and dimethoxy silanes, the substitution is stereochemically defined, since the energetic position of the intermediates differs widely and their transformation is irreversible. The coordinated metal lithium plays an important role, as it extremely restricts the possibilities of attack and permutation through its coordination. The theoretical studies on dihydrofuranyl substitution point to a very similar reaction behaviour.



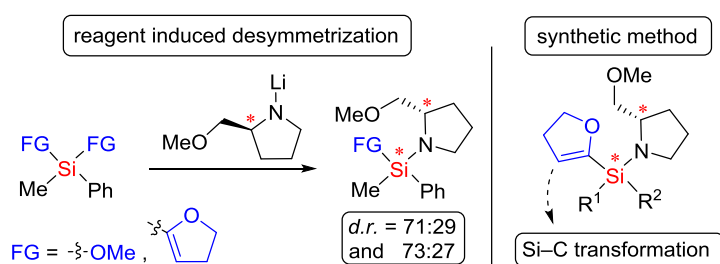
The experiments on methoxy silanes with a planarchiral ferrocene backbone support the theoretical model. Both, the reagent-induced and the substrate-induced asymmetric synthesis of the Si-stereogenic monomethoxysilane **71**, show very high values of the diastereomeric ratio, which confirm the defined reaction pathway. The observed stereodivergence of the mutual complementary desymmetrization also demonstrates the postulated kinetic control. The further transformation of the stereogenic monomethoxysilane **71** with alkyllithium reagents takes place under clear retention and thus also corresponds to the calculated mechanism.



For the substitution of the dihydrofuranyl group with *n*butyllithium on a Si-stereogenic system based on pyrrolidine, a clear reaction process was observed with an equal preservation of the diastereomeric ratio for the conversion of a methoxy function on the same molecule. The generation of the DHF-silane was also successful starting from the methoxy species by nucleophilic substitution with Li-DHF, which shows retention. Thus, the prognosis of the calculations also fits to the experimental data here.



In the last synthetic block, the similar reaction behaviour of dimethoxy silanes and di-DHF-silanes in the nucleophilic substitution with a chiral lithium amide was demonstrated, since the almost identical diastereomeric ratios were obtained in the products. The elegant synthesis



method of direct Si-C to Si-N exchange provides access to stereogenic Si-C functionalized silanes for further investigation of the substitution processes of organic leaving groups.

„Silicium – Ein Element sie zu knechten“
In Anlehnung an J. R. R. Tolkien

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2015 bis April 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Carsten Strohmann angefertigt.

Die ersten und ganz besonders wichtigen Worte des Danks richte ich an Prof. Dr. Carsten Strohmann, für die Möglichkeit, die Forschungsfragen meines Interesses so frei bearbeiten zu dürfen, für die Hilfestellung an schwierigen Punkten der Arbeit, die konstruktiven wissenschaftlichen Gespräche, die Unterstützung bei der Durchführung quantenchemischer Rechnungen, für Röntgenstrukturanalysen und zuletzt, jedoch nicht mindergewichtig, für die Ermöglichung der zahlreichen Konferenzteilnahmen.

Als nächstes möchte ich Herrn Prof. Dr. Mathias Christmann für die Übernahme des Zweitgutachtens, trotz der geographischen Entfernung und der etwas abweichenden Fachrichtung, herzlich danken.

Die notwendigen Rahmenbedingungen für eine Arbeit, deren Schwerpunkt auf der Synthese liegt, werden durch die Universität mit ihrer Geräteausstattung und entsprechenden Mitarbeitern geschaffen. Ich bedanke mich bei der analytischen Abteilung, vor allem bei Herrn Hüffner für die sorgfältige Behandlung auch empfindlicher Elementaranalysen und dem NMR-Team unter der Leitung von Herrn Hiller für die unzähligen NMR-Spektren.

Für die finanzielle und ideelle Unterstützung durch ein Chemiefonds Stipendium während des Großteils meiner Promotionszeit bedanke ich mich beim Fonds der chemischen Industrie.

Entsprechend der Reihenfolge „von außen nach innen“ werden die nächsten Dankesworte an den Arbeitskreis Strohmann gehen.

Danke Dr. Ulrike Kroesen, dass du mich „angeworben“ hast, für die Unterstützung bei so vielen kleinen Fragen und Tätigkeiten, wie eine Steuererklärung zu machen oder Reisekostenabrechnungen durchzuführen. Aber auch bei der Bewältigung größerer Aufgaben, wie der Durchführung des MAO-Praktikums, oder Betreuung von Abschlussarbeiten, hast du mir als kleinem „Lehrling“ unendlich viel Rückhalt geboten. Da du dich besonders gut mit Urlaub auskennst danke ich dir auch für die Kuba-REISE, welche nicht unwesentlich zum Aufbau unserer bestehenden Freundschaft beitrug.

Alle „Aldoktoranden“ seien dankend zu erwähnen, da sie mich so freundlich in den Arbeitskreis aufgenommen haben. Danke Dr. Stephan Koller dass du mir den Umgang mit quantenchemischen Rechnungen beigebracht hast, und mir dein Labor übergeben hast. Dr. Christopher Golz danke ich für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen, die angenehmen kulinarischen Abende während und um Konferenzen herum und die Wertschätzung meiner flachen Witze.

Bei Dr. Pedro Braun Streb möchte ich mich rückwirkend für das Verhandlungsgeschick bedanken, welches zu unserer ersten gemeinsamen Konferenz und der schönen Zeit in den USA geführt hat und dafür, dass du so oft „den Pedro gemacht“ hast.

An Dr. Helene (Elena) Wall möchte ich ebenfalls Worte des Danks richten für die Zeit in und um das *silicon symposium*, für die vielen Gespräche über die Problemchen des Lebens und die wissenschaftlich konstruktiven Unterhaltungen. Danke auch, dass ich dich immer wegen so vieler Kleinigkeiten fragen durfte und darf, da du mir angenehmerweise immer einen kleinen Zeitschritt voraus warst.

Bei meinem Labornachbarn Lukas Zibula möchte ich mich für das schöne Arbeitsklima, die überaus lustigen Gespräche und optimale musikalische Untermalung während der Laborarbeitszeit bedanken. Auf diese Tage werde ich auch mit einem traurigen Auge zurückblicken.

Zum Thema Labor sei formal auch Felix Otte zu nennen, auch wenn unsere gemeinsame Laborzeit eher im MAO-Praktikum stattfand. Danke für die gute Zusammenarbeit. Außerdem möchte ich mich bei dir für deine Geduld beim Zusammensammeln so vieler winziger Kristalle bedanken, sodass ich die Buchstaben R und S in meine Arbeit drucken konnte.

Gleiches gilt für Lukas Brieger. Danke, dass du so viel Zeit und Fleißarbeit in die Messung und Lösung meiner Kristallstrukturen gesteckt hast und für deine Begleitung zur AGICHEM, wodurch der Aufenthalt in Göttingen bereichert wurde.

Der Besetzung des Großraumbüros, ehemals auch Quatschbüro genannt, sei zu danken für die vielen lustigen Gespräche: Lena Knauer für das Austauschen kleiner Gemeinheiten zum Aggressionsabbau, der Beantwortung kristallographischer Fachfragen, Verstehen meiner Harry Potter Zitate und organisatorischer Tätigkeiten, Jessica Wegge für das Fernhalten meines größten Feindes, des Telefons, und natürlich für die umfassende Hilfestellung bei allerlei „was so anfällt“. Du bist eine tragende Säule der Arbeitsgruppe. Moritz Achternbosch danke ich für das Verlagern des Kioskangebots hin zu meinen Lieblingsschnuckereien.

Ein sehr großer Teil meines Dankes geht an Felix Langenohl, Anna Krupp und Rana Seymen, deren Abschlussarbeiten erheblich zur Qualität und Quantität meiner Ergebnisse beigetragen haben, deren Betreuung mir viel Freude bereitet hat und für eine Zeit, aus der ich mindestens genau so viel gelernt habe wie sie selbst.

Der Besetzung des „Smålands“ möchte ich für die Motivation nach dem Motto „geteiltes Leid ist halbes Leid“ während der Endphase meiner Arbeit danken. Sehr inspirierend waren auch die Forschungsgespräche, die Evaluation sämtlicher Essenslieferdienste, und das gemeinsame „Kochen“ fester und flüssiger Nahrung, obwohl ich das Ende unserer WG-Strohmann vermutlich gut verkraften werde.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich dafür danken, dass ihr die Gruppe zu so einem harmonischen Haufen macht, der es erleichtert jeden Morgen mit einem Lächeln zu erscheinen.

Nun möchte ich noch meinen Dank an Anna Krupp und Anna Lena Grunendahl richten, die dafür sorgten, dass ich mit diesem Schriftstück der deutschen Sprache (hoffentlich) nicht allzu viel Schande bereitet habe.

Meiner Familie, besonders meinen Eltern Petra und Uli Barth möchte ich von tiefstem Herzen dafür danken, dass ihr mich zu dem Menschen habt werden lassen, der ich heute bin. Eure bedingungslose Unterstützung und Liebe ist der allgegenwärtige Rückhalt, der mich stets begleitet und den ich mir schöner nicht vorstellen kann. Meinen Schwestern Cara Barth und Anna Göddertz danke ich für die gegenseitige Unterstützung und Ratschläge, auf die ich viel Wert lege. Es ist schön, euer ERB3 zu sein.

Den Mitgliedern des Vieh-Vereins, der IG sowie dem gleichwertigen Teilhaber der JaBa-Bar und gleichzeitig meinem Mitbewohner Joscha Janzen danke ich für die Unterstützung, Geduld, und Verständnis während meiner arbeitsreichen Phasen. Noch wichtiger ist jedoch die schöne gemeinsame Zeit, die wir fernab von Arbeit und Terminen miteinander verbringen.

Zum dritten Mal möchte ich Anna Krupp danken, diesmal einfach dafür, dass es dich gibt. Du bist das Wertvollste, was ich aus meiner Promotionszeit mitgenommen habe und ich hoffe, dass es vielleicht, vielleicht für immer so bleibt.

Abkürzungsverzeichnis

[a]	Spezifischer optischer Drehwert
°C	Grad Celsius
Å	Ångstrøm
An	Angriff
Äq	Äquivalente
B3LYP	Becke-sytle three parameter Density Functional Theorie (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr Korrelationsfunktionals)
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> Butyloxycarbonyl
BP	<i>N</i> -Boc-Pyrrolidin
BPR	Berry-Pseudo-Rotation
br.s.	Breites Signal
Bu	Butyl
bzw.	Beziehungsweise
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
d	Tag(e)
δ	Chemische Verschiebung
<i>d.r.</i>	engl. <i>diastereomeric ratio</i> (Diastereomerenverhältnis)
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett von Dubletts
DEPT	engl. <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> (Verzerrungsfreie Verbesserung durch Polarisationsstransfer)
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DHF	Dihydrofuranyl
<i>dia</i>	diastereomer
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
D _{maj}	Hauptmengendiastereomer
D _{min}	Mindermengendiastereomer
dt	Dublett von Triplets
<i>e.e.</i>	engl. <i>enantiomeric excess</i> (Enantiomerenüberschuss)
<i>e.r.</i>	engl. <i>enantiomeric ratio</i> (Enantiomerenverhältnis)
E _A	Aktivierungsenergie
Ed	Edukt

EI	Elektronenstoßionisation
EL	Elektrophil
<i>ent</i>	enantiomer
E_{rel}	relative Energie
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	lat. <i>et alia</i> [und andere (Personen)]
Fc	Ferrocenyl
FG	Fluchtgruppe/funktionelle Gruppe
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde(n)
HPLC	Engl. <i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Hochleistungsflüssigchromatographie)
HSQC	engl. <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> (heteronukleares Einzelquantenkorrelationsexperiment)
IM	Intermediat
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IUPAC	engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Internationale Union für reine und angewandte chemie)
L	Ligand
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LG	engl. <i>leaving group</i> (Fluchtgruppe)
Lsm	Lösemittel
M	Monoisotopische Masse
<i>M</i>	Molar [mol/L]
m	Multipllett
<i>m/z</i>	Masse zu Ladungsverhältnis
M062X	Minnesota Hybrid-Funktional
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl
${}^nJ_{XY}$	Kopplung des Kerns X mit einem über n Bindungen entfernten Kern Y
NMR	engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (magnetische Kernresonanz)
Np	Naphthyl

<i>n</i> Pr	<i>n</i> Propyl
Nu	Nucleophil
PCM	engl. <i>Polarizable continuum model</i> (Polarisierbares Kontinuum Modell)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Produkt
Pyr	Pyrrrolidin
q	quartett
quant.	quantitativ
<i>R</i>	lat. <i>Rectus</i> [rechts(-drehende absolute Konfiguration)]
R	organischer Rest
<i>rac</i>	racemisch
Rk	Reaktionskoordinate
RT	Raumtemperatur
<i>S</i>	lat. <i>Sinister</i> [links(-drehende absolute Konfiguration)]
s	Singulett
s.	siehe
s.o.	siehe oben
sBu	<i>sec</i> Butyl
sept	Septett
SI	franz. <i>Système international d'unités</i> (Internationales Einheitssystem)
SMP	(2 <i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrrolidin
<i>S_N1</i>	Monomolekulare nucleophile Substitution
<i>S_N2</i>	Bimolekulare nucleophile Substitution
<i>S_Ni</i>	intramolekulare nucleophile Substitution
Sp	Spaltung
T	Temperatur
t	triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> Butyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIC	engl. <i>total ion current</i> (Totalionenstrom)
TMCD	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylcyclohexandiamin

TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
t_R	Retentionszeit
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
vs.	lat. <i>Versus</i> (gegenüber)
X	Abgangsgruppe
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
ZPE	engl. <i>Zero Point Energy</i> (Nullpunktsenergie)

Alle Einheiten mit Ausnahme von Ångström (Å) und °C folgen der SI-Konvention. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. Im Falle einer nicht eindeutig nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierung kam eine Fragmentsummenformelschreibweise zum Einsatz. Strukturformeln mit definierten Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Großbuchstaben versehen. Die Bezeichnung von energieoptimierten Strukturen aus den DFT-Rechnungen erfolgte nach Plausibilitätsüberlegungen. An einigen Stellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung verzichtet. Deskriptoren zur Bezeichnung stereochemischer Aspekte wurden den Verbindungen vorangestellt. Absolute Konfigurationen, sofern bekannt, sind nach CIP-Priorisierung mit *R* und *S* klassifiziert, und das stereogene Zentrum über den Index spezifiziert. Die Vorsilbe *ent* unterscheidet die Enantiomere einer Verbindung ohne das Wissen über die im Einzelnen vorliegenden absoluten Konfigurationen, während dieselbe Funktion für Diastereomere mit *dia* ausgeführt wird. Mit dem Präfix *rac* wird das Vorhandensein beider Enantiomere einer Verbindung in gleichen Anteilen benannt (auch wenn aus Übersichtsgründen nur eine absolute Konfiguration abgebildet ist). Die Angaben *like* und *unlike* bezeichnen die relativen Konfigurationen von Diastereomeren einer Verbindung. Wird eine dieser Vorsilben verwendet, so bezieht sie sich auf das Hauptmengendiastereomer.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufbau und Transformation stereogener Siliciumzentren	3
2.1	Aufbau von stereogenen Organosilanen	3
2.1.1	Racemische Synthese mit anschließender Racematspaltung	3
2.1.2	Synthese über stereogene Silylanionen	5
2.1.3	Asymmetrische Synthese	6
2.2	Transformationen an funktionalisierten Silanen	9
2.2.1	Mögliche Substitutionsmechanismen an Siliciumzentren	9
2.2.2	Die Rolle des pentavalenten Intermediats	12
2.2.3	Chemo- und stereoselektive Substitutionen	15
3	Zielsetzung	19
4	Ergebnisse und Diskussion	21
4.1	Theoretische Studien zur Berechnung von Reaktionspfaden	21
4.1.1	Vereinfachtes Substitutionsmodell mit anionischen Spezies	21
4.1.2	Substitution von Mono-, Di- und Trimethoxysilanen mit Methyllithium	25
4.1.3	Substitution von Dimethoxydimethylsilan mit Methyllithium	29
4.1.4	Substitution von Trimethoxymethylsilan mit Methyllithium	32
4.1.5	Vergleich der Substitutionsprozesse an mehrwertigen Methoxysilanen – selektiver sukzessiver Austausch und stereochemische Aspekte	33
4.1.6	Substitution von Mono-, Di- und Tridihydrofuranylsilanen mit Methyllithium	35
4.1.7	Vergleich der Substitutionsprozesse an mehrwertigen Dihydrofuranylsilanen – selektiver sukzessiver Austausch und stereochemische Aspekte	42
4.2	Studien zum Aufbau und Transformation Si-stereogener Methoxysilane mit Hilfe eines planarchiralen Ferrocenrückgrats	49
4.2.1	Asymmetrische Synthese von Monomethoxyferrocenylsilan	50
4.2.2	Transformation am Si-stereogenen Monomethoxysilan <i>rac-like-71</i>	63
4.3	Aufbau von Si-stereogenen Silylpyrrolidinen und Folgesubstitution der funktionellen Gruppen am Silicium	88
4.3.1	Zugang zum Si-stereogenen Methoxysilylpyrrolidin 109	89
4.3.2	Untersuchung der Synthese und stereochemischer Aspekte des Si-stereogenen Dihydrofuranylsilans <i>rac-115</i>	96
4.3.3	Nucleophile Substitution an funktionalisierten Si-stereogenen Silylpyrrolidinen	102
4.3.4	Studien zu alternativen Synthesen der Methoxy- und DHF-Silane	105
4.4	Nutzen und Grenzen von hochfunktionalisierten C,N,O-Silanen	112
4.4.1	Vorstudien zu multifunktionellen Silanen	116
4.4.2	Aufbau von (silicium-)stereogenen C,N-Silanen über Methoxysilane	121

4.4.3	Direktsynthese von C,N-Silanen aus höherwertigen DHF-Silanen.....	132
5	Zusammenfassung.....	139
5.1	Theoretische Studien zur Berechnung von Reaktionspfaden	139
5.2	Studien zum Aufbau und Transformation Si-stereogener Methoxysilane mit Hilfe eines planarchiralen Ferrocenrückgrats	143
5.3	Aufbau von Si-stereogenen Silylpyrrolidinen und Folgesubstitution der funktionellen Gruppen am Silicium	145
5.4	Nutzen und Grenzen von hochfunktionalisierten C,N,O-Silanen	147
6	Experimentelles.....	149
6.1	Arbeits- und Messtechniken	149
6.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	149
6.1.2	Analytische Methoden und Messtechniken.....	150
6.2	Synthesen	154
6.2.1	Theoretische Studien zur Berechnung von Reaktionspfaden.....	154
6.2.2	Studien zum Aufbau und Transformation Si-stereogener Methoxysilane mit Hilfe eines planarchiralen Ferrocenrückgrats.....	156
6.2.3	Aufbau von Si-stereogenen Silylpyrrolidinen und Folgesubstitution der funktionellen Gruppen am Silicium.....	184
6.2.4	Nutzen und Grenzen von hochfunktionalisierten C,N,O-Silanen.....	194
7	Literatur.....	216
8	Anhang.....	221

1 Einleitung

Chiralität ist eine allgegenwärtige Eigenschaft sowohl von herkömmlichen Gegenständen, als auch von einer Großzahl der kleinsten Bausteine aller Lebewesen, den Biomolekülen. Das Wort Chiralität ist aus dem Griechischen abgeleitet und trägt die Bedeutung Händigkeit.^[1] Dies bedeutet, dass sich zwei Objekte in ihrem Aufbau gleichen, ihre räumliche Anordnung jedoch verschieden ist. Dadurch lassen sie sich nur durch Spiegelung ineinander überführen, genau wie beispielsweise die linke und die rechte Hand.

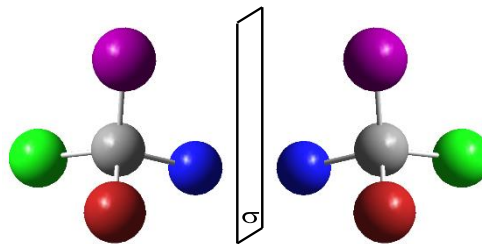


Abbildung 1.1: Verbildlichung der chiralen Eigenschaft: Die beiden Moleküle sind nicht durch Rotationen, wohl aber durch Spiegelung miteinander in Deckung zu bringen.

Ein anschauliches Beispiel für die Auswirkung von Chiralität ist in der biochemischen Erklärung der Laktoseintoleranz^[2] gegeben (vgl. Abbildung 1.2). Zur Spaltung von Stärke in seine einzelnen Glukoseeinheiten dient das Enzym Amylase. Die dreidimensionale Struktur der Stärke ist gegeben durch die Konfiguration der stereogenen Kohlenstoffzentren, über die die einzelnen Zucker verknüpft sind, und passt so genau in die aktive Tasche des Spaltungsenzyms. Der Milchzucker Laktose beinhaltet eine Zuckereinheit, die sich von der Glukose nur durch die Konfiguration an einem Kohlenstoffzentrum unterscheidet. Dadurch ergibt sich eine andere dreidimensionale Struktur, und es ist folglich ein anderes Spaltungsenzym (Laktamase) nötig. Fehlt einem Menschen dieses Enzym, so kann die Laktose nicht gespalten, sprich verdaut werden.^[3]

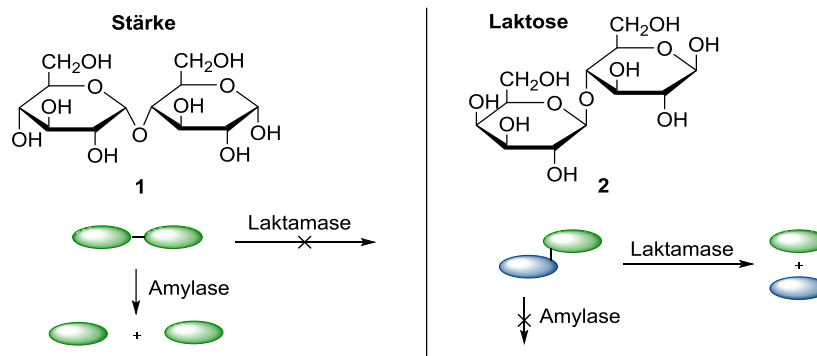


Abbildung 1.2: Unterschiede der Struktur von Stärke und Laktose und die Auswirkung auf deren Kompatibilität mit Verdauungsenzymen.

In der Regel ist das Chiralitätszentrum innerhalb biologischer Moleküle an einem Kohlenstoffatom lokalisiert. Da die Chemie eines jeden Elements jedoch begrenzt ist, kann es beim Design von Wirkstoffen vorkommen, dass bestimmte funktionelle Gruppen oder Kombination von Gruppen nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind. Hier kann es von Nutzen sein, ein anderes Element aus der homologen Reihe zu verwenden. Als schwereres Homolog des Kohlenstoffs kam so das Silicium in den Fokus. Über das Prinzip des *silicon switch* konnte bereits eine Vielzahl teils sehr potenter bioaktiver Substanzen auf Siliciumbasis präsentiert werden.^[4] Veranschaulicht wird dies am Wirkstoff Sila-Haloperidol. Das Siliciumanalogon des gegen Schizophrenie wirksamen Dopamin (D₂)-Rezeptorantagonisten wurde von TACKE synthetisiert.^[5] Der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen liegt darin, dass bei Haloperidol unter Wasserabspaltung toxische ungesättigte Metabolite entstehen, welche bei Sila-Haloperidol aufgrund der nicht stabilen Si=C-Doppelbindung vermieden werden.

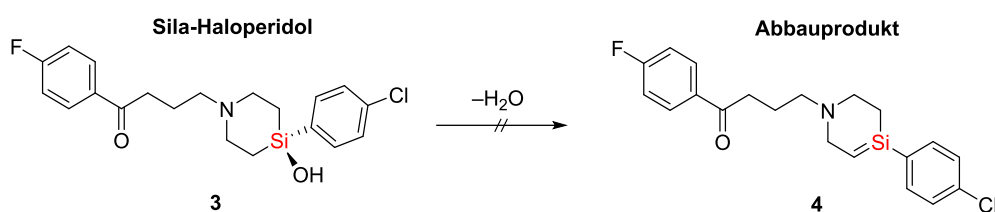


Abbildung 1.3: Struktur von Sila-Haloperidol. Die Bildung des Abbauproduktes ist unterdrückt, da die Silicium Doppelbindung nicht stabil ist.

Funktionalisierte stereogene Siliciumverbindungen mit definierten Konfigurationen sind allerdings auch in anderen Forschungsfeldern der Chemie hochinteressant. Aus dem Bereich der organischen Synthese stammen bereits einige Beispiele zur eleganten Übertragung von siliciumzentraler Chiralität auf das neu entstehende, stereogene Kohlenstoffzentrum im Zuge von Hydrosilylierungsreaktionen.^[6] Ähnliche Chiralitätstransferprozesse sind auch mit anderen funktionellen Gruppen am Siliciumzentrum denkbar.

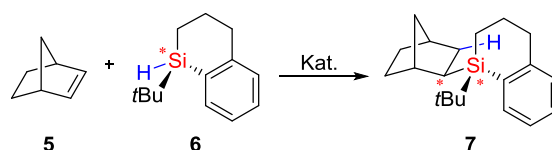


Abbildung 1.4: Chiralitätstransfer von Silicium zu Kohlenstoff während einer Hydrosilylierung.

Weiterhin soll die Möglichkeit zur Nutzung von Si-stereogenen Verbindungen als stereochemische Sonde zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen Erwähnung finden.^[7,8] Der Vorteil stereogener Silicium- gegenüber Kohlenstoffzentren liegt zum einen häufig in der erhöhten Reaktionsfreudigkeit quartärer Silane aufgrund der Atomgröße und veränderter Si-Element-Bindungsstärke. Zum anderen erweist sich die erhöhte konfigurative Stabilität von Silylanionen im Gegensatz zu Carbanion als sehr nützlich, was am gezeigten Beispiel der Mechanismusaufklärung der Enantiodivergenz beim Umsatz von stereogenen Silyllithiumverbindungen mit Benzylhalogeniden aus der eigenen Arbeitsgruppe deutlich wird.^[9]

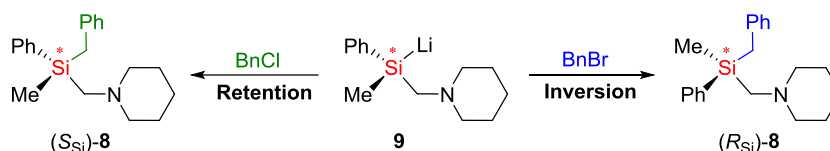


Abbildung 1.5: Ein konfiguratv stabiles stereogenes Silylanion dient zur Aufklärung des Mechanismus der nucleophilen Substitution an Benzylchlorid und -bromid.

Auch in der Material-^[10] und Oberflächenforschung^[11] stellen chirale Organosilane interessante Bausteine zur Beantwortung vielfältiger Fragestellungen dar, wenn man sich vor Augen hält, dass Silicium in vielen Gebrauchsgegenständen z.B. in Form von Silikaten (Glas) oder Silikon- en (Kunststoffe) vorkommt. Nun stellt sich die Frage, welche synthetischen Mittel bereitstehen, um eben solche funktionalisierten stereogenen Siliciumzentren zugänglich zu machen, was im nächsten Kapitel erläutert wird.

2 Aufbau und Transformation stereogener Siliciumzentren

Für die vielseitigen Verwendungen unterschiedlich funktionalisierter Organosilane ist es meist notwendig, diese sowohl in optisch möglichst reiner Form bereitstellen zu können, als auch über die Kenntnis der absoluten Konfiguration vor und nach einem Transformationsprozess zu verfügen. Die nächsten Unterkapitel werden einen Überblick über die historischen und aktuellen Arbeiten zum Aufbau von und der Transformation an funktionalisierten stereogenen Silanen geben.

2.1 Aufbau von stereogenen Organosilanen

Die Pionierarbeiten auf dem Gebiet siliciumstereogener Verbindungen starten mit dem Ende der 1950er Jahre und sind eng mit den Namen SOMMER^[12,13,14] und CORRIU^[15-17] verknüpft. Im Folgenden werden die seitdem etablierten Vorgehensweisen zur Generierung Si-stereogener Systeme beschrieben und anhand ausgewählter Beispiele erläutert.

2.1.1 Racemische Synthese mit anschließender Racematspaltung

Die erste Synthese eines optisch reinen Si-stereogenen Silans gelang SOMMER nach kinetischer Racematspaltung eines Methoxysilans durch fraktionierte Kristallisation mit dem chiralen Alkohol (–)-Menthol.^[12] Der Naturstoff ist in optisch reiner Form gut zugänglich und liegt aufgrund seines starren Kohlenstoffgerüsts selbst in kristalliner Form vor, weshalb er sich zur Bildung kristallisationsfreudiger Organosilane hervorragend eignet.

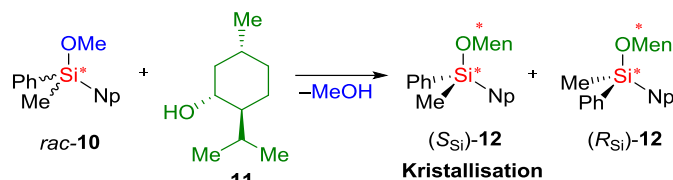


Abbildung 2.1: Kinetische Racematspaltung eines Methoxysilans mit (-)-Menthol nach SOMMER.

Ein Beispiel aus der eigenen Arbeitsgruppe stammt aus dem Jahr 2002. Hier wurde die Bildung der Diastereomere nicht direkt am Siliciumzentrum im Sinne eines Auxiliars vorgenommen, sondern die Aminofunktion innerhalb eines Substituenten genutzt, um mit (*R*)-Mandelsäure kristallisationsfähige, diastereomere Salze zu bilden, welche nach der Trennung wieder in das freie Amin überführt wurden.^[18]

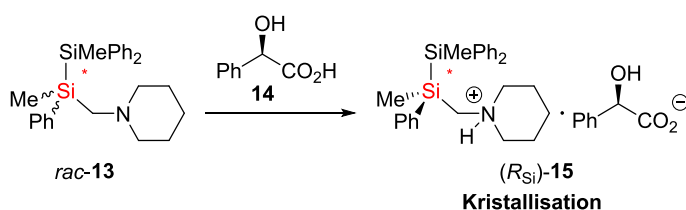


Abbildung 2.2: Kinetische Racematspaltung eines α -Aminosilans über fraktionierte Kristallisation mit (*R*)-Mandelsäure.

Erwähnenswert scheint auch ein Beispiel von TACKE: Er benutzte eine enzymatisch betriebene Veresterung (*Papain*) zur Enantiomerenanreicherung. Nach alkalischer Esterspaltung und wiederholter Enzymreaktion konnten Enantiomerenüberschüsse von über 98% erreicht werden.^[19] Für derartige Racematspaltungen ist allerdings eine geeignete Kombination aus vorhandener funktioneller Gruppe und enzymatischer Reaktion vonnöten, sodass die mögliche Substratpalette begrenzt ist.^[20]

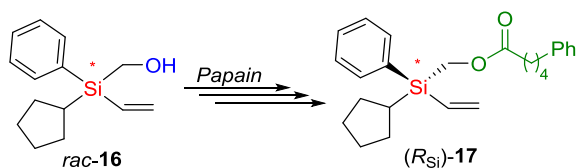


Abbildung 2.3: Racematspaltung eines Tetraorganosilans über enzymatische Veresterung nach TACKE.

Der große Nachteil von Racematspaltungen liegt in der unzureichenden Atomökonomie. Da der Weg zu der racemischen Verbindung meist bereits mehrere Synthesestufen beinhaltet, ist der Verlust von 50% des Materials oft besonders schmerzlich und bedeutet einen hohen präparativen Aufwand bis zum Erhalt der siliciumstereogenen Verbindung mit gewünschter optischer Reinheit. Daher werden Racematspaltungen in der modernen Synthesechemie in der Regel nur noch dann eingesetzt, wenn die gewünschte Verbindung nicht auf anderem Wege zugänglich ist.

2.1.2 Synthese über stereogene Silylanionen

Über stereogene Carbanionen ist bekannt, dass sie ohne spezielle Vorkehrungen in ihrer Konfiguration nicht stabil sind, da sie über eine Umhybridisierung von sp^3 zu sp^2 und zurück leicht in das andere Isomer überführbar sind.^[21] Dies ist beim Silicium aufgrund dessen Hybridisierungseffekts anders. Nachdem SOMMER und CORRIU die ersten Untersuchungen zu optisch aktiven Silylanionen getätigt hatten,^[22] erweckte diese Spezies in den 2000er Jahren erneut das Interesse der Wissenschaft. Im Gegensatz zum Kohlenstoff ist für Silylanionen eine erhöhte konfigurative Stabilität im metallierten Zustand zu erwarten, da die Inversionsbarriere über einen planaren Übergangszustand deutlich höher liegt.^[23]

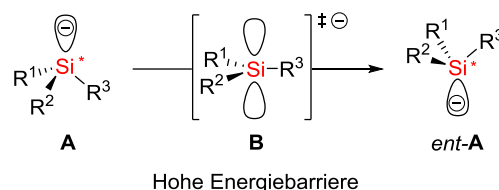


Abbildung 2.4: Darstellung des hypothetischen Prozesses der Inversion an einem stereogenen Silylanion über einen planaren Übergangszustand mittels Umhybridisierung.

Arbeiten aus der eigenen Gruppe zeigten, dass die konfigurative Stabilität von Silylanionen entgegen der Erwartungen nicht unabhängig vom Molekülsystem ist, da unterschiedliche Racemisierungsgeschwindigkeiten für Lithium und Magnesium als metallische Komponente beobachtet wurden.^[24] Zudem besteht ein Zusammenhang zwischen der Art der Bindung, welche reaktiv gespalten wird. So zeigten Chlorsilane in der Arbeit von OESTREICH eine partielle Racemisierung während der reduktiven Spaltung mit elementarem Lithium.^[25] Die Spaltung von Disilanen hin zu Si-stereogenen Lithiosilanen hingegen verläuft bei tiefen Temperaturen unter konfigurativer Stabilität, sodass nach dieser Methode und anschließender Umsetzung mit einem Elektrophil unter anderem im eigenen Arbeitskreis diverse Si-stereogene Verbindungen unter hoher Stereokontrolle erhalten werden konnten.^[9]

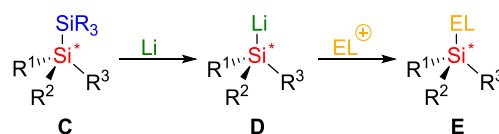


Abbildung 2.5: Disilanspaltungen mit elementarem Lithium führen zu konfigurativ stabilen Silylanionen.

Im engeren Sinne ist dieser Zugang zu Si-stereogenen Silanen jedoch weniger als ein direkter Aufbau der chiralen Information anzusehen, da diese an sich schon im zu spaltenden Disilan gegeben sein muss. Er grenzt sich allerdings auch von den unter 2.2 näher erläuterten Substitutionen ab, da es sich hier um einen anderen Mechanismus handelt, bei dem das Silicium den nucleophilen Part übernimmt.

2.1.3 Asymmetrische Synthese

Wie oben bereits dargelegt, ist die Atomökonomie von Synthesewegen, die Racematspaltungen enthalten, nicht zufriedenstellend, was das hohe Bestreben nach Methoden zum asymmetrischen Aufbau von Si-stereogenen Verbindungen begründet.

Die asymmetrische Synthese an Siliciumzentren birgt im Vergleich zum Kohlenstoff die Herausforderung, dass zwischen zwei stereotopen Gruppen anstelle von Molekülseiten unterschieden werden muss, da analoge, für die Kohlenstoffchemie typische, planare prostereogene Vorstufen fehlen.

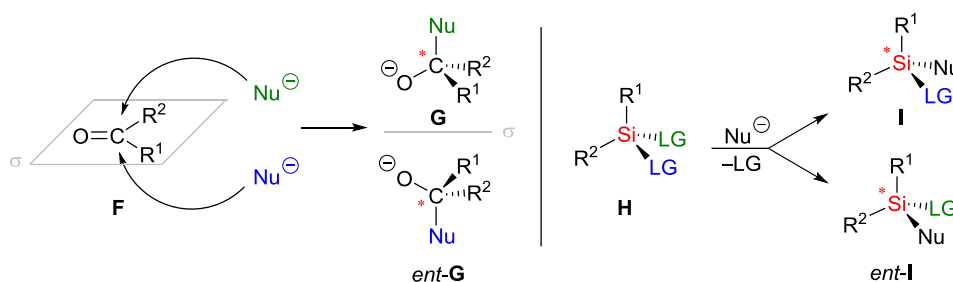


Abbildung 2.6: Möglichkeiten zur Desymmetrisierung durch Nucleophile an planaren prostereogenen Kohlenstoffzentren (links) und tetraedrischen prostereogenen Siliciumzentren (rechts).

Damit geht einher, dass die Anzahl der asymmetrischen Synthesen an Siliciumzentren („*asymmetric synthesis*“ mit „*silicon*“ 900 Referenzen bei Scifinder) gegenüber denen an Kohlenstoffzentren („*asymmetric synthesis*“ 101400 Referenzen bei Scifinder) extrem zurückstehen. Auch hier werden im Folgenden ausgewählte Vertreter vorgestellt, um die prinzipiell möglichen Herangehensweisen zu erläutern. Für eine umfassendere Auflistung sei an dieser Stelle auf einschlägige Übersichtsartikel der letzten Jahre verwiesen.^[26]

Grundlegend können die Arten der asymmetrischen Synthese nach der Quelle der Chiralität unterschieden werden. Diese kann entweder über einen chiralen Katalysator von außen eingeführt, über ein chirales Reagenz ebenfalls von außen in das Molekül hineingetragen (Reagenzinduktion) oder über ein bereits bestehendes, stereogenes Zentrum innerhalb des Substrats selbst bei der Desymmetrisierung des Siliciums bestimmt werden (Substratinduktion).

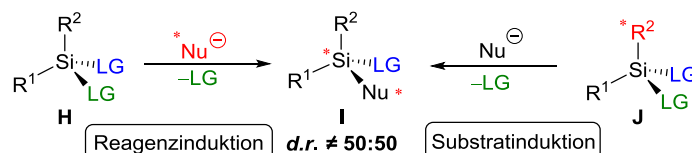


Abbildung 2.7: Zwei Arten der asymmetrischen Synthese am Silicium abhängig von der Quelle der Chiralität.

In diese beiden Kategorien unterteilt folgen nun einige Beispiele für den asymmetrischen Aufbau funktionalisierter Organosilane.

2.1.3.1 Reagenzinduzierte asymmetrische Synthese

Ein frühes Beispiel von LEIGHTON aus dem Jahre 2003 zeigt die Übergangsmetallkatalysierte Desymmetrisierung eines tetraedrisch prostereogenen Siliciumzentrums durch selektive Alkoholyse einer der beiden stereotopen Si–H-Bindungen.^[27] Die am neu gebildeten Si-stereogenen Zentrum resultierende Konfiguration ist dabei alleine von der Konfiguration des chiralen Diphosphanliganden abhängig.

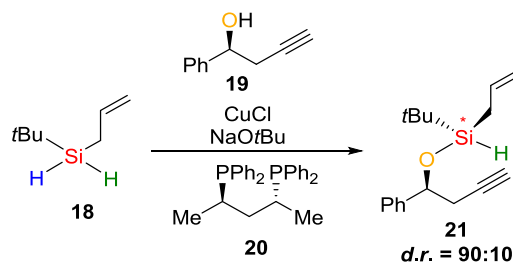


Abbildung 2.8: Übergangsmetallkatalysierte asymmetrische Synthese nach LEIGHTON.

Jüngere Forschungsergebnisse aus der Arbeitsgruppe um NOZAKI nutzen ebenfalls den stereochemischen Einfluss von Diphosphanliganden. Hier wird allerdings während einer palladiumkatalysierten intramolekularen Kreuzkupplung zwischen zwei stereotopen Arylresten am prostereogenen Silicium unterschieden. Es resultiert ein im starren Ringsystem insertiertes stereogenes Siliciumzentrum mit hoch definierter Konfiguration.^[28] Ähnliche Synthesen unter Verwendung verschiedenster Metalle finden sich in der Literatur häufiger.^[29] In dieser Arbeit liegt der Fokus darin, Möglichkeiten zum asymmetrischen Aufbau funktionalisierter Silane zu erschließen, welche frei von wertvollen Übergangsmetallkatalysatoren und anspruchsvollen Liganden sind. Im weiteren Verlauf der Arbeit schließt der Begriff Reagenzkontrolle Übergangsmetallkatalysen daher aus.

Für die bisher angeführten Übergangsmetallvermittelten Reaktionen eignen sich häufig Si–H-Verbindungen als prostereogene Substrate, welche mit ungesättigten Kohlenstoffresten desymmetrisiert werden. Sollen hingegen (verschiedene) andere Funktionalitäten am stereogenen Silicium eingeführt werden, bedarf es auch anderer Reagenzien. LEIGHTON *et al.* konnten eine solche reagenzkontrollierte Bevorzugung eines Diastereomers während der Bildung eines hochfunktionalisierten Si-stereogenen Silans ausgehend von kommerziell erhältlichen Substanzen beobachten.^[30]

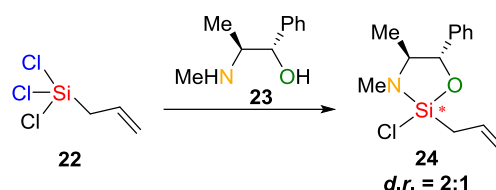


Abbildung 2.9: Asymmetrische Erzeugung eines diastereomeren Chlorsilans nach LEIGHTON.

Ebenfalls in die Kategorie der Reagenzkontrolle ist die ringöffnende nucleophile Substitution mit Hilfe eines asymmetrisch koordinierten Lithiumalkyls von TOMOOKA einzuordnen.^[31] Auch wenn die chirale Information hier von einem Liganden stammt, der selbst nicht im Produkt verbleibt, so ist diese Reaktion dennoch von der Metallkatalyse abzugrenzen, da der Ligand überstöchiometrisch eingesetzt wird, um mit dem Lithiumalkyl das stereokontrollierende Reagenz zu bilden.

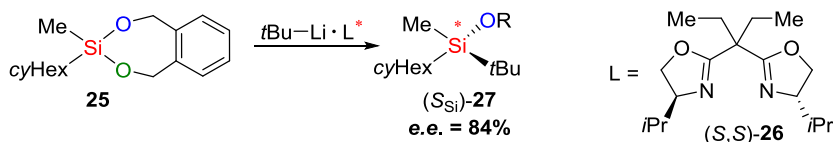


Abbildung 2.10: Asymmetrische Synthese durch nucleophile Ringöffnung nach TOMOOKA.

In den zuvor gezeigten asymmetrischen Synthesen trug die eingesetzte Siliciumverbindung selbst weder am Siliciumzentrum, noch innerhalb eines Substituenten, eine chirale Information. Der Chiralitätstransfer musste also intermolekular erfolgen. Im Gegensatz dazu steht der Ansatz der substratkontrollierten asymmetrischen Synthese, bei der ein intramolekularer Chiralitätstransfer von einer Seitenkette auf das Siliciumzentrum erfolgt.

2.1.3.2 Substratinduzierte asymmetrische Synthese

Das erste literaturbekannte Beispiel für eine substratkontrollierte asymmetrische Synthese zum Aufbau von Siliciumstereogenität stammt aus dem Jahre 1997 von der Arbeitsgruppe um MASUDA. Hier diente ein C₂-symmetrisches cyclisches Disiloxan als Substrat, welches durch Ringöffnung mittels Grignardreagenz unter Desymmetrisierung am Siliciumzentrum reagiert. Dabei begünstigt die im Zyklus vorhandene chirale Information die Substitution genau einer Alkoxygruppe durch das Kohlenstoffnucleophil und ergibt somit sehr hohe Diastereomerenverhältnisse im entstehenden acyclischen Silan.^[32]

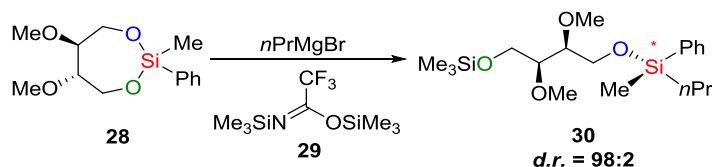


Abbildung 2.11: Asymmetrische Synthese durch nucleophile Ringöffnung nach MASUDA.

Innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe wurde eine substratinduzierte asymmetrische Synthese entwickelt, bei der die Chiralitätsinformation innerhalb des (2S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) Substituenten zur stark bevorzugten Transformation einer der beiden diastereotopen Methoxygruppen führt.^[33]

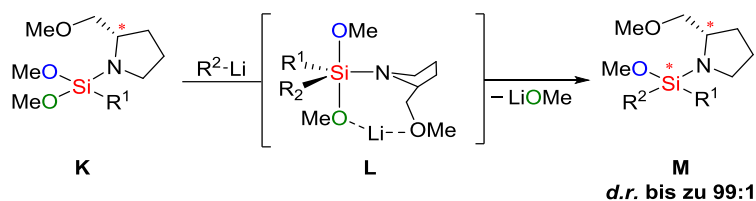


Abbildung 2.12: Substratkontrollierte asymmetrische Synthese von Aminomethoxysilanen von J. O. BAUER.

Diese Methode erzielt sehr gute, teils exzellente Diastereomerenverhältnisse und ist gleichzeitig mit sehr guten Ausbeuten verbunden, sodass sie als eine der robustesten asymmetrischen Synthesen für funktionalisierte stereogene Siliciumzentren bezeichnet werden kann, die bisher bekannt sind. Außerdem liefert sie durch ihre funktionellen Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivitätsabstufung eine gute Basis, um eine Bandbreite weiterer Siliciumstereogener Verbindungen zugänglich zu machen. Dieses Beispiel schlägt die Brücke zur letzten Methode um an stereogene funktionalisierte Silane zu gelangen: der stereoselektiven Transformation funktioneller Gruppen. Da hier jedoch keine Stereoinformation aufgebaut, sondern möglichst erhalten bleiben soll, und aufgrund der Komplexität dieser Thematik, werden Substitutionsprozesse im folgenden Kapitel detaillierter besprochen.

2.2 Transformationen an funktionalisierten Silanen

Neben den bereits unter 2.1 genannten Pionieren SOMMER^[14] und CORRIU^[15,17] in der Forschung zur Transformation an siliciumstereogenen Verbindungen, sind in der näheren Vergangenheit der Jahrtausendwende die Arbeiten von TACKE,^[19,34] TOMOOKA,^[7,35,36] OESTREICH,^[37,38] aber auch BASSINDALE^[39,40] und der eigenen Gruppe^[9,24,33,41,42] hervorzuheben. Im Folgenden werden die wichtigsten Kenntnisse zum Thema Substitution an funktionalisierten Silanen und deren stereochemischer Aspekte – soweit bekannt – zusammengefasst und stützen sich dabei zum großen Teil auf die Veröffentlichungen der eben erwähnten Personen.

2.2.1 Mögliche Substitutionsmechanismen an Siliciumzentren

In der Synthesechemie ist die nucleophile Substitution eine der wichtigsten Reaktionsarten, und als Werkzeug zum Moleküldesign nicht mehr wegzudenken. Für das leichtere Homolog des Siliciums, den Kohlenstoff, ist dieser Reaktionsweg sehr gut untersucht und zählt zum absoluten Basiswissen der organischen Chemie.^[43] Die synthetischen Stellschrauben zum gezielten Herbeiführen eines $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$ oder des eher seltenen $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ Mechanismus sind genauso gut bekannt wie der jeweilige stereochemische Verlauf.

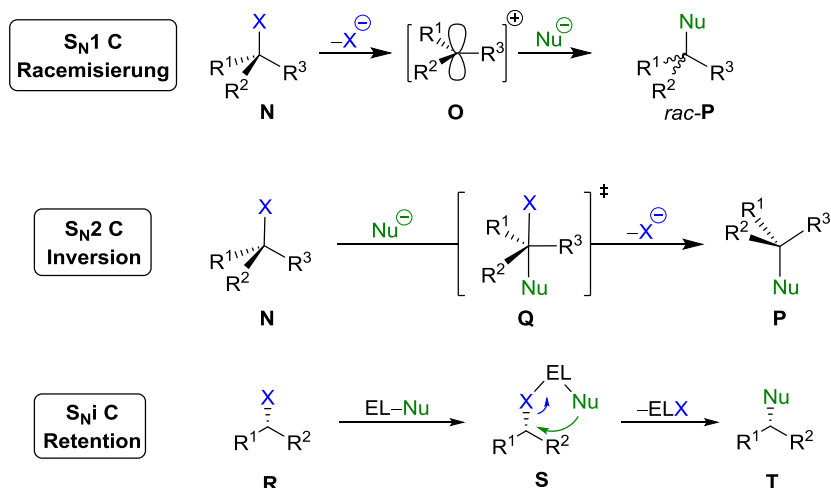


Abbildung 2.13: Reaktionsmechanismen der nucleophilen Substitution an Kohlenstoffzentren und der zugehörige stereochemische Verlauf im Falle stereogener Edukte.^[43]

Für Siliciumzentren ist die Mechanistik der nucleophilen Substitution deutlich komplizierter und im Vergleich zum Kohlenstoff sowohl viel weniger untersucht als auch verstanden. Die Unterschiede in den Reaktionsmechanismen sind direkt an die Elementeigenschaften des Siliciums mit seiner geringeren Elektronegativität und höherem Atomradius gekoppelt. So sind bisher keine Hinweise auf einen S_N1 -artigen Verlauf an einem Siliciumzentrum zu verzeichnen gewesen.^[15] Dies ist direkt damit zu erklären, dass das entsprechende Silylkation keine günstige Spezies ist.^[44] Zwar sind stabile Silylkationen in der Literatur bekannt, jedoch ist mit deren Herstellung ein viel höherer Aufwand verbunden.^[45]

Dafür tritt der S_Ni Mechanismus beim Silicium häufiger auf als im Falle des Kohlenstoffs. Bei der von SOMMER postulierten Mechanismushypothese erfolgt dabei die Vorkoordination eines metallhaltigen Substitutionsreagenzes durch eine Lewis-basische Abgangsgruppe an das Siliciumzentrum.^[14] Unter der Annahme eines konzertierten Reaktionsmechanismus über einen pentakoordinierten Übergangszustand erfolgt der gleichzeitige Bindungsbruch und Bindungsbildung aus dem gleichen stereochemischen Raum und führt somit im Falle eines stereogenen Siliciumzentrums zur Retention.^[46,47]

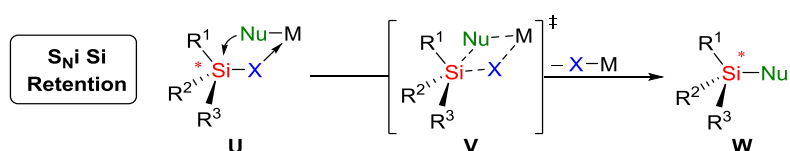


Abbildung 2.14: Reaktionsmechanismus der S_Ni Reaktion an stereogenen Siliciumzentren.

Hier wird direkt schon deutlich warum die Substitutionen am Silicium so komplex sind: das Schema der S_Ni Reaktion ist nur dann genau so gültig, wenn es sich bei der pentavalenten Spezies um einen Übergangszustand handelt. Je nach Substitutionsmuster des Organosilans kann es jedoch auch zur Bildung eines stabilen Intermediats kommen, was mit einer Unklarheit des stereochemischen Verlaufs verbunden sein kann. Darauf wird in 2.2.2 näher eingegangen.

Eine eindeutiger Aussage lässt sich über die Trajektorie des nucleophilen Angriffs treffen. Beim Vergleich der beiden Möglichkeiten eines axialen und äquatorialen Angriffs wird durch Betrachtung der beteiligten Orbitale schnell deutlich, dass ersterer zur konstruktiveren Überlappung führt und damit bevorzugt ist.^[16,40,48]

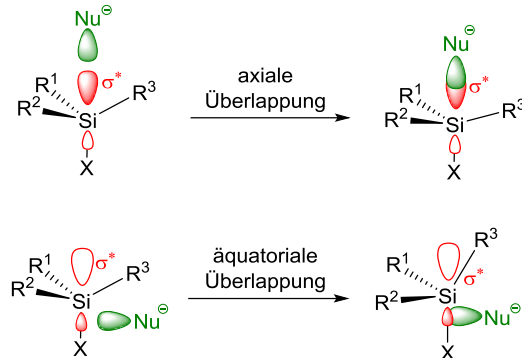


Abbildung 2.15: Möglichkeiten des nucleophilen Eintritts unter Betrachtung der beteiligten Orbitale.

Somit sollte sowohl der nucleophile Eintritt, als auch der nucleofuge Austritt der Abgangsgruppe in axialer Position stattfinden, da es sich dabei prinzipiell um die gleiche Bewegung handelt. An dieser Stelle sei zu erwähnen, dass sich der Begriff axial als nucleophile Eintrittsrichtung nicht zwangsläufig auf die später austretende Abgangsgruppe beziehen muss. Beispielsweise kann so der Angriff bei der S_N1 Reaktion gleichzeitig von der Vorderseite der Abgangsgruppe X und axial bezüglich eines anderen Substituenten erfolgen.

Letztlich sei noch der S_N2 Mechanismus behandelt. Ein Rückseitenangriff, gefolgt von einem kurzlebigen Übergangszustand, in dem Bindungsbruch und –bildung gleichzeitig ablaufen, führt analog zum Kohlenstoff zur Inversion (Abbildung 2.16, Weg 1). Sobald stabilisierende Effekte ein langlebiges Intermediat erzeugen ist die stereochemische Integrität in Frage gestellt und es kann sogar zum vollständigen Verlust der Stereoinformation kommen (Abbildung 2.16, Weg 2).^[46,47]

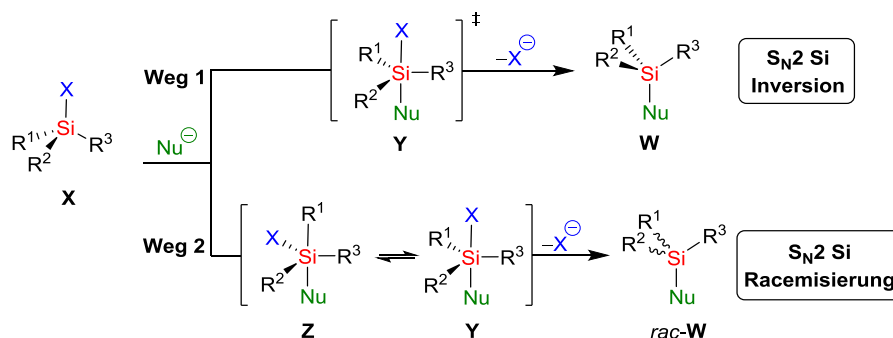


Abbildung 2.16: Stereochemischer Verlauf der S_N2 Substitution am Silicium in Abhängigkeit der Stabilität der durchlaufenen pentakoordinierten Spezies.

Welcher Mechanismus abläuft, welche Folgen sich daraus für die Stereochemie ergeben und welche Ansätze zur Kontrolle bereits existieren, wird im nächsten Unterkapitel erläutert.

2.2.2 Die Rolle des pentavalenten Intermediats

Die folgenreichsten Unterschiede beim Übergang vom Kohlenstoff zum Silicium sind die gesteigerte Atomgröße und die verringerte Elektronegativität. Beide Eigenschaften führen dazu, dass höher koordinierte Spezies (vor allem 5-fach koordinierte) enorm an Stabilität und damit an Relevanz für ablaufende Prozesse gewinnen.^[49] Diese Eigenschaft trifft allgemein für die Elemente ab der zweiten Achterperiode zu. In den 1960er Jahren konnte BERRY die Hypothese eines Bewegungsvorgangs zum Positionswechsel von Substituenten innerhalb solcher pentakoordinierter Spezies bestätigen, sodass dieser nun allgemein als Berry-Pseudo-Rotation (BPR) bekannt ist.^[50]

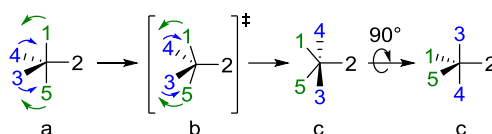


Abbildung 2.17: Einfacher Durchgang der Permutation innerhalb pentakoordinierter Spezies nach BERRY.

In der Vorstellung des ablaufenden Mechanismus bewegen sich die beiden axialen und zwei der äquatorialen Substituenten einer trigonalen Bipyramide (a) gegeneinander und führen über einen entsprechenden Übergangszustand (b) zu einer positionisomeren trigonalen Bipyramide (c) (vgl. Abbildung 2.17). Wenn das Zentralatom eine definierte Stereoinformation trägt, kann dieser Prozess zum Verlust jener führen und stellt somit für Transformationsprozesse an stereogenen Siliciumzentren ein zentrales Problem dar. Ob und in welchem Ausmaß Pseudorotationen stattfinden ist in den meisten Fällen sehr schwer vorherzusagen. Es ist jedoch eindeutig, dass die Stabilität von höherkoordinierten Spezies und damit einhergehend die Möglichkeit zur BPR mit der Anzahl (stark) elektronegativer Substituenten korreliert. Allerdings können stabile pentavalente Spezies auch mit einem reinen Si-C-Substitutionsmuster erzeugt werden. Dies zeigt sich beispielsweise in den Arbeiten von LAMMERTSMA, der mehrzählige Arylliganden verwendet, um die Mechanismen der Permutation innerhalb pentakoordinierter Silane zu untersuchen und dabei den von BERRY postulierten Mechanismus bekräftigen konnte.^[51]

Somit ergeben sich zwei unterschiedlicher Ansätze, um mit der BPR an Si-stereogenen Verbindungen umzugehen, welche sich durch die Art der Substituenten unterscheiden.

2.2.2.1 Unterdrückung der BPR – kinetisch kontrollierte Reaktionsführung

Durch die Wahl der Substituenten kann versucht werden, die BPR während des Transformationsprozesses zu unterdrücken. Dies ist durch das Einbringen vieler (bzw. ausschließlich) Organylsubstituenten, welche die Bildung von sehr langlebigen pentakoordinierten Intermediaten vermeiden, möglich. Somit sollten Transformationsprozesse hauptsächlich durch die

Natur des angreifenden Nucleophils und dessen priorisierte Angriffsseite bestimmt werden und folglich einen stereochemisch klaren Verlauf vorweisen.

Ein Beispiel aus der eigenen Arbeitsgruppe zeigt einen solchen Substitutionsprozess an einem stereogenen Tetraorganosilan mit einem Carbanion als Nucleophil, welcher stereochemisch kontrolliert unter Inversion am Siliciumzentrum abläuft.^[42]

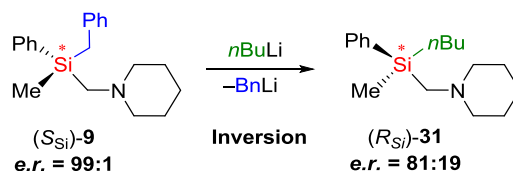


Abbildung 2.18: Kinetisch kontrollierte Si-C- zu Si-C-Substitution unter Inversion am stereogenen Silicium.

Entscheidend für die resultierende Stereochemie ist hier die Angriffsseite des Nucleophils relativ zur Abgangsgruppe. Mittels quantenchemischer Berechnungen konnte gezeigt werden, dass der Übergangszustand des Rückseitenangriffs (welcher zur Inversion führt) gegenüber dem Vorderseitenangriff (welcher Retention ergeben würde) energetisch bevorzugt ist, sodass von einer kinetisch kontrollierten Reaktionsführung gesprochen werden kann. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass im Rahmen dieser Arbeit die Begriffe Retention bzw. Inversion allein auf die räumliche Anordnung der Gruppen vor und nach einer Substitution bezogen werden und unabhängig von der absoluten Konfiguration am stereogenen Zentrum nach CIP-Priorisierung^[1] der Reste eingesetzt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung von Pseudorotationen ist die Insertion des stereogenen Siliciumzentrums in ein Ringsystem. Das Verbinden von Substituenten über einen Ringschluss fixiert deren Position innerhalb pentakoordinierter Intermediate, da ein Platzaustausch zu extrem ungünstigen Konformeren unter sehr hoher Ringspannung führen würde. Dieser Ansatz findet sich häufig in den Arbeiten von OESTREICH,^[52] in denen meist auch eine elektronegative Gruppe, wie z.B. ein Chlorsubstituent oder eine Si-OR Funktion Verwendung findet.

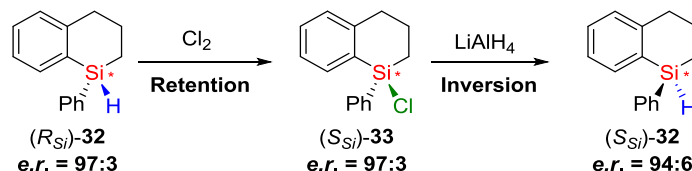


Abbildung 2.19: Stereochemisch definierte Substitutionsreaktionen durch Permutationseinschränkung über ein zyklisches System.

Da hier dennoch stereochemisch klare Verläufe zu beobachten sind, kann festgehalten werden, dass ein elektronegativer Substituent noch nicht zwangsläufig zu Pseudorotationsprozessen führt.

2.2.2.2 Gezielter Einsatz der BPR – thermodynamisch kontrollierte Reaktionsführung

Eine weitere Möglichkeit um mit BPR Prozessen umzugehen, ist diese gezielt herbeizuführen und vorteilhaft auszunutzen. Dazu ist es notwendig möglichst viele elektronegative Substituenten an das zentrale Siliciumatom einzuführen, um die Langlebigkeit pentakoordinierter Spezies zu steigern und die Wahrscheinlichkeit von Positionswechselfvorgängen zu erhöhen. Es wird also absichtlich ein stereogenes Zentrum mit zeitweise labiler Konfiguration erzeugt. In Kombination mit einem Substituenten, welcher selbst ein Chiralitätselement enthält und als eine Art chirales Rückgrat fungiert, kann dies ausgenutzt werden. Über Rotationsprozesse kann sich die Konfiguration am Siliciumzentrum relativ zu der des Rückgrats einstellen. Dieser Effekt ist gut an dem bereits unter 2.1.3 genannten Beispiel^[33] aus dem eigenen Arbeitskreis zu erkennen, indem das stereogene Zentrum im (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) Substituenten zu einer Unterscheidung der diastereotopen Methoxygruppen während der Substitution dieser durch ein Lithiumalkyl führt.

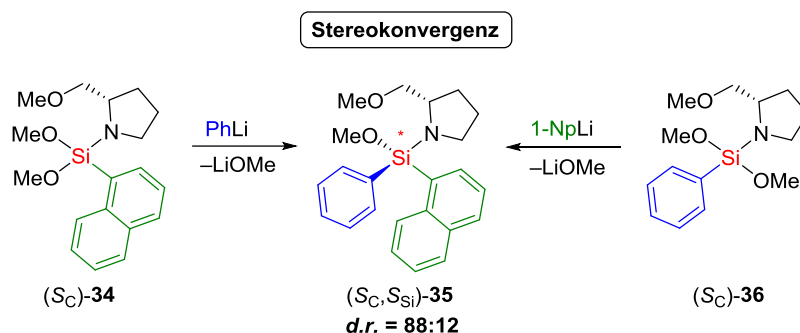


Abbildung 2.20: Thermodynamisch kontrollierte komplementär wechselseitige asymmetrische Synthese unter Stereokonvergenz am Siliciumzentrum.^[33]

Da die Reaktion bei wechselseitig komplementärer Desymmetrisierung am Siliciumzentrum unter Stereokonvergenz verläuft, handelt es sich um eine thermodynamisch kontrollierte Reaktionsführung (vgl. Abbildung 2.20). Auch hier konnten quantenchemische Rechnungen zu einer Untermauerung der Mechanismushypothese führen, in der mehrere Schritte der BPR stattfinden, welche schließlich den selektiven Austritt von einer der beiden Methoxygruppen begünstigt.^[41]

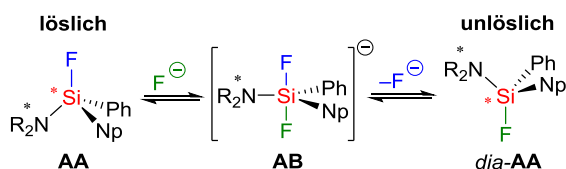


Abbildung 2.21: Ausnutzung der Permutation zur Isomerenanreicherung über Epimerisierung.

Ein weiteres Beispiel zeigt die Diastereomerenanreicherung durch Zugabe von Fluorid in Lösung, was die Ausbildung der pentakoordinierten Spezies und somit die Überführung in das

thermodynamisch günstigere Isomer und Entfernen dessen durch Ausfällen aus der Lösung ermöglicht.^[53]

Die angeführten Beispiele zeigen, dass es möglich ist Transformationen an stereogenen Silanen gezielt entweder kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert durchzuführen. Welcher Ansatz zur Kontrolle der Stereochemie sinnvoll ist, koppelt sich extrem eng an die Anzahl der elektronegativen Substituenten innerhalb des pentakoordinierten Intermediates. Bisher scheint es so, dass bei null bis einem elektronegativen Substituenten die BPR größtenteils unterdrückt wird und stabile Konfigurationen am Silicium unter kinetischer Reaktionskontrolle erhalten werden können. Ab einer Anzahl von drei elektronegativen Substituenten wird die BPR begünstigt und somit eine zeitweise labile Konfiguration am Silicium erzeugt, welche sich thermodynamisch relativ zu einem zweiten Chiralitätselement einstellen lässt. Eher ungünstig sollten somit Systeme im Zwischenbereich mit zwei elektronegativen Substituenten sein, da hier eine unklare Gewichtung der ablaufenden Mechanismen vorliegen könnte.

2.2.3 Chemo- und stereoselektive Substitutionen

Bisher wurden verschiedene Synthesewege zum Aufbau funktionalisierter siliciumstereogener Silane sowie mögliche Reaktionsmechanismen und Einflussfaktoren auf die Transformation dieser vorgestellt. Nun folgt eine Übersicht bereits bekannter Substitutionen (in Bezug auf deren Stereoverlauf), sowie Paarungen von Nucleophilen und Nucleofugen, welche noch Untersuchungsbedarf bezüglich deren stereochemischen Verhaltens aufweisen (vgl. Abbildung 2.22). Es wird sich hier auf Silicium-Element-Bindungen beschränkt, welche die Elemente H, C, N und O beinhalten.

Chemoselektivität und Stereochemie ausgewählter Substitutionen		
Si-OR	→	Si-H Beispiele
Si-NR ₂	→	Si-OR bekannt
Si-CR ₃	→	Si-CR ₃ erste Hinweise
Si-OR	→	Si-CR ₃
Si-NR ₂	→	Si-OH
Si-OR	→	Si-NR ₂ Untersuchungs-
Si-CR ₃	→	Si-OR bedarf
Si-CR ₃	→	Si-NR ₂

Abbildung 2.22: Kurzübersicht ausgewählter Transformationen von Silicium-funktionalisierungen mit Bezug zum Wissen um deren Chemo- und Stereoverlauf.

2.2.3.1 Hydrierungen von Alkoxysilanen

Die Umsetzung von Si-OR-Funktionen verschiedener Sterik und elektronischer Eigenschaften mit aluminiumhaltigen Hydrierungsreagenzien hat sich schon früh als gut durchführbar und sehr selektiv herausgestellt.^[14,15] Im Allgemeinen wurde hier ein Stereoverlauf unter Retention

am Siliciumzentrum beobachtet, was mit neueren Studien von OESTREICH^[38] im Einklang steht und in einem Beispiel von TOMOOKA^[36] sogar auf ein Silanol zutrifft.

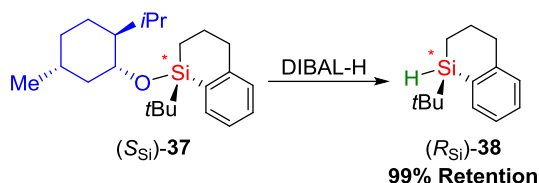


Abbildung 2.23: Beispiel für eine stereoselektive Si–OR zu Si–H Transformation.^[38]

SOMMER und CORRIU beschreiben auch die Umsetzung dieser Si–OR-Systeme mit Lithium-, Natrium und Kaliumalkoxiden. Hier zeigten die Lithium- und Natriumreagenzien meist den Stereoverlauf der Retention, während unter der Beteiligung von Kalium häufig die Racemisierung des stereogenen Siliciums beobachtet wurde. Da sich laut der Autoren immer noch Reste der nicht-metallierten Alkohole in den Reaktionsgemischen befanden, liegt hier eine große Bandbreite von Einflussfaktoren auf den Stereoverlauf vor, was die Suche um plausible Erklärungsansätze erschwert.

2.2.3.2 Alkoholyse von Aminosilanen

Innerhalb der Dissertation von Jonathan BAUER aus dem eigenen Arbeitskreis wurde der Stereoverlauf der Alkoholyse bzw. Silanolyse von stereogenen Aminosilanen untersucht und festgestellt, dass es sich hierbei um Inversion handelt.^[33,54] Interessant an diesem Beispiel ist, dass die Reaktivitätsabstufung zwischen der Si–N- und Si–O-Bindung des bifunktionalisierten Edukts groß genug ist, um eine zusätzliche chemoselektive Umsetzung zu ermöglichen.

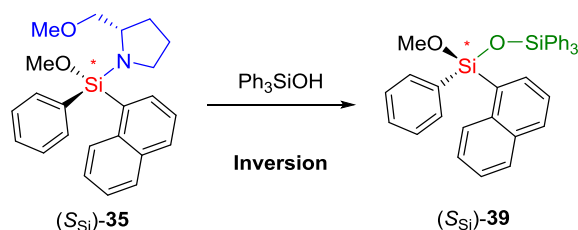


Abbildung 2.24: Silanolyse eines stereogenen Silazans unter Inversion der Konfiguration.^[33]

Für die Umkehrreaktion der Si–OR- zu Si–N-Substitution lassen sich hingegen noch keinerlei Hinweise zur Stereochemie finden. Dies kann damit begründet werden, dass die entsprechende direkte Substitution auch am achiralen System thermodynamisch ungünstig ist und somit zu den eher unüblichen Reaktionen der Siliciumchemie gehören. Die Erschließung dieses Reaktionstypus durch Jonathan BAUER^[55] und fortlaufende Arbeiten innerhalb unserer Gruppe^[56] lassen jedoch zukünftige stereochemische Studien erwarten.

2.2.3.3 Substitution von Methoxysilanen mit Alkylolithiumreagenzien

Die Reaktion von Alkoxysilanen mit Alkylolithiumreagenzien ist in der Literatur unter der Angabe verschiedener stereochemischer Verläufe sowohl bezüglich des Resultats als auch der Eindeutigkeit zu finden.^[14,15] Zum Teil werden jedoch sehr klare Reaktionsverläufe erzielt, die mit Angaben von bis zu 100% Retention oder Inversion versehen wurden. Da die Substitution von Methoxysilanen mit Alkylolithiumreagenzien auch einer hohen Chemoselektivität folgt,^[54] erscheint diese Kombination als sehr interessant für stereochemische Studien.

2.2.3.4 Nucleophile Substitution an aktivierten Si–C-Bindungen

Wie unter 2.2.2 bereits erwähnt, stellen reine Organosilane mit einer aktivierten Si–C-Bindung sehr verheißungsvolle Systeme dar, um Substitutionsverläufe zu erzeugen, welche unter Vermeidung von langlebigen Intermediaten stattfinden. Den größten Erfolg verspricht dabei die zusätzliche Verwendung eines Kohlenstoffnucleophils. Die bisher einzigen literaturbekannten stereochemischen Untersuchungen solcher Si–C- zu Si–C-Transformationen stammen von Stephan KOLLER^[57] aus der eigenen Gruppe und fanden ebenfalls bereits Erwähnung.^[42] An nicht stereogenen Siliciumzentren wurde jedoch an der Substitution von aktivierten Si–C-Bindungen mit starken Nucleophilen geforscht. Das wohl bekannteste Beispiel, in dem eine Art nucleophile Substitution einer Si–C-Bindung stattfindet, ist unter dem Namen Protodesilylierung^[58] bekannt und wird unter anderem in der TAMAO-FLEMING-Oxidation genutzt.^[59]

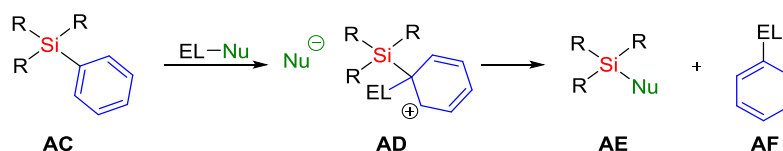


Abbildung 2.25: Mechanismus der elektrophilen aromatischen *ipso* Substitution von Silylresten.

Hierbei wird die Si–C-Bindung durch Protonierung am α -Kohlenstoffatom geschwächt und damit die Tendenz zur Abspaltung der organischen Gruppe verstärkt. Dieses Prinzip lässt sich auf die Aktivierung der Si–C-Bindung mit anderen starken Elektrophilen übertragen, sodass es nicht immer an saure Reaktionsbedingungen gekoppelt sein muss.^[60]

In den Arbeiten von O'SHEA findet sich die Si–C-Spaltung von verschiedenen aliphatischen und aromatischen Resten an Siliciumzentren. Hier gelingt die Bindungsschwächung nicht durch Erzeugung einer echten Ladung, sondern nur durch das Vorhandensein von Partialladungen, die beispielsweise durch elektronegative Heteroatome innerhalb des Substituenten entstehen.^[61,62] Es werden Sauerstoffnucleophile wie Alkoxide oder Silyloxide verwendet, deren nucleophilier Charakter durch Kombination mit schwach koordinierenden Gegenionen stark erhöht ist und somit zur Si–C-Bindungsspaltung ausreicht. Diese Reaktionen werden

genutzt, um die nucleofugen Gruppen auf ein Kohlenstoffelektrophil (in der Regel Carbonyle oder Imine) zu übertragen.

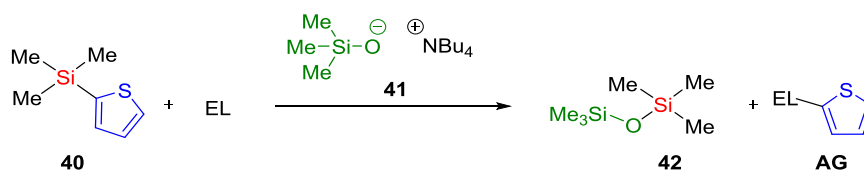


Abbildung 2.26: Siloxidinitiierte Spaltung einer aktivierten Si–C Bindung mit direkter Übertragung des frei gewordenen Nucleofugs auf ein Elektrophil nach O'SHEA.^[62]

Der Si–C- zu Si–C-Austausch an nicht stereogenen Silanen ist vor allem aus Reaktionen bekannt, in denen die zu spaltende Si–C-Bindung durch Ringspannung aktiviert wird.^[63] Somit finden zyklische Organosilane beispielsweise auch den Einsatz als Monomere in der ringöffnenden Polymerisation.^[64]

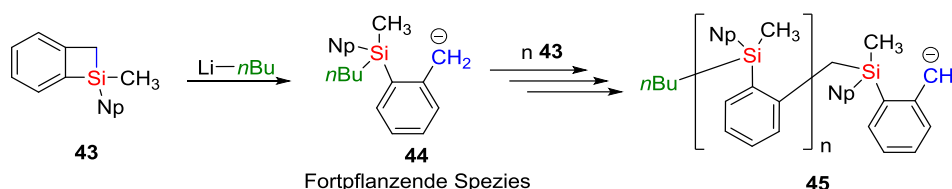


Abbildung 2.27: Anionische ringöffnende Polymerisation mit einem siliciumorganischen Monomer.^[64]

Zur Zeit der 1990er Jahre beschäftigte sich LUKEVICS umfassend mit der Abgangsgruppenqualität von verschiedenen O-heterozyklischen Substituenten am Silicium (und Germanium), vorrangig bezüglich der Reaktion mit Hydrierungsreagenzien.^[65,66] Hier stellte sich heraus, dass die Dihydrofuranylegruppe (DHF) die höchste Reaktivität im Substitutionsexperiment zeigte (vgl. Abbildung 2.28). Auch durch Lithiumalkyle und Lithiumamide lässt sich diese Funktionalität am Silicium mit guten Ausbeuten ersetzen,^[67,68] was sie als Nucleofug für stereochemische Transformationsstudien höchst interessant macht.

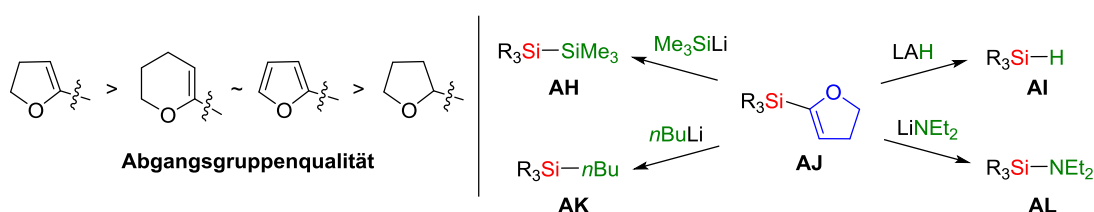
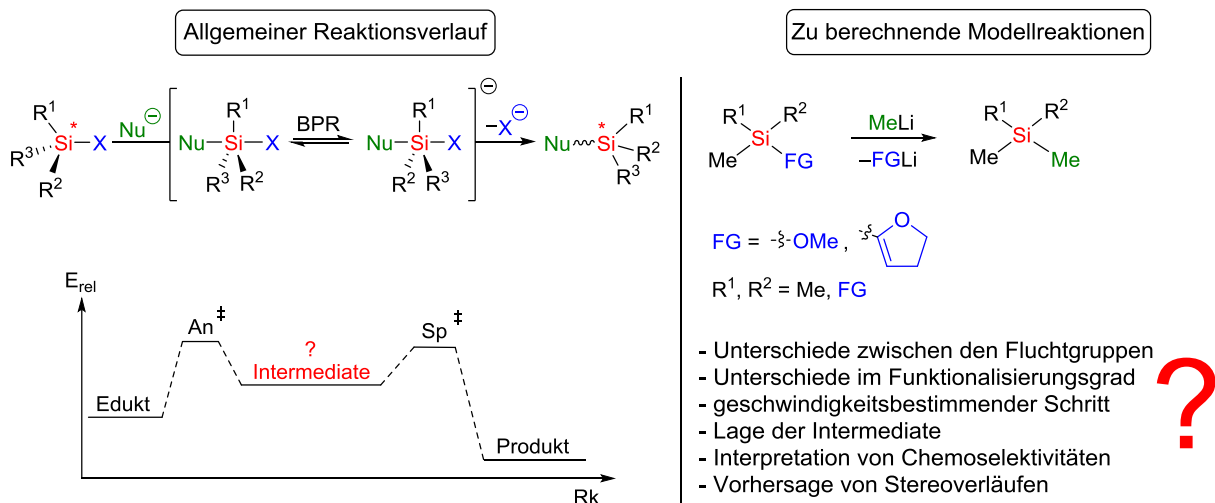


Abbildung 2.28: Reaktivitätsabstufung O-heterozyklischer Silane gegenüber der Hydrierung (links);^[68] Mögliche Nucleophile zur Transformation der Dihydrofuranylegruppe am Silicium (rechts).^[67,68]

Die vorgestellte Übersicht zum bisherigen Forschungsstand bezüglich des Aufbaus und der Transformation funktionalisierter stereogener Siliciumzentren zeigt, dass noch hoher Untersuchungsbedarf zum detaillierten Verständnis und der damit verbundenen Ermöglichung der Kontrolle solcher Reaktionen herrscht. Aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen ergeben sich jedoch auch konkrete Ansatzpunkte, welche zur Formulierung von Fragestellungen und Forschungszielen dienen, die dieser Arbeit zu Grunde gelegt wurden.

3 Zielsetzung

Diese Arbeit soll zur Erweiterung des grundlegenden Verständnisses um die stattfindenden Prozesse während der nucleophilen Substitution an funktionalisierten stereogenen Siliciumzentren dienen. Die Besonderheit des Siliciums, im Gegensatz zum Kohlenstoff, besteht in der Möglichkeit zur Ausbildung pentavalenter Intermediate, welche zur Permutation fähig sind und demnach die Gefährdung der stereochemischen Integrität mit sich bringen. Dies findet umso wahrscheinlicher statt, je mehr elektronegative Substituenten das Siliciumzentrum umgeben. Ein Ansatz zur Erzeugung stereochemisch definierter Reaktionspfade ist demnach, die Anzahl elektronenziehender Gruppen möglichst gering zu halten und soll in dieser Arbeit angewendet werden. Die Substitution von Methoxysilanen durch Lithiumalkyle wird in der Siliciumchemie häufig verwendet und wird mit dem Stereoverlauf der Retention in Verbindung gebracht. Eine organische Fluchtgruppe stellt die Dihydrofuranylfunktion dar. Sie ist ebenfalls durch Lithiumalkyle ersetzbar und wurde in Bezug auf ihren stereochemischen Substitutionsverlauf jedoch bisher nicht betrachtet. In einem Teil der Arbeit sollen Reaktionsprofile der Substitution von Methoxy- und DHF-Silanen mit Methylithium berechnet werden. Sie sollen eine Basis für mechanistische Interpretationen bieten, welche zur Erklärung experimenteller Beobachtungen beitragen und die Möglichkeiten zur selektiven Reaktionsführung erhöhen.



Den größeren Anteil der Arbeit sollen experimentelle Studien darstellen. Diese gliedern sich in den Aufbau funktionalisierter stereogener Silane und deren fortführende Transformation. Die asymmetrische Synthese soll durch nucleophile Substitution einer von zwei stereotopen Fluchtgruppen am prostereogenen Silan durch ein Lithiumalkyl erfolgen. Die chirale Induktion soll über ein chirales Rückgrat realisiert werden, sodass es sich bei den resultierenden siliciumstereogenen Systemen um Diastereomere handeln wird. Je nach Reaktionsreihenfolge ist die asymmetrische Synthese als reagenz- oder substratinduziert zu bezeichnen. Die

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Theoretische Studien zur Berechnung von Reaktionspfaden

Der Aufbau von Organosilanen durch sukzessive nucleophile Substitution mit Metallorganylanen, ausgehend von mehrwertigen Methoxysilanen, ist zu einem gängigen Syntheseweg geworden.^[69,70] Eine theoretische Betrachtung der Reaktion von Methoxysilanen mit Kohlenstoff-nucleophilen soll einerseits das Verständnis der ablaufenden Mechanismen fördern und andererseits eine Erklärungsbasis für die Stereoverläufe der Substitutionsreaktionen an stereogenen Silanen liefern, die in den experimentellen Kapiteln dieser Arbeit beobachtet wurden.

Zur Visualisierung der Energiediagramme und der dazugehörigen Strukturen wurde ein einheitlicher Farbcode verwendet. Die angreifende Gruppe wurde immer in Grün markiert, während die austretende Gruppe einen blauen Farbton besitzt. Für das zentrale Siliciumatom wurden die Farbe Rot festgelegt. Um die Beweglichkeit angreifender oder austretender Gruppen in Übergangszuständen besser darzustellen wurden Pfeile als Hilfsmittel eingesetzt. Die Bezeichnungen der unterschiedlichen stationären Punkte in einer Substitutionsreaktion wurden in den Abbildungen und Schemata wie folgt abgekürzt:

Ed: Edukt

An: Übergangszustand von dem Angriff des Methanids am Edukt

IM1: Intermediat, bei welchem sich die zuvor angreifende Gruppe in axialer Position einer trigonal-bipyramidalen Geometrie befindet

BPR: Übergangszustand für eine Berry-Pseudo-Rotation

IM2: Intermediat, bei welchem sich die Abgangsgruppe in der axialen Position einer trigonal-bipyramidalen Geometrie befindet

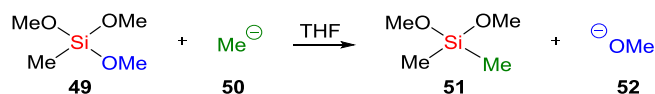
Sp: Übergangszustand für den Austritt der Abgangsgruppe

Pr: Produkt

4.1.1 Vereinfachtes Substitutionsmodell mit anionischen Spezies

In der Erstellung eines ersten theoretischen Modells wird von freien Anionen ausgegangen. Diese Vereinfachung, welche die Anwesenheit und räumliche Position von koordinierten Gegenionen sowie die erste Solvatationssphäre außer Acht lässt, verringert die Anzahl der Atome, sowie mögliche Geometrien, was die Rechenzeit extrem beschleunigt und in dieser Weise auch häufig in der Literatur verwendet wird.^[71,72] Als erstes wird die nucleophile Substitution eines Methylanions an einem Trimethoxysilan modelliert. Zusätzlich wird eine polare Reaktionsumgebung angenommen, da sich Anionenrechnungen in der Gasphase als

problematisch herausgestellt haben.^[73] Daher wird THF als Lösungsmittel mit dem PCM Modell vorgegeben.



Schema 4.1: Reaktionsgleichung der berechneten Substitution.

Die Berechnung der Reaktion lieferte folgende stationären Punkte: Die Edukte in Form des tetraedrischen Trimethoxysilans und des Methanids (**Ed**), den Übergangszustand des axialen Angriffs des Methanids (**An**), das daraus resultierende Intermediat (**IM1**) mit dem Methanid in axialer Position, und das zweite Intermediat (**IM2**), welches aus **IM1** über einen Schritt der Berry-Pseudo-Rotation (**BPR**) zugänglich ist und beide axialen Positionen mit Methoxygruppen besetzt. Letztlich wurde auch der Übergangszustand (**Sp**) des nucleofugen Austritts von einer axial stehenden Methoxygruppe und das daraus resultierende Produkt (**Pr**) gefunden, welches aus dem tetraedrischen Dimethoxysilan und einem freien Methoxid besteht (vgl. Abbildung 4.1).

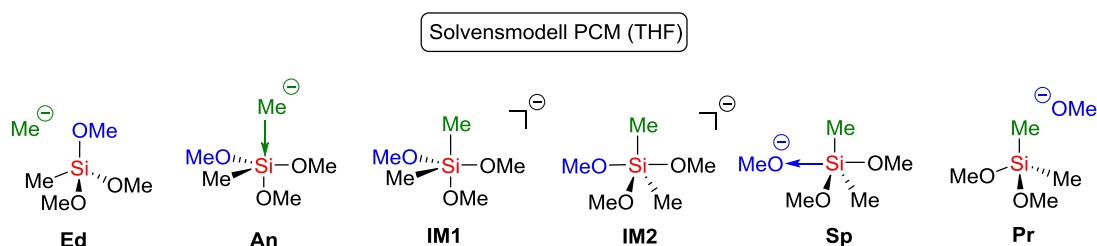
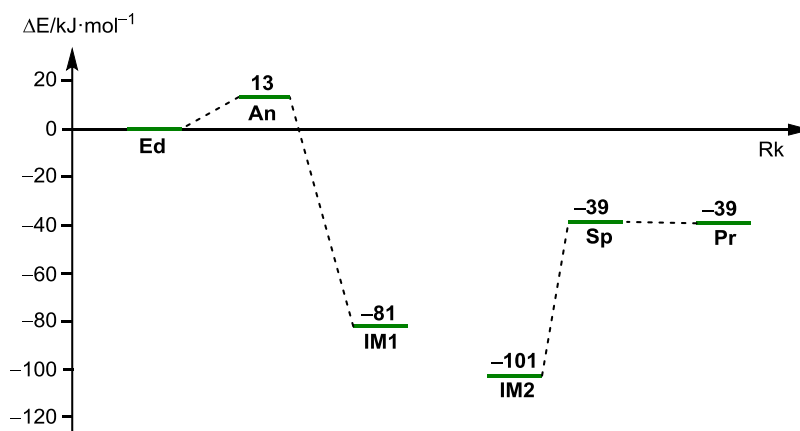


Abbildung 4.1: Strukturen zu den stationären Punkten des Energiediagramms Schema 4.2.

Der Übergangszustand der BPR zur Umwandlung von **IM1** in **IM2** konnte nicht lokalisiert werden. Die berechneten relativen Energien der geometrieoptimierten Strukturen auf dem theoretischen Niveau M062X/6-311+G(df) sind zur Veranschaulichung in einem Energie-diagramm zusammengefasst.



Schema 4.2: Reaktionsverlauf der nucleophilen Substitution einer Methoxygruppe durch ein Methylanion an einem Siliciumzentrum unter Verwendung des PCM-Solvensmodells mit THF als Lösungsmittel [M062X/6-311+G(df)].

Die Eduktenergie stellt den Referenzwert des Reaktionsverlaufs dar. Durch den axialen Angriff (bezogen auf eine der nicht austretenden Methoxygruppen) des Methanids **An** konnte das um -81 kJ/mol günstigere Intermediat **IM1** gebildet werden. Die Angriffsbarriere liegt mit 13 kJ/mol sehr niedrig. Das zweite Intermediat **IM2**, welches über eine Berry-Pseudo-Rotation entstehen kann, ist mit -101 kJ/mol thermodynamisch noch günstiger als **IM1**. Durch die axiale Anordnung der Methoxygruppe kann deren Austritt erfolgen. Die Spaltungsbarriere liegt bei 62 kJ/mol, bezogen auf das dazugehörige Intermediat **IM2**. Das Produkt dieser Substitutionsreaktion liegt auf dem gleichen energetischen Level wie der Übergangszustand des Methoxidaustritts.

- Die Intermediate liegen energetisch deutlich niedriger als das Produkt. Somit würde die Reaktion nicht ablaufen was den experimentellen Beobachtungen widerspricht.
- Die Bildung von Lithiummethoxid wird bei diesem Modell nicht berücksichtigt. Sie stellt vermutlich die Triebkraft der Reaktion dar.

Die Modellierungen von anionischen Mechanismen im PCM schließen die Bildung von Lithiummethoxid aus. Dass die Rolle von Salzen jedoch für den Reaktionsverlauf entscheidend sein kann, wurde anhand andere Beispiele bereits beobachtet.^[55] Aus diesem Grund sollten die Lithiumaggregate im Weiteren mit einbezogen werden.

4.1.1.1 Anpassung des Modells zur Mechanismusberechnung

Zur Berechnung der Substitutionspfade unter Beteiligung des Lithiums als Gegenion muss zunächst geklärt werden, welche Form der Aggregation und der Geometrie in der Startstruktur ein gutes Modell darstellt. Für Methyllithium kann angenommen werden, dass es in einem koordinierenden Lösungsmittel zu einem kleineren Aggregat aufgebrochen wird,^[74] sodass es für die Berechnung als dimere Struktur angenommen wird. Außerdem ist ein koordinatives Verhalten von Methoxygruppen an die Metallzentren bereits beobachtet worden,^[54] und erscheint hier auch sinnvoll, da die reaktiven Zentren so in eine räumliche Nähe gebracht werden können. Theoretisch sind nun verschiedene Wechselwirkungsmuster zwischen dem Methoxysilan und dem Lithiumdimer denkbar (Abbildung 4.2). Neben dem Lithiumdimer und der Koordination von Methoxygruppen an die Metallzentren wird zusätzlich die erste Sphäre der Ethermoleküle berücksichtigt, um die Koordinationsstellen des Lithiums abzusättigen.

Verschiedene Wechselwirkungsmöglichkeiten des Eduktes mit dem Lithiumdimer

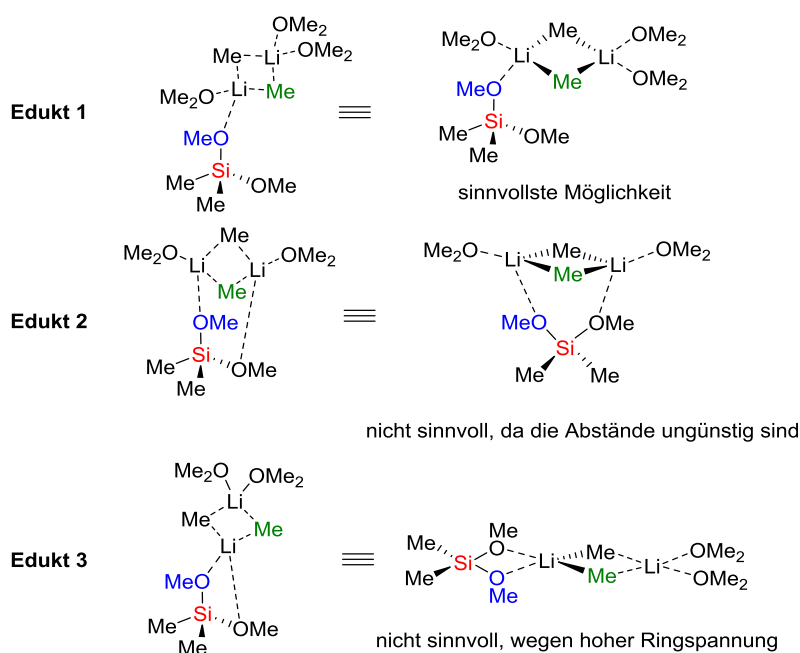
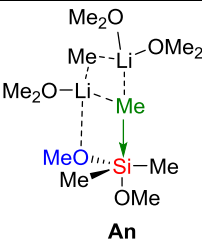
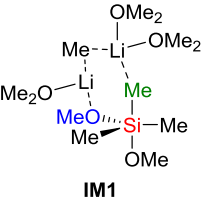


Abbildung 4.2: Verschiedene Wechselwirkungsmöglichkeiten des Eduktes mit dem Lithiumdimer unter Berücksichtigung der ersten koordinierenden Lösungsmittelsphäre.

Auf den ersten Blick wirken Edukt 2 und Edukt 3 günstiger, da sie mit jeweils zwei Methoxygruppen an das Metallorganyl koordinieren, wodurch eine Entropieerhöhung auftreten sollte. Die beiden Methoxygruppen könnten gleichzeitig nur ein Lithiumzentrum koordinieren (Edukt 3) und so ein vierring-artiges Gerüst aufbauen. Diese Startstruktur ist jedoch durch die hohe Ringspannung ungünstig und erschwert den Angriff der Methylgruppe. Alternativ kann die zweite Methoxygruppe mit dem anderen Lithium des Dimers wechselwirken. Jedoch ist auch hier die Geometrie für einen Methanidangriff auf das Silicium wegen der Abstände und der Winkel eher ungünstig. Am sinnvollsten sieht Edukt 1 aus, da sich das carbanionische Zentrum ohne große Verzerrung der anderen Molekülbereiche in Richtung des Siliciums bewegen kann.

Aufgrund der beachtlichen Größe des Systems wurden nur Rechnungen in der Gasphase durchgeführt. Da bereits koordinierende Ethermoleküle mitberücksichtigt wurden, sollte ein Lösungsmittelmodell kaum Auswirkungen auf die quantitativen Aussagen haben. Um gute Ergebnisse unter zeitlich möglichst geringem Rechenaufwand zu erhalten, wurden Benchmarks für das Dimethoxydimethylsilan mit der Methode M062X und den Basissätzen 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-311+G(df) durchgeführt. Verglichen wurden die relativen Energien der Übergangszustände des nucleophilen Angriffs (**An**) und der daraus entstehenden Intermediate (**IM1**).

Tabelle 4.1: Abweichungen zwischen den mit unterschiedlichen Basissätzen berechneten Energien eines Übergangszustands und eines Grundzustands der nucleophilen Substitution am Dimethoxydimethylsilan mit einem Methyllithiumdimer unter Berücksichtigung der Etherkoordinationssphäre. Die mit M062X/6-31+G(d) berechnete Energie mit Korrektur zur Nullpunktschwingung in kJ/mol dient als Referenz.

	Übergangszustand	Grundzustand
	 <p style="text-align: center;">An</p>	 <p style="text-align: center;">IM1</p>
Methode/Basissatz	Abweichung in kJ/mol	Abweichung in kJ/mol
M062X/6-31+G(d)	0	0
M062X/6-311+G(d)	-2	-1
M062X/6-311+G(df)	-2	7

Die berechneten Energien für die Übergangszustände unterscheiden sich in Abhängigkeit der Basissätze nicht signifikant. Die Grundzustandsberechnung der Intermediatsstruktur weicht unter Verwendung des mittleren Basissatzes 6-311+G(d) ebenfalls nur minimal von der Referenz ab, während der hohe Basissatz mit 7 kJ/mol einen etwas höheren Unterschied ergibt, der aber noch im Toleranzbereich liegt. Für nachfolgende quantenchemische Betrachtungen sollte somit der Basissatz 6-31+G(d) ausreichen und somit eine deutlich kürzere Rechenzeit vonnöten sein. Jedoch wurden manche Reaktionspfade auch mit dem höchsten Basissatz 6-311+G(df) zur Kontrolle nachgerechnet. Dies ist jeweils einzeln vermerkt.

4.1.2 Substitution von Mono-, Di- und Trimethoxysilanen mit Methyllithium

In diesem Unterkapitel werden die Energieprofile für die nucleophile Substitution von Mono-, Di- und Trimethoxysilanen mit Methyllithium diskutiert. Dabei werden die beiden Aspekte des selektiven sukzessiven Austauschs der Methoxygruppen und des hypothetischen, stereochemischen Verlaufs unter der Annahme chemisch nicht äquivalenter Substituenten genauer betrachtet. Die hier dargestellten Modellierungen wurden auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d) durchgeführt, wobei einzelne Rechnungen stichprobenweise auf dem höheren Niveau M062X/6-311+G(df) durchgeführt wurden. Die Angabe dieser Energien erfolgt in Klammern.

Um die Übersichtlichkeit der Molekülstrukturen zu erhöhen und den Fokus mehr auf das zentrale Siliciumatom zu lenken wird das Lithiumdimer entsprechend Abbildung 4.3 vereinfacht dargestellt.

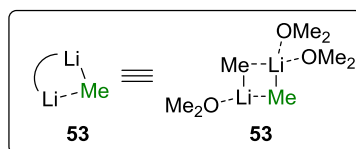


Abbildung 4.3: Im Folgenden verwendete vereinfachte Darstellung des Methyllithiumdimers mit der ersten Ether-Koordinationssphäre.

Die Verbindung der Lithiumzentren über das nicht an der Substitution beteiligte Carbanion ist wichtig, da diese über die Reaktion hinweg unverändert bleibt.

4.1.2.1 Substitution von Methoxytrimethylsilan mit Methyllithium

Im Folgenden wird die nucleophile Substitution eines Methoxy substituenten am Beispiel von Methoxytrimethylsilan durch ein Methanid aus einem Methyllithiumdimer unter der Berücksichtigung der ersten Ether-Koordinationssphäre vorgestellt.

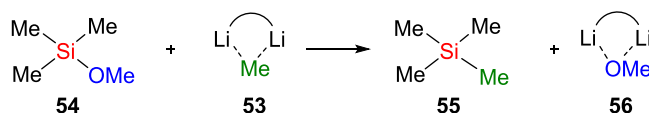


Abbildung 4.4: Reaktionsgleichung der Substitution von Methoxytrimethylsilan mit Methyllithium.

Die Strukturen der berechneten Grund- und Übergangszustände des Reaktionspfades sind in Abbildung 4.5 dargestellt und enthalten die zuvor festgelegten Codierungen zur Kennzeichnung wichtiger Gruppen und Bewegungen.

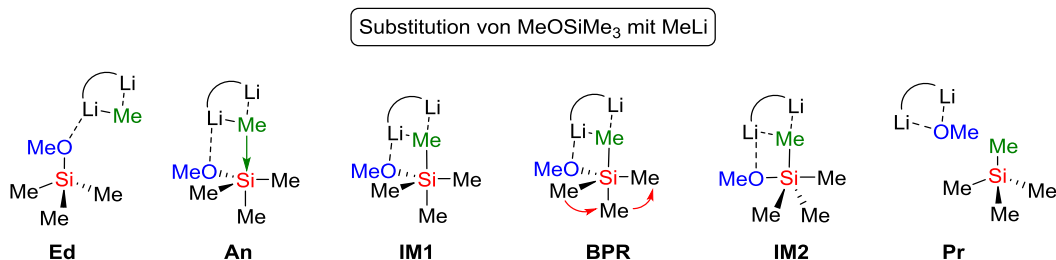
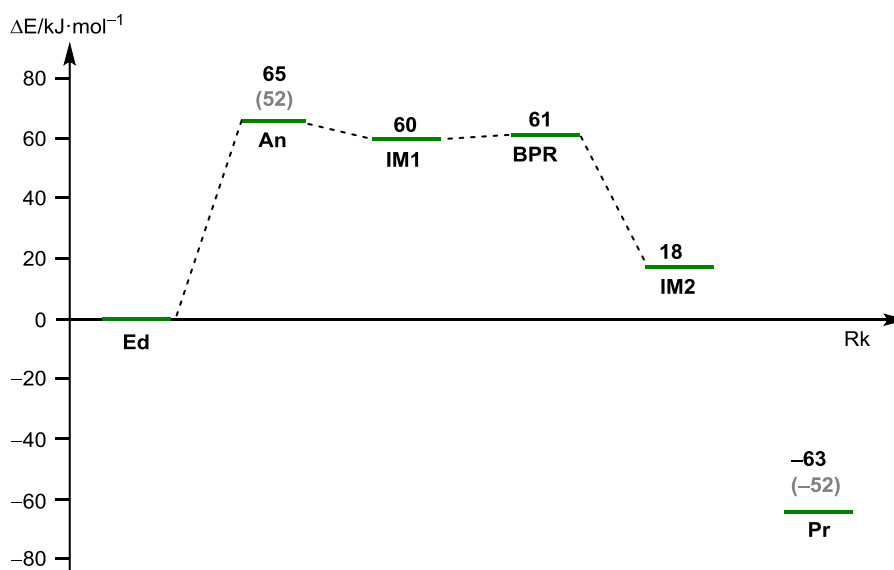


Abbildung 4.5: Strukturen zu den stationären Punkten des Energiediagramms Schema 4.3.

Die berechneten relativen Energien der geometrieoptimierten Strukturen auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d) sind zur Veranschaulichung in einem Energiediagramm dargestellt.



Schema 4.3: Reaktionsverlauf der nucleophilen Substitution an Methoxytrimethylsilan mit Methyllithium unter Berücksichtigung von Lithiumaggregaten und der ersten Ether-Koordinationsphäre. Die Rechnungen erfolgten in der Gasphase auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau. Einzelne Punkte wurden zusätzlich unter Verwendung des 6-311+G(df) Basissatzes (Werte in Klammern und grau gefärbt) kalkuliert.

Das Sauerstoffatom der Methoxygruppe im tetraedrischen Edukt (**Ed**) koordiniert das Lithiumalkyldimer. Durch diese Koordination wird die Methylgruppe in räumliche Nähe zum Siliciumzentrum gebracht. Der Angriff des Methanids erfolgt axial in Bezug auf einen Methylsubstituenten und führt über eine Barriere von 65 kJ/mol zu **IM1**, in dem die (koordinierende) Methoxygruppe eine äquatoriale Position bekleidet. Da ein axialer Austritt für die Methoxygruppe günstiger ist als ein äquatorialer, erfolgt eine Berry-Pseudo-Rotation, welche eine sehr niedrige Barriere von nur 1 kJ/mol zeigt (**BPR**). Das zweite Intermediat **IM2**, in dem die Methoxygruppe in axialer Position angesiedelt ist, liegt um 42 kJ/mol niedriger als **IM1**. Aus diesem Grund ist die Rotation hin zu **IM2** sehr favorisiert und eine Rückumwandlung erscheint eher ungünstig. Ausgehend von **IM2** kann über einen axialen Austritt der Methoxygruppe das wiederum tetraedrische Tetramethylsilan gebildet werden, welches zusammen mit dem gemischten Lithiumaggregat die energetisch tief liegende Produktstruktur **Pr** darstellt. Der Übergangszustand dieses letzten Schrittes ließ sich nicht lokalisieren. Ein „Scan“ der Si–OMe-Bindungslänge zeigt eine fast barrierefreie Abspaltung. Die stationären Punkte wurden teilweise ebenfalls mit der Methode M062X/6-311+G(df) berechnet, wobei dieselben Trends beobachtet wurden.

- Bei dem Angriff des Methanids aus dem Lithiumdimer handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.
- Die Intermediate liegen energetisch höher als das Edukt.
- Ein irreversibler Schritt der Berry-Pseudo-Rotation führt zur Positionierung der Methoxyabgangsgruppe in axialer Stellung.

- Der axiale Austritt ist barrierefrei und führt zum energetisch tiefer liegenden Produkt.

4.1.2.2 Auswirkung des mechanistischen Verlaufs auf die Stereochemie des Siliciums

An dieser Stelle soll der eben vorgestellte Reaktionspfad der Substitution eines Monomethoxysilanes mit einem Lithiumalkyl unter der Annahme betrachtet werden, dass es sich um ein stereogenes Siliciumzentrum handelt. Dazu werden den Methylgruppen unterschiedliche Prioritäten zugeordnet, um ein formales Chiralitätszentrum zu erzeugen. Dabei erhält das angreifende Methanid die höchste Priorität, um eine zusätzliche Konfigurationsänderung durch den O zu C Austausch während der Substitution zu vermeiden.

Durch die Vorkoordination des Lithiumalkyls über die Methoxygruppe sind die Möglichkeiten zum Angriff dieser an das Siliciumzentrum stark eingeschränkt. Sie kann axial bezüglich jedes Substituenten 2-4 angreifen, wird jedoch immer seitlich zur Methoxygruppe positioniert sein. Somit erfolgt der Angriff aus dem gleichen stereochemischen Raum wie die vorkoordinierende Abgangsgruppe, ist rotationssymmetrisch um die Si–O-Bindung angeordnet und verläuft daher ohne Einfluss auf die Stereochemie (Abbildung 4.6).

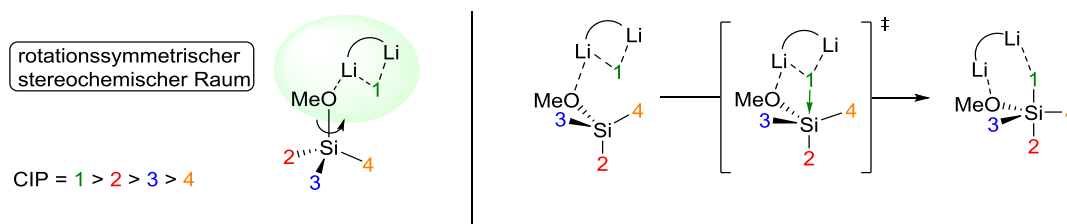
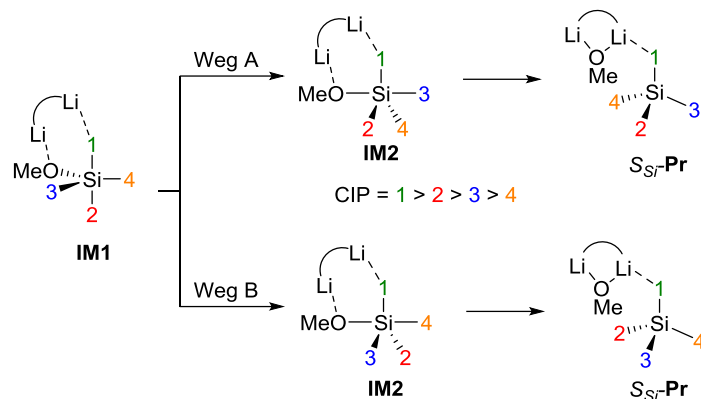


Abbildung 4.6: Darstellung der Rotationssymmetrie des stereochemischen Raums, aus dem der nucleophile Angriff stattfindet (links), sowie des nucleophilen Angriffs selbst (rechts).

Im pentavalenten Intermediat **IM** ist das nucleophile Methanid (hier 1) über das Lithiumdimer mit der äquatorialen Methoxygruppe in einer Art Zyklus verbunden. Für die Berry-Pseudo-Rotation, welche die Methoxygruppe in die zum Austritt günstigere axiale Position überführt, bleiben dem System somit nur zwei Möglichkeiten, welche unter Vermeidung von sehr ungünstigen Konformationen mit hoher Ringspannung ablaufen können (vgl. Schema 4.4). Dabei rotiert entweder Substituent 3 (Weg A) oder Substituent 4 (Weg B) in die axiale Stellung. Der axiale Austritt des Methoxids führt in beiden Fällen zu einem Tetraorganosilan, welches die (S_{Si})-Konfiguration trägt. Somit entsteht unabhängig von der Richtung der Rotation dieselbe Konfiguration im Produkt, welche zusätzlich der Eduktkonfiguration entspricht. Es handelt sich bei der nucleophilen Substitution eines Methoxysilans mit einem Lithiumalkyl also um einen stereochemisch sehr definierten Reaktionsweg, wenn die Intermediate sich energetisch stark unterscheiden, sodass die Berry-Pseudo-Rotation einen irreversiblen Schritt darstellt.



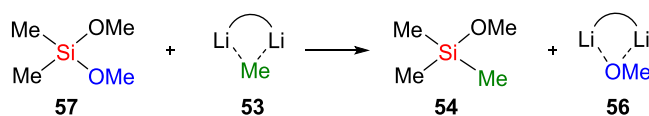
Schema 4.4: Möglichkeiten des Verlaufs von Permutationen zur Überführung des energetisch höheren Intermediats IM1 in das energetisch niedrigere Intermediat IM2, sowie der resultierenden hypothetischen Konfiguration am Si-Zentrum nach Austritt der Abgangsgruppe.

- Der Angriff des Methanids erfolgt aus dem stereochemisch selben Raum der Abgangsgruppe und hat somit keinen Einfluss auf die Stereochemie.
- Unter der Annahme, dass die drei Methylgruppen im Produkt unterschiedliche Alkylreste repräsentieren, läuft die nucleophile Substitution der Methoxygruppe unter Retention am Siliciumzentrum ab.
- Das koordinierende Metall spielt im Reaktionsmechanismus und dem resultierenden Stereoverlauf eine zentrale Rolle.

Diese stereochemische Analyse des Mechanismus ist im Grunde unabhängig davon zu sehen, welche konkreten Reste sich hinter den Nummern 1-4 verbergen, weshalb im Laufe der Arbeit immer wieder hierauf zurückgegriffen wird. Dabei kann durch die Natur der Substituenten allerdings großer Einfluss auf das stereochemische Resultat einer Reaktion genommen werden. Das bedeutet beispielsweise, dass für den Schritt des nucleophilen Angriffs diastereotopische Unterscheidungen entstehen oder die Berry-Pseudo-Rotation zu einem reversiblen Prozess wird. Die individuellen Interpretationen werden an den entsprechenden Stellen im Detail diskutiert.

4.1.3 Substitution von Dimethoxydimethylsilan mit Methyllithium

Im Folgenden wird die nucleophile Substitution dieses Methoxysubstituenten am Beispiel von Dimethoxydimethylsilan durch ein Methanid aus einem Methyllithiumdimer unter der Berücksichtigung der ersten Ether-Koordinationssphäre vorgestellt.



Schema 4.5: Reaktionsgleichung der Substitution von Dimethoxydimethylsilan (57) mit Methyllithium.

Die Strukturen der berechneten Grund- und Übergangszustände des Reaktionspfades sind in Abbildung 4.7 dargestellt und enthalten die zuvor festgelegten Codierungen zur Kennzeichnung wichtiger Gruppen und Bewegungen.

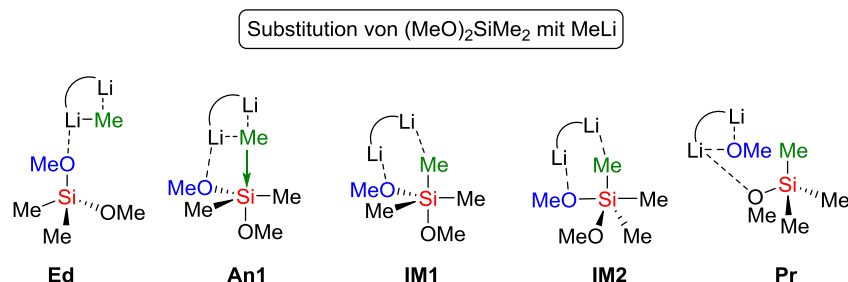


Abbildung 4.7: Strukturen zu den stationären Punkten des Energiediagramms Schema 4.6.

Die Übergangszustände der Berry-Pseudo-Rotation sowie der Methanidabspaltung konnten für das Dimethyldimethoxysilan nicht berechnet werden. Durch die Koordination der Methoxygruppe mit dem Lithiumdimer erfolgt der Angriff des Carbanions an das Siliciumzentrum ebenfalls aus demselben stereochemischen Raum. Jedoch sind durch die Anwesenheit einer zweiten Methoxygruppe zwei Angriffspositionen möglich (Abbildung 4.8).

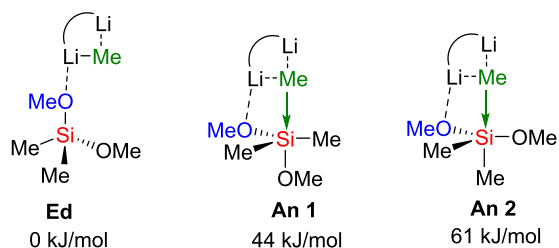
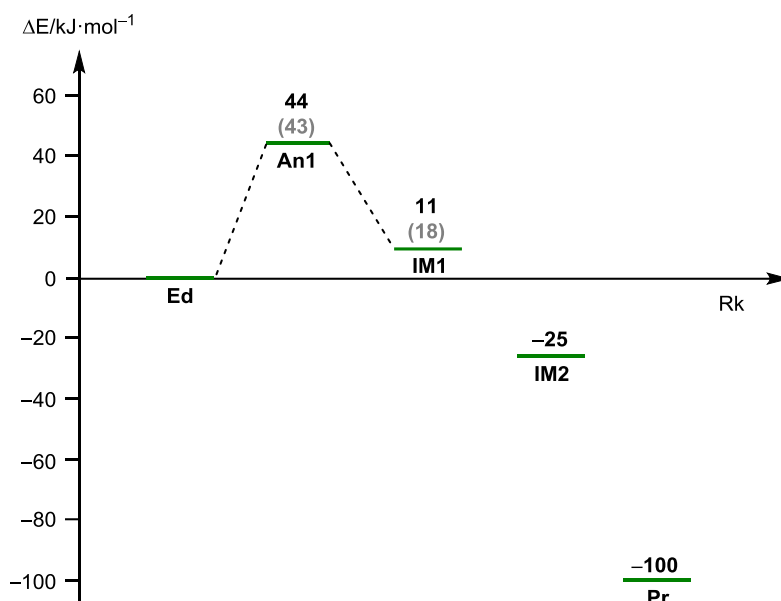


Abbildung 4.8: Strukturen und relative Energien [kJ/mol] des Edukts des Dimethyldimethoxysilans und der zwei Angriffsmöglichkeiten.

Zum einen könnte die zweite Methoxygruppe die axiale Position des trigonal bipyramidalen Übergangszustandes einnehmen (**An1**) oder zum anderen eine äquatoriale Position (**An2**) besetzen, welche die Energiebarriere allerdings um 16 kJ/mol anhebt. Die Ursache für die energetische Bevorzugung von **An1** gegenüber **An2** ist höchst wahrscheinlich von elektronischer Natur. Aufgrund einer sich axial befindlichen elektronegativen Methoxygruppe kann die zusätzliche Elektronendichte des eintretenden carbanionischen Substituenten deutlich besser über das Molekülsystem stabilisiert werden. Daher wurde der Reaktionsverlauf über den nucleophilen Angriff **An1** berechnet (Schema 4.6).



Schema 4.6: Reaktionsverlauf der nucleophilen Substitution an Dimethoxydimethylsilan mit Methyllithium unter Berücksichtigung von Lithiumaggregaten und der ersten Ether-Koordinationsosphäre. Die Rechnungen erfolgten in der Gasphase auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau. Einzelne Punkte wurden zusätzlich unter Verwendung des 6-311+G(df) Basissatzes (Werte in Klammern und grau gefärbt) kalkuliert.

Mit einer Barriere von 44 kJ/mol stellt der nucleophile Angriff (**An1**) des Methanids den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Das daraus entstehende Intermediat **IM1** liegt bei 11 kJ/mol, das zweite Intermediat **IM2**, in dem die Abgangsgruppe eine axiale Position einnimmt, ist sogar um 25 kJ/mol günstiger als das Edukt. Der nucleofuge Austritt findet wieder barrierefrei statt und liefert das äußerst günstige Produkt bei -100 kJ/mol. Das Intermediat, bei der sich auch die zweite Methoxygruppe axial befindet, sollte energetisch am günstigsten sein. Dieses ist aber nicht (ausgehend von **IM1**) über eine einfache Berry-Pseudo-Rotation zugänglich, in der auch die Abgangsgruppe in axiale Stellung übergeht. Da sofort der Austritt der koordinierenden Methoxygruppe abläuft, sobald diese axial steht, ist das Intermediat mit zwei axialen Methoxyfunktionalitäten nicht Teil dieses Reaktionsverlaufs. Insgesamt zeigen beide Intermediate mit zwei Methoxyeinheiten eine größere Stabilität als mit nur einer Methoxygruppe (vgl. 4.1.2.1). Auch das Produkt (**Pr**) liegt energetisch deutlich tiefer als das Produkt Tetramethylsilan. Diese Stabilisierung wird durch die zusätzliche Koordinationsmöglichkeit der Methoxygruppe des Produkts an das Lithiumaggregat verursacht. Die stationären Punkte wurden teilweise ebenfalls mit der Methode M062X/6-311+G(df) berechnet, wobei dieselben Trends beobachtet wurden.

- Bei dem nucleophilen Angriff des Methanids aus dem Lithiumdimer handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dieser könnte bei einer kinetisch kontrollierten asymmetrischen Synthese über diastereomere Übergangszustände genutzt werden.
- Die Angriffsbarriere liegt für Dimethoxysilane niedriger als für Monomethoxysilane.

- Die Intermediate nähern sich energetisch an, sodass ein Gleichgewicht zwischen diesen Isomeren relevant werden könnte.

4.1.4 Substitution von Trimethoxymethylsilan mit Methyllithium

Letztlich wird die nucleophile Substitution eines Methoxysubstituenten von Trimethoxymethylsilan durch ein Methanid vorgestellt, welche unter 4.1.1 bereits als vereinfachte Anionenrechnung diskutiert wurde. Hier erfolgt die Berechnung des Reaktionspfades nun unter Annahme eines Methyllithiumdimers und unter Berücksichtigung der ersten Ether-Koordinationssphäre.



Schema 4.7: Reaktionsgleichung der Substitution von Trimethoxymethylsilan mit Methyllithium.

Die Strukturen der berechneten Grund- und Übergangszustände des Reaktionspfades sind in Abbildung 4.9 dargestellt und enthalten die zuvor festgelegten Codierungen zur Kennzeichnung wichtiger Gruppen und Bewegungen.

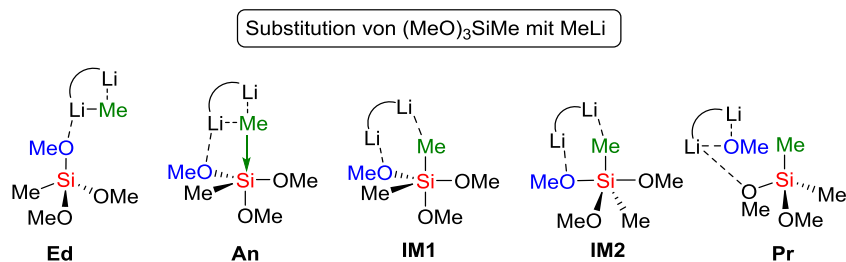
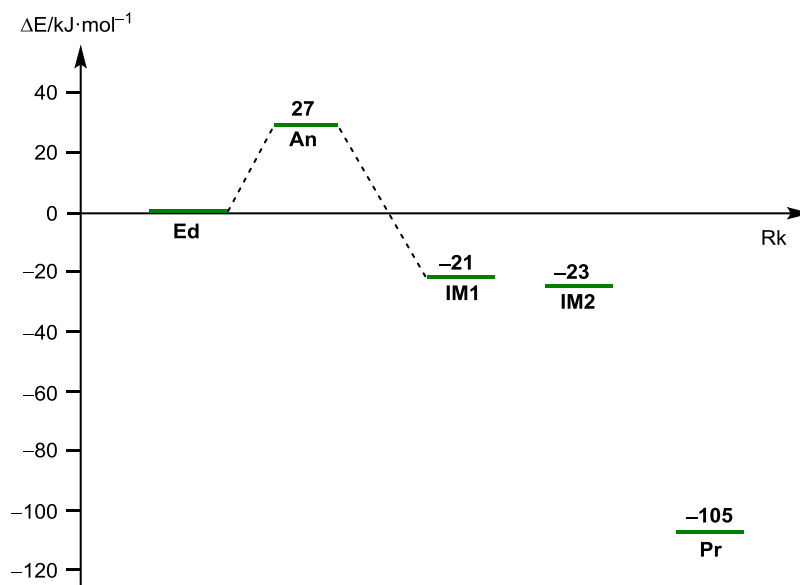


Abbildung 4.9: Strukturen zu den stationären Punkten des Energiediagramms Schema 4.8.



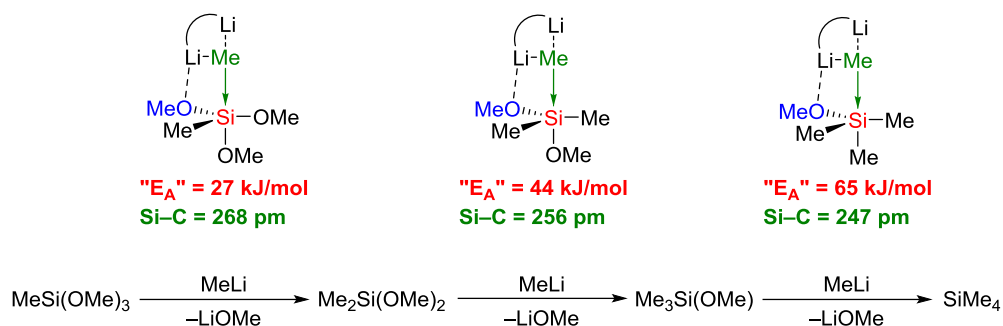
Schema 4.8: Reaktionsverlauf der nucleophilen Substitution an Trimethoxymethylsilan mit Methyllithium unter Berücksichtigung von Lithiumaggregaten und der ersten Ether-Koordinationssphäre. Die Rechnungen erfolgten in der Gasphase auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau.

Bei der Modellierung der nucleophilen Substitution an einem Silan mit drei Methoxygruppen erfolgt der Angriff des Methanids ebenfalls aus demselben stereochemischen Raum, in dem sich auch die koordinierende Gruppe befindet. Die Barriere für den nucleophilen Angriff (**An**) ist mit 27 kJ/mol zwar deutlich niedriger als es beim Mono- und Dimethoxysilan der Fall war, jedoch handelt es sich hierbei trotzdem noch um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Durch die drei elektronenziehenden Reste zeigt das Edukt (**Ed**) eine höhere Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Es ist anzunehmen, dass das Siliciumzentrum eine höhere Koordinationszahl durchaus vorzieht und folglich eine sehr stabile fünffach koordinierte Verbindung bildet. In der Tat wird das um 21 kJ/mol stabilere Intermediat **IM1** gebildet. Über eine Berry-Pseudo-Rotation, deren Barriere nicht bestimmt werden konnte, wandelt sich **IM1** in das geringfügig stabilere Intermediat **IM2** um, welches die koordinierende Methoxyfunktion in der axialen Position trägt. Das Substitutionsprodukt, welches barrierefrei ausgehend von **IM2** gebildet wird, stellt mit -105 kJ/mol das globale Minimum dar. Auch hier koordiniert, analog zur Substitution am Dimethoxysilan, eine Methoxyeinheit des Produktsilans an das gemischte Lithiumaggregat.

- Bei dem angreifenden Schritt des Methanids aus dem Lithiumdimer handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.
- Die Angriffsbarriere liegt für Trimethoxysilan deutlich niedriger als für Mono- und Dimethoxysilan.
- Die Intermediate gleichen sich energetisch an, was eine Rückumwandlung ermöglichen kann. Dies könnte bei einer asymmetrischen Synthese unter thermodynamischer Kontrolle beispielsweise für Diastereomerenenumwandlungen genutzt werden.

4.1.5 Vergleich der Substitutionsprozesse an mehrwertigen Methoxysilanen – selektiver sukzessiver Austausch und stereochemische Aspekte

Im folgenden Abschnitt sollen die Barrieren der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für die Substitution an Mono-, Di- und Trimethoxysilanen miteinander verglichen werden und in Hinblick auf die Mehrfachsubstitution diskutiert werden. Ebenfalls werden die Abstände zwischen dem angreifenden Methanidkohlenstoffatom und dem Siliciumzentrum in den Übergangszuständen miteinander verglichen.



Schema 4.9: Zusammenfassung der Energiebarrieren und Si-C-Abstände im Übergangszustand des jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der (sukzessiven) Substitutionsreaktionen an Methoxysilanen mit Methyl-lithium.

Bei der Betrachtung des Abstands zwischen dem Silicium und dem angreifenden Carbanion ist auffällig, dass dieser mit steigender Anzahl an Methoxygruppen zunimmt. Das Trimethylmethoxysilan zeigt mit 247 pm den kürzesten Abstand und ähnelt damit am meisten dem Intermediat. Insgesamt werden die Energien der Übergangszustände mit steigender Anzahl von Methoxygruppen niedriger, da die Übergangszustände eduktnäher werden. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Zentralatom durch eine höhere Substitution mit Methoxygruppen mehr positive Partiaalladung erfährt. Somit reicht die vom Siliciumzentrum ausgehende Coulomb-Wechselwirkung (Kombination aus Abstand und Ladung) weiter, wodurch das Methanid diese früher „sieht“. Dadurch wird dem Carbanion gleichzeitig eine höhere Wechselwirkung mit den beiden Lithiumzentren ermöglicht, sodass dieses bei höherwertigen Methoxysilanen insgesamt mehr Kontakte hat, als bei den entsprechend weniger methoxy-substituierten Silanen. Dies führt zu der beobachteten Absenkung der Angriffsbarrieren, wobei diese beschriebenen Effekte aus den Abständen in den berechneten Übergangszuständen ersichtlich sind. Da der nucleophile Angriff für alle drei Reaktionsverläufe den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, hängt es von diesem ab, ob die Reaktion stattfindet oder nicht. Die Barriere für eine Monosubstitution an Trimethoxymethylsilan liegt bei 27 kJ/mol, und damit um 17 kJ/mol niedriger als die Angriffsbarriere für Dimethoxydimethylsilan mit 44 kJ/mol. Daraus folgt, dass die selektive Monosubstitution bevorzugt sein sollte, und es kaum zu Mischungen kommen sollte, was den bekannten experimentellen Befunden entspricht.^[69,70] Diese Folgerung kann sogar erweitert werden, da der Unterschied zwischen einer Di- und Trisubstitution bei 20 kJ/mol liegt und somit eine stöchiometrisch kontrollierte sukzessive Substitution möglich sein sollte. Diese Energiebarrieren erklären die große Selektivität bei der Substitution von Methoxysilanen mit Lithiumalkylreagenzien.

Die stereochemischen Aspekte der Reaktionsverläufe wurden im Zuge der einzelnen Diskussionen bereits angerissen, werden aber noch einmal zusammengefasst:

- Stereogene Monomethoxysilane sollten mit einem Lithiumalkyl unter Retention reagieren. Die Intermediate liegen energetisch weit auseinander, sodass die Permutation irreversibel ist. Der einzelne Durchgang der BPR führt mit beiden möglichen Wegen zur selben Konfiguration im Produkt.
- Die Intermediate der Dimethoxysilane unterscheiden sich noch deutlich. Die BPR sollte höchstens sehr eingeschränkt reversibel sein. Stereochemisch definierte Prozesse sind denkbar, sofern auf eine Weise festgelegt wird, welche Alkoxygruppe die koordinierende Funktion einnimmt und schließlich die Fluchtgruppe darstellt.
- Trimethoxysilane bilden mit einem Lithiumalkyl zwei Intermediate, die energetisch fast identisch sind. Da für die Permutation auch eine niedrige Barriere angenommen wird, ist dieser Prozess reversibel und Reaktionsverläufe sollten (ohne weitere Stereoinduktion) stereochemisch nicht eindeutig sein.

4.1.6 Substitution von Mono-, Di- und Tridihydrofuranylsilanen mit Methyl-lithium

Im vorherigen Kapitel wurden Mechanismusberechnungen zur Substitution von Methoxysilanen mit Methylithium vorgestellt. Hier hat sich gezeigt, dass mit einer elektronegativen Methoxygruppe energetisch hoch liegende pentavalente Intermediate erzeugt werden, die eine kinetisch kontrollierte Reaktionsführung mit einem stereochemisch definierten Reaktionsverlauf erlauben sollten (vgl. 2.2.2.1). In diesem Kapitel soll nun die Berechnung der Substitution an Systemen erfolgen, die keine elektronegativen Substituenten, sondern nur organische (Abgangs-)Gruppen tragen, um zu untersuchen, ob dieser Effekt der energetischen Anhebung der Intermediate verstärkt werden kann und somit definierte und sukzessive Reaktionswege möglich sind. Letztlich ist hier ebenfalls interessant, wie sich die Anzahl der Fluchtgruppen auf die energetische Lage der Intermediate auswirkt.

Als Si–C-aktiviertes organisches Nucleofug soll die Dihydrofuranylgruppe (im Folgenden als DHF abgekürzt) dienen. Diese Gruppe bietet aussichtsreiches Potential für die synthetische Anwendung, da sie über ihre lithiierte Spezies^[75] in der Reaktion mit Chlorsilanen^[76] und auch Methoxysilanen^[77] direkt an Siliciumzentren eingeführt werden kann. Hier kann sie als Schutzgruppe für aktivere Siliciumspezies, wie Hydridosilane dienen, welche bestimmte Reaktionsbedingungen nicht überleben würden.^[76,78] Die Anwendung als Schutzgruppe ist dahingehend interessant, als dass die Si–DHF Spaltung mit verschiedenen Nucleophilen, unter anderem mit Lithiumalkylen, zur selektiven Erzeugung anderer funktionalisierter Silane gelingt (vgl. 2.2.3.4). Daher ist höchst interessant, welchen stereochemischen Verlauf die Substitution dieser Funktion mit Alkyllithiumreagenzien erwarten lässt, ob eine selektive

sukzessive Transformationsfolge an höherwertigen DHF-Silanen möglich ist und ob diese letztlich zur Desymmetrisierung von prostereogenen Silanen genutzt werden kann.

Zunächst wird ein sinnvolles Modell der Startstruktur benötigt. Seitens des Nucleophils soll wieder das Methyllithiumdimer unter Einbezug der ersten Ether-Koordinationsphäre verwendet werden, welches sich bereits als gut geeignet erwiesen hat. Zur Klärung der Frage um die Vorkoordination des Lithiumdimers über das DHF-Sauerstoffatom wurden die entsprechenden Eduktstrukturen mit und ohne Koordination berechnet und verglichen.

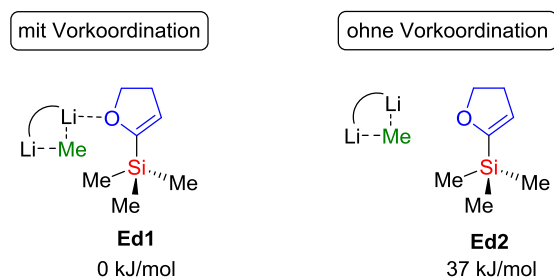


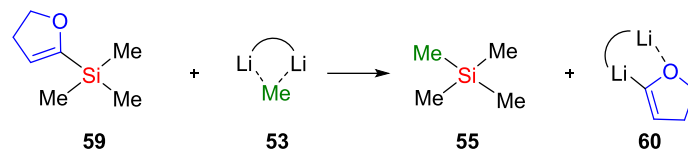
Abbildung 4.10: Vergleichende Darstellung der beiden möglichen Eduktstrukturen für die Dihydrofuranylsubstitution mit erlaubter Vorkoordination des Methyllithiumreagenzes (links) und unter Verzicht auf Vorkoordination (rechts). Die Rechnungen erfolgten in der Gasphase auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau.

Es zeigt sich, dass die Koordination der zukünftigen Abgangsgruppe an das Lithiumaggregat (**Ed1**) einen energetischen Vorteil von 37 kJ/mol (gegenüber **Ed2**) einbringt, was mit den bekannten koordinativen Eigenschaften von O-Heterozyklen gegenüber Lithiumalkylen im Einklang steht.^[74,79]

Im Folgenden werden zunächst die Energiediagramme der Substitution an Mono-, Di-, und Tri-DHF-Silan diskutiert und im Anschluss hinsichtlich ihrer Chemo- und Stereoselektivität betrachtet. Ergänzend ist zu erwähnen, dass die Modellierung der DHF-Silane im Vergleich zu den Methoxysilanen mit erheblich größerem Aufwand verbunden war. Abhängig von der Anordnung der DHF-Gruppen im Raum unterschieden sich die Energien stark. Aufgrund der großen Anzahl an Konformeren und der Größe der Systeme, sowie der damit verbundenen langen Rechenzeit, wurden nicht alle stationären Punkte gefunden. Beim Di- sowie Tri-DHF-Silan kam zusätzlich das Problem auf, dass die nicht koordinierenden DHF-Gruppen die Anzahl der möglichen Konformere stark erweitern. Somit wurden unterschiedliche Konformere modelliert und ausgehend von dem energetisch günstigsten Übergangszustand die dazugehörigen stationären Produkte berechnet. Innerhalb eines Energiediagrammes wurde gewährleistet, dass die Konformationen der DHF-Gruppen identisch sind und somit eine Vergleichbarkeit der Energiewerte möglich ist. Aufgrund der Schwierigkeit der Modellierung einiger stationärer Punkte wurden nur Aussagen zu den Selektivitäten der Reaktionen getroffen und bei der Betrachtung des stereochemischen Verlaufes der Reaktionen erfolgten nur beschränkte Interpretationen.

4.1.6.1 Dihydrofuranyltrimethylsilan

Zunächst wird die nucleophile Substitution eines Dihydrofuranylsubstituenten am Beispiel von Dihydrofuranyltrimethylsilan durch ein Methanid aus einem Methyllithiumdimer unter der Berücksichtigung der ersten Ether-Koordinationsphäre vorgestellt.



Schema 4.10: Reaktionsgleichung der Substitution von Dihydrofuranyltrimethylsilan mit Methyllithium.

Die Strukturen der berechneten Grund- und Übergangszustände des Reaktionspfades sind in Abbildung 4.11 dargestellt und enthalten ebenfalls die im vorherigen Unterkapitel verwendeten Codierungen zur Kennzeichnung wichtiger Gruppen und Bewegungen.

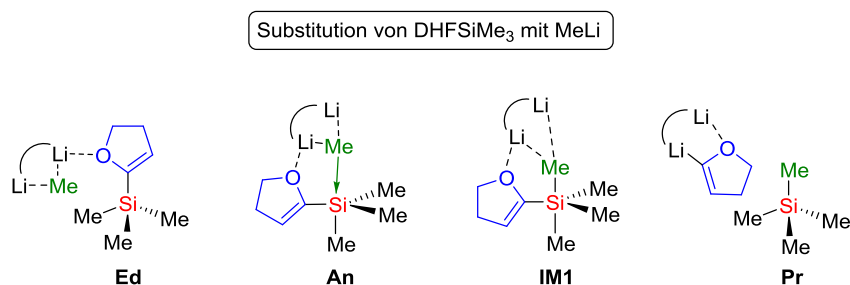
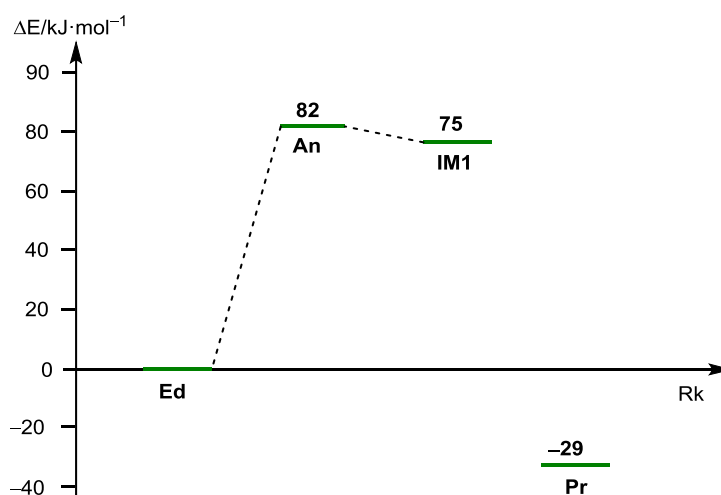


Abbildung 4.11: Strukturen zu den stationären Punkten des Energiediagramms Schema 4.11.

Die berechneten relativen Energien der geometrieoptimierten Strukturen auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d) sind zur Veranschaulichung in einem Energiediagramm (Schema 4.11) dargestellt.



Schema 4.11: Reaktionsverlauf der nucleophilen Substitution an Dihydrofuranyltrimethylsilan mit Methyllithium unter Berücksichtigung von Lithiumaggregaten und der ersten Ether-Koordinationsphäre. Die Rechnungen erfolgten in der Gasphase auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau.

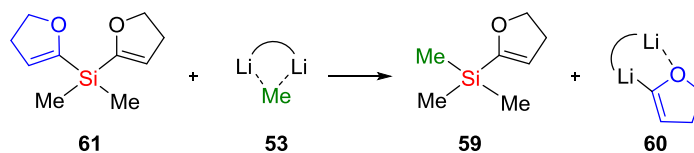
Durch die Koordination des Sauerstoffzentrums der DHF-Gruppe am Lithiumdimer erfolgt der Angriff des Carbanions an das Siliciumzentrum aus dem stereochemisch selben Raumbereich.

Die Angriffsbarriere (**An**) ist mit 82 kJ/mol wie erwartet sehr hoch. Eine solche Barriere sollte bei Raumtemperatur noch überwunden werden, jedoch ist durch die geringere Reaktivität die Wahrscheinlichkeit für Nebenprodukte erhöht. Das aus diesem Übergangszustand resultierende um nur 7 kJ/mol stabilere, trigonal-bipyramidal angeordnete Intermediat **IM1** wird gebildet. Die DHF-Gruppe befindet sich seitlich zu dem angreifenden Methanid. Damit die DHF-Gruppe aus der pentavalenten Struktur austreten kann, müsste sie die bevorzugte axiale Position einnehmen. Jedoch konnte weder der Übergangszustand für die Berry-Pseudo-Rotation noch das Intermediat mit der DHF-Gruppe in der axialen Position lokalisiert werden. Beim Scan des Reaktionspfades von dem Übergangszustand bis hin zum Produkt ist zu erkennen, dass die Berry-Pseudo-Rotationsbarriere niedrig liegen muss und trotz der nicht zu lokalisierenden stationären Punkte die Annahme von einer sauberen Stereochemie beim Reaktionsablauf getroffen werden kann. Dadurch wird die Barriere des Angriffs zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Das in Bezug auf das Edukt um -29 kJ/mol günstigere Produkt (**Pr**) konnte innerhalb dieses Reaktionswegs berechnet werden.

- Bei dem angreifenden Schritt des Methanids aus dem Methyllithiumdimer handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.
- Der Angriff des Methanids erfolgt aus dem stereochemisch selben Raum der Abgangsgruppe und hat somit keinen Einfluss auf die Stereochemie.
- Das Intermediat liegt energetisch hoch, während das Produkt das globale Minimum darstellt.
- Die stationären Punkte der Berry-Pseudo-Rotation und des Intermediats **IM1** konnten nicht lokalisiert werden.

4.1.6.2 Bis(dihydrofuranyl)dimethylsilan

Als nächstes folgt die Substitution einer einzelnen von zwei möglichen DHF-Gruppen an einem Siliciumzentrum mit Methyllithium. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 4.12 aufgeführt.



Schema 4.12: Reaktionsgleichung der Substitution von Bis(dihydrofuranyl)dimethylsilan (**61**) mit Methyllithium (**53**).

An den Strukturen der gefundenen stationären Punkte wird schnell deutlich, warum diese Reaktionspfade einen stark erhöhten Aufwand in der Berechnung beinhalteten. Schon im Edukt wird deutlich, dass die zweite, nicht koordinierende DHF-Gruppe potentiell mindestens

zwei günstige Konformere einnehmen kann (vgl. Abbildung 4.12). Das hier berechnete Konformer ist durch Hervorheben der auf den Betrachter hin zeigenden Molekülteile durch Linienverstärkung dargestellt. Diese konformative Variabilität findet sich in nahezu allen folgenden stationären Punkten und potenziert deren mögliche Geometrien.

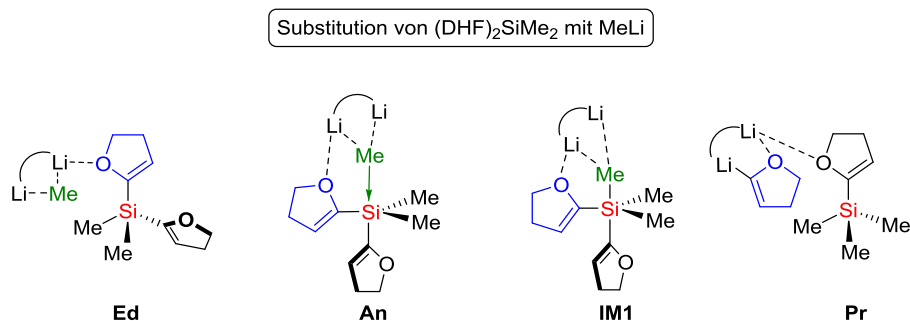
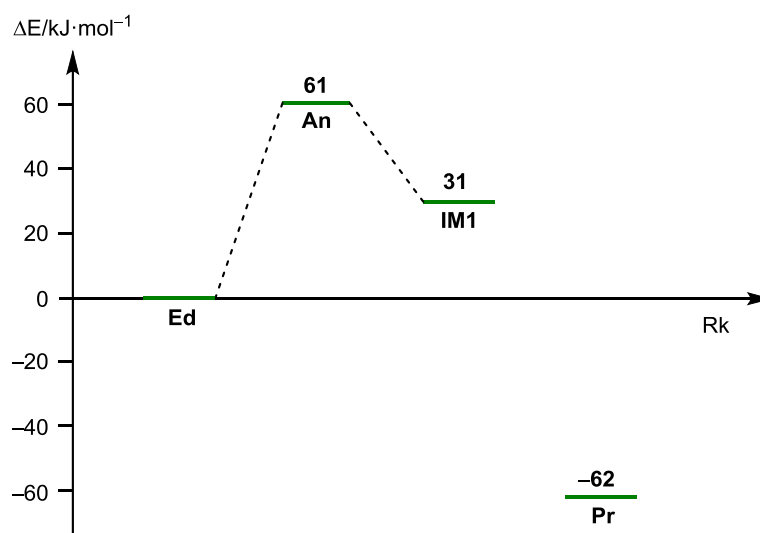


Abbildung 4.12: Strukturen zu den stationären Punkten des Energiediagramms Schema 4.13.

Die Zusammenfassung der relativen Energien der gefundenen stationären Punkte ist in Schema 4.13 aufgetragen.



Schema 4.13: Reaktionsverlauf der nucleophilen Substitution an Bis(dihydrofuranyl)dimethylsilan mit Methyllithium unter Berücksichtigung von Lithiumaggregaten und der ersten Ether-Koordinationssphäre. Die Rechnungen erfolgten in der Gasphase auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau.

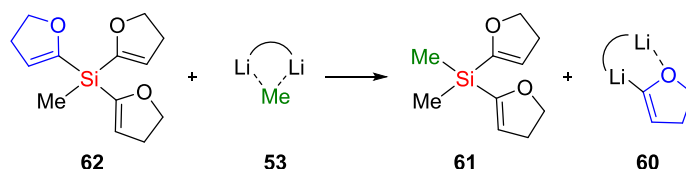
Der nucleophile Angriff des Methanids an einem tetraedrischen Silan mit zwei DHF-Gruppen erfolgt axial und aus dem sterisch selben Raum, in dem sich auch die Abgangsgruppe befindet. Diese Anordnung ergibt sich durch die Koordination des Sauerstoffatoms der abgehenden DHF-Gruppe mit dem Lithiumdimer. Die Angriffsbarriere (**An**) liegt hier bei 61 kJ/mol und damit um 20 kJ/mol niedriger als für das Mono-DHF-Silan. Bei dem Angriff handelt es sich wieder um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Diese erhöhte Reaktivität (im Vergleich zum Mono-DHF-Silan) wird durch die höhere Anzahl der leicht elektronenziehenden Reste verursacht. Aus demselben Grund sollten die pentavalenten Spezies ebenfalls eine erhöhte Stabilität aufweisen. In der Tat zeigt das Intermediat **IM1** eine energetische Absenkung und

liegt bei 31 kJ/mol. Der Übergangszustand für die Berry-Pseudo-Rotation und das Intermediat mit der DHF-Gruppe in der axialen Position wurde aufgrund der erhöhten Anzahl an DHF-Gruppen und der damit verbundenen Erhöhung der möglichen Konformere nicht modelliert. Das Produkt (**Pr**) befindet sich mit -62 kJ/mol im globalen Minimum und wird durch die zusätzliche Koordination der noch im Produkt vorhandenen DHF-Gruppe mit dem Lithiumdimer deutlich mehr stabilisiert als das Tetramethylsilan.

- Bei dem angreifenden Schritt des Methanids aus dem Methyllithiumdimer handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.
- Der Angriff des Methanids erfolgt aus dem stereochemisch selben Raum der Abgangsgruppe und hat somit keinen Einfluss auf die Stereochemie.
- Das Intermediat wird im Vergleich zu dem monosubstituierten DHF-Silan günstiger und damit verbunden wird der Angriff energetisch abgesenkt.
- Die stationären Punkte der Berry-Pseudo-Rotation und des Intermediats **IM1** wurden aufgrund der großen Anzahl an Konformeren, verursacht durch die zweite nicht koordinierende DHF-Gruppe, nicht modelliert.

4.1.6.3 Tris(dihydrofuranyl)methylsilan

Als letztes in der Reihe steht die quantenchemische Untersuchung der Substitution einer DHF-Gruppe am Tris-DHF-Silan **62** mit Methyllithium.



Schema 4.14: Reaktionsgleichung der Substitution von Tris(dihydrofuranyl)methylsilan (**62**) mit Methyllithium.

Wie schon bei den vorherigen Reaktionsverläufen der DHF-Substitution konnten vier stationäre Punkte auf dem Reaktionspfad ermittelt werden, deren Strukturen in Abbildung 4.13 aufgeführt sind.

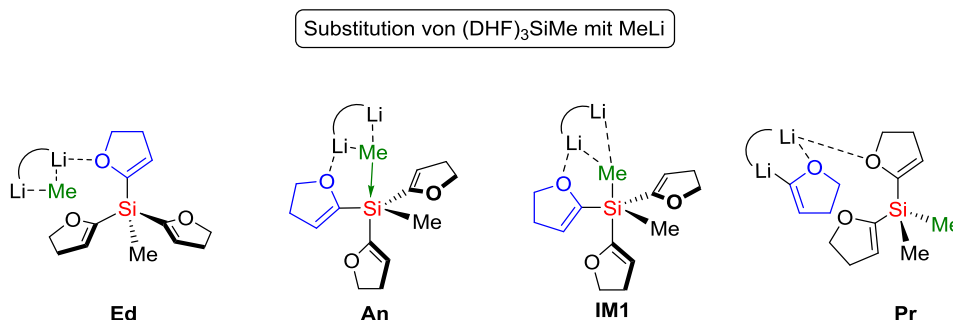
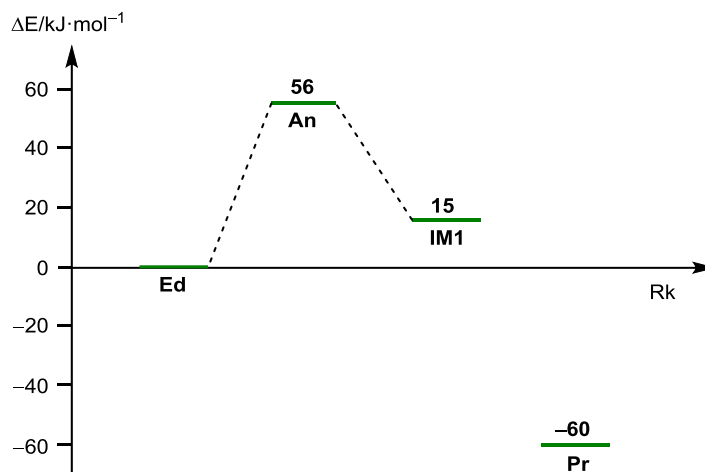


Abbildung 4.13: Strukturen zu den stationären Punkten des Energiediagramms Schema 4.15.

Die Zusammenfassung der relativen Energien der gefundenen stationären Punkte ist in Schema 4.15 in Form eines Reaktionsverlaufs dargestellt.



Schema 4.15: Reaktionsverlauf der nucleophilen Substitution an Tris(dihydrofuranyl)dimethylsilan mit Methyllithium unter Berücksichtigung von Lithiumaggregaten und der ersten Ether-Koordinationsosphäre. Die Rechnungen erfolgten in der Gasphase auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau.

Durch die Vorkoordination der Abgangsgruppe mit dem Lithiumaggregat erfolgt der Angriff des Methanids ebenfalls aus dem stereochemisch selben Raum. Die Angriffsbarriere (**An**) liegt mit 56 kJ/mol niedriger als die entsprechenden Übergangszustände von Mono- und Di-DHF-Silan. Die Reaktivität wird durch die Erhöhung der DHF-Substituenten gesteigert, dennoch handelt es sich bei dem Schritt um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Wie zu erwarten, bekommen die pentavalenten Spezies mehr Stabilität durch die Erhöhung der Anzahl der schwach elektronenziehenden DHF-Substituenten. Jedoch liegt das Intermediat (**IM1**) energetisch immer noch um 15 kJ/mol höher als das zugehörige Edukt (**Ed**). Das Intermediat mit der Abgangsgruppe in der axialen Position wurde aufgrund der hohen Anzahl an möglichen Konformationen für diesen Reaktionsverlauf nicht modelliert. Das Produkt (**Pr**) liegt bei -60 kJ/mol und entspricht damit der Energie des Produktes aus der Substitution des Bis-DHF-Silans. Somit leistet die zweite DHF-Gruppe keinen großen Beitrag mehr zur Stabilisierung des Produktes. Die energetische Begünstigung resultiert somit hauptsächlich durch die Koordination der DHF-Gruppe mit dem Lithiumaggregat.

- Bei dem angreifenden Schritt des Methanids aus dem Methyllithiumdimer handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.
- Der Angriff des Methanids erfolgt aus dem stereochemisch selben Raum der Abgangsgruppe und hat somit keinen Einfluss auf die Stereochemie.
- Das Intermediat wird im Vergleich zu dem mono- und disubstituierten DHF-Silan günstiger und damit verbunden wird der Angriff auch energetisch abgesenkt.

- Beim Vergleich mit den analogen Methoxysilanen ist ein ähnlicher Trend zu sehen. Die Barrieren für den Angriff des Methanids liegen für die DHF-substituierten Silane höher als für die Methoxysilane. Da die Barrieren für DHF-substituierte Silane untereinander ähnlich sind, ist auch eine geringere Selektivität zu erwarten.

4.1.7 Vergleich der Substitutionsprozesse an mehrwertigen Dihydrofuranylsilanen – selektiver sukzessiver Austausch und stereochemische Aspekte

Im folgenden Abschnitt sollen die Barrieren der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für die Substitution an Mono-, Di- und Tri-DHF-Silanen miteinander verglichen werden und in Hinblick auf die Mehrfachsubstitution diskutiert werden. Ebenfalls werden die Bindungslängen zwischen dem angreifenden Methanid und dem Zentralatom in den Übergangszuständen miteinander verglichen

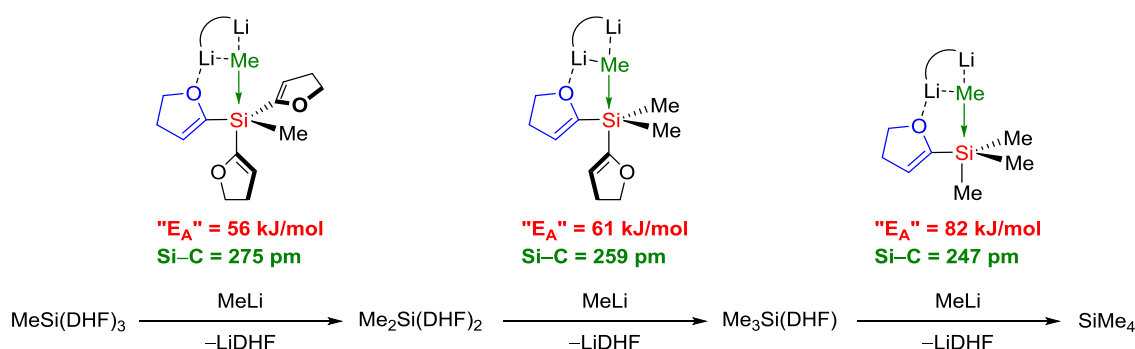


Abbildung 4.14: Zusammenfassung der Energiebarrieren und Si–C-Abstände im Übergangszustand des jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der (sukzessiven) Substitutionsreaktionen an Dihydrofuranylsilanen mit Methyllithium.

Bei der Betrachtung der Abstände zwischen dem Silicium und dem Methanid ist auffällig, dass diese mit steigender Anzahl an DHF-Gruppen zunehmen. Das Mono-DHF-Silan zeigt im Übergangszustand den kürzesten Si–C-Abstand und ähnelt damit am meisten dem Intermediat, das Tri-DHF-Silan ist entsprechend dem Edukt am nächsten. Insgesamt werden die Energien der Übergangszustände mit steigender Anzahl von DHF-Substituenten niedriger, da sie, wie bereits bei den Methoxy-substituierten Silanen beschrieben, auf Grund der weiter reichenden Coulomb-Wechselwirkung des zentralen Siliciumatoms insgesamt eduktähnlicher sind.

Um die Fragestellung über die selektive sukzessive Substitution genauer zu diskutieren, wird zunächst die Annahme getroffen, dass es sich bei dem Angriff des Methanids tatsächlich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt. Der energetische Unterschied zwischen dem Angriff am Mono- und Di-DHF-Silan ist mit nur 5 kJ/mol sehr gering und sollte demnach zu keiner selektiven Reaktion führen. Die Barriere für eine dritte Substitution liegt mit 82 kJ/mol jedoch relativ hoch und mit 21 kJ/mol auch deutlich höher als der Angriff am Di-DHF-Silan. Demzufolge sollte an Di-DHF-Silanen der selektive Austausch nur einer DHF-Gruppe mit

einem Lithiumalkyl unter Vermeidung einer Doppelsubstitution praktisch durchführbar sein. Experimentelle Untersuchungen dazu werden in 4.1.7.1 vorgestellt.

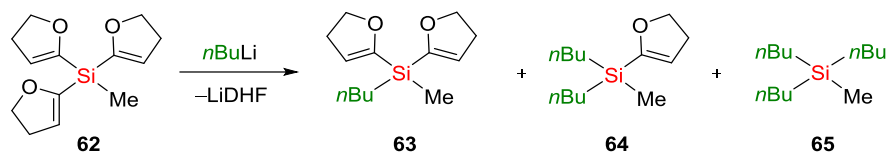
- Die Selektivitäten der Substitutionen mit DHF-Abgangsgruppen nehmen im Unterschied zu denjenigen mit Methoxy-Abgangsgruppen deutlich ab und somit wird die Problematik der Mehrfachsubstitution wahrscheinlicher.
- Die DHF-Silane zeigen einen geringeren Unterschied zwischen den Angriffen an Mono- und Disubstitution. Die Trisubstitution sollte durch stöchiometrische Einstellung des Lithiumalkyls nicht erfolgen.

Wegen der durchweg fehlenden Strukturen von Intermediaten mit der Abgangsgruppe in axialer Position, sowie Barrieren für Permutationsprozesse ist es hier deutlich schwieriger eine Prognose über den Stereoverlauf der Reaktionen zu tätigen. Der angreifende Schritt des Carbanions sollte keinen Einfluss auf den stereochemischen Verlauf haben, da er analog zu den Methoxysilanen aus dem gleichen stereochemischen Raum her erfolgt. Im Vergleich zu den Intermediaten der Methoxysilane liegt die pentavalente Spezies mit DHF-Gruppen durch die höhere Anzahl an weniger elektronenziehenden Organylgruppen energetisch deutlich höher. Da aber keine Aussage über die relativen Energien der Intermediate innerhalb eines Reaktionsweges und damit über die Reversibilität derer Umwandlung ineinander gemacht werden kann, sind nur Hypothesen infolge der zuvor beobachteten Trends formulierbar:

- Je höher die Energie des ersten Intermediates, desto höher ist auch die Barriere des Angriffs (zutreffend für Methoxysilane und DHF-Silane).
- Je weniger elektronenziehende Substituenten, desto höher liegt das erste Intermediat (Methoxysilane und DHF-Silane), und desto größer ist der Unterschied zum zweiten Intermediat (bei Methoxysilanen beobachtet).
- Die Intermediate der DHF-Silane liegen insgesamt auf höheren Energieleveln, sodass eine saubere Stereochemie vermutet werden kann.

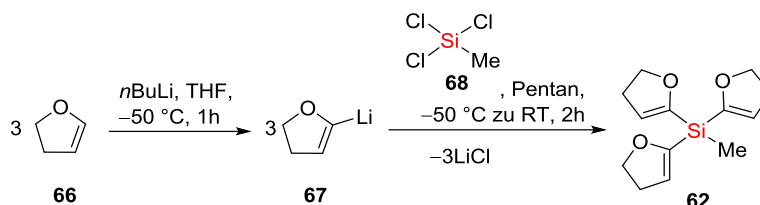
4.1.7.1 Experimente zur chemoselektiven sukzessiven Substitution

Die folgenden experimentellen Untersuchungen sollen sich mit dem Problem der Mehrfachsubstitution der Dihydrofuranylfunktion befassen. Dazu sollte zunächst das Tri-DHF-Silan **62** synthetisiert, dieses anschließend mit *n*BuLi versetzt und das Reaktionsgemisch analysiert werden.



Schema 4.16: Reaktion der Substitution von Dihydrofuranylgruppen am Silicium mit *n*BuLi führt zu drei unterschiedlichen Produkten.

Als erstes wird die Synthese des Tri-DHF-Silans **62** beschrieben. Dieses wurde ausgehend von Methyltrichlorsilan hergestellt. Dazu wurde zunächst Dihydrofuran in THF mit *n*BuLi bei -50°C über einen Zeitraum von einer Stunde lithiiert (Schema 4.17).



Schema 4.17: Synthese des Tri-DHF-Silans **62** ausgehend von Methyltrichlorsilan (**68**).

Anschließend wurde die lithiierte Spezies **67** zu Methyltrichlorsilan (**68**) in Pentan bei -50°C gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Pentan als unpolares Lösemittel ist nicht in der Lage das entstehende Lithiumchlorid zu lösen, sodass dieses als Salz ausfällt und die Reaktion auf die Produktseite treibt. Das gewünschte bereits literaturbekannte Tri-DHF-Silan **62** konnte mit einer Ausbeute von 66% erhalten und über NMR-Spektroskopie sowie GC/MS charakterisiert werden.^[65] Zudem konnte die Verbindung bei Raumtemperatur aus geringen Mengen Pentan kristallisiert und erstmalig röntgenkristallographisch untersucht werden.

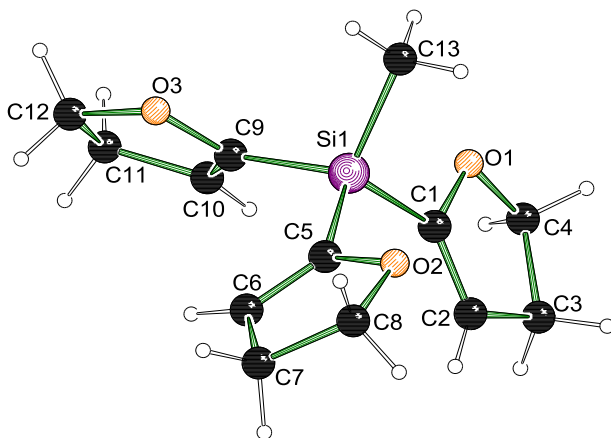


Abbildung 4.15: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **62** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8664(8), Si1–C5 1.8643(8), Si1–C9 1.8612(8), Si1–C13 1.8563(8), O1–C1 1.3905(10), O1–C4 1.4502(11), O2–C5 1.3892(10), O2–C8 1.4541(11), O3–C9 1.3824(10), O3–C12 1.4599 (13), C1–Si1–C13 109.37(4), C5–Si1–C13 111.61(4), C9–Si1–C13 110.94(4), C1–Si1–C5 111.25(3), C1–Si1–C9 106.48(3), C5–Si1–C9 107.10(3), C1–O1–C4 107.39 (6), C5–O2–C8 107.33(7), C9–O3–C12 106.62(8).

Tri-DHF-Silan **62** kristallisierte aus Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form farbloser Plättchen. Die Sauerstoffatome der drei DHF-Gruppen zeigen alle in dieselbe Richtung und sind sehr symmetrisch angeordnet. Allgemein liegen die Si–C_{DHF}-Bindungen in einem Bereich von 1.861 Å bis 1.866 Å, während die Si–C_{Me}-Bindung mit 1.856 Å deutlich kürzer ist. Die O–C_{Si}-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.382 Å bis 1.391 Å und sind insgesamt kürzer als die anderen O–C-Bindungen (zwischen 1.402 Å und 1.460 Å). Die Bindungswinkel zwischen den DHF-Gruppen und dem Methylsubstituenten C_{DHF}–Si–C_{Me} (zwischen 109.4° und 111.6°) sind generell größer als die Bindungswinkel zwischen den DHF-Gruppen C_{DHF}–Si–C_{DHF} (zwischen 106.5° und 111.3°). Die beobachtete Varianz der Bindungslängen und -winkel und die daraus resultierende Asymmetrie ist vermutlich durch verschiedene Packungseffekte begründet.

Anhand der Molekülstruktur im Kristall kann eine rückwirkende Evaluierung der in den vorigen Unterkapiteln verwendeten quantenchemischen Methoden vorgenommen werden. Die Atomkoordinaten aus den Kristalldaten wurden als Startgeometrie verwendet und einer freien Optimierung unterzogen. Der Vergleich der berechneten und experimentell erhaltenen Geometrieparameter ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Alle berechneten Si–C-Abstände sind etwas länger als die experimentell bestimmten, wohingegen alle experimentell bestimmten O–C-Abstände länger sind als die berechneten. Allerdings sind die Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Werten mit 1-2 pm relativ gering. Gleichzeitig sind die kalkulierten Bindungslängen bei Verwendung des höheren Basissatzes [6-311+G(df)] kürzer als mit dem niedrigeren Basissatz [6-31+G(d)]. Insgesamt sind die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten Bindungslängen und den mit dem niedrigeren Basissatz berechneten Bindungslängen kleiner als unter Verwendung des höheren Basissatzes. Dies deutet daraufhin, dass eine realitätsnähere Beschreibung der Abstände – wahrscheinlich durch Fehlerkompensation – durch den niedrigeren Basissatz erfolgt. Die in den experimentellen Daten auftretende Asymmetrie, welche besonders in den Bindungswinkeln auffällt, kann durch die Berechnungen nicht bestätigt werden. So weichen sowohl die C_{DHF}–Si–C_{Me}- als auch die C_{DHF}–Si–C_{DHF}-Bindungswinkel in den Kalkulationen nur um maximal 0.3° voneinander ab, während in den experimentellen Daten unter gleichen Winkeln Abweichungen von bis zu 4° auftreten. Dies ist vermutlich auf die bereits zuvor genannten Packungseffekte zurückzuführen, welche in der Gasphasenberechnung nicht berücksichtigt werden. Letztlich lässt sich feststellen, dass das verwendete theoretische Niveau geeignet ist um Dihydrofuranylsilane zu beschreiben.

Tabelle 4.2: Vergleich von Si–O- und Si–C-Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel aus der Kristallstruktur von **62** und den darauf basierenden berechneten Molekülgeometrien auf dem M062X/6-31+G(d) und M062X/6-311+G(df) Niveau.

Bindungslänge [Å]	experimentell	berechnet	
		6-31+G(d)	6-311+G(df)
Si1–C1	1.8664(8)	1.87393	1.87160
Si1–C5	1.8643(8)	1.87335	1.87149
Si1–C9	1.8612(8)	1.87227	1.87081
Si1–C13	1.8563(8)	1.87053	1.86614
O1–C1	1.3905(10)	1.38222	1.37861
O1–C4	1.4502(11)	1.44147	1.43733
O2–C5	1.3892(10)	1.38243	1.37833
O2–C8	1.4541(11)	1.44041	1.43694
O3–C9	1.3824(10)	1.38223	1.37819
O3–C12	1.4599(13)	1.44085	1.43704
Bindungswinkel [°]			
C1–Si1–C13	109.37(4)	111.369	111.105
C1–Si1–C9	106.48(3)	107.583	107.759
C1–Si1–C5	111.25(3)	107.554	107.807
C5–Si1–C9	107.10(3)	107.849	107.967
C1–O1–C4	107.39 (6)	107.047	106.996

Im nächsten Schritt wurde die nucleophile Substitution der DHF-Gruppe durch ein Lithiumalkyl bezüglich der Chemoselektivität untersucht. Dazu wurde das Tri-DHF-Silan **62** bei -50 °C mit 0.5 und 1.0 Äquivalenten *n*BuLi versetzt.

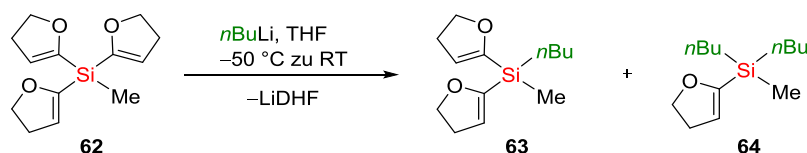


Abbildung 4.16: Umsetzung von Tri-DHF-Silan **62** mit *n*BuLi.

Nach langsamem Erwärmen der Reaktionslösungen auf Raumtemperatur wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und durch Pentan ersetzt. Die nun unlöslichen Bestandteile wurden über Filtration entfernt und die Produktmischung mittels GC/EI-MS analysiert. Die Chromatogramme des Edukts und des Produktgemisches nach Zugabe von 0.5 und 1.0 Äquivalenten *n*BuLi sind im Folgenden dargestellt.

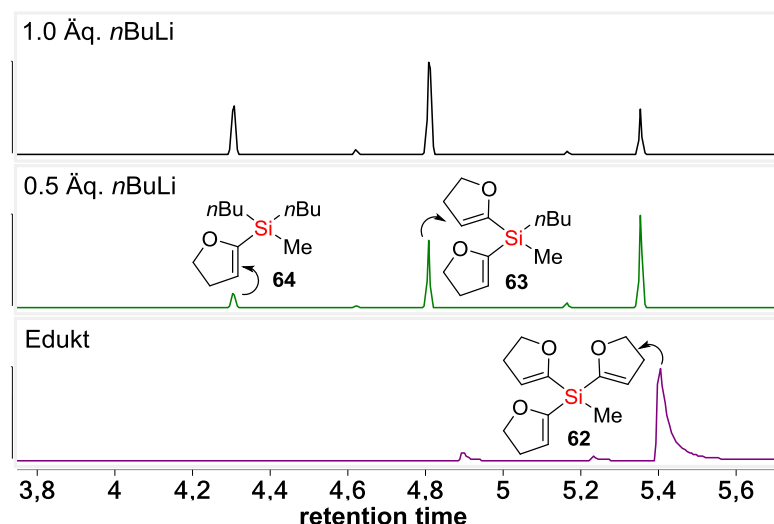


Abbildung 4.17: Gaschromatogramme vom Edukt **62** und von den Produkten **63** und **64** aus den Reaktionen mit 0.5 Äq. und 1.0 Äq. *n*BuLi.

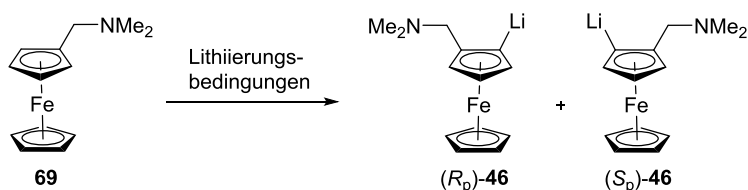
Aus den Daten der Gaschromatographie ist zu entnehmen, dass durch Behandlung von Tri-DHF-Silan **62** mit 1.0 Äquivalenten *n*BuLi sowohl eine Einfach- als auch Zweifachsubstitution der DHF-Gruppe stattfindet. Die Einfachsubstitution überwiegt zwar, erhält durch die Zweifachsubstitution jedoch deutliche Konkurrenz. Außerdem sind noch Teile des Eduktes zu erkennen, was aufgrund der Stöchiometrie zu erwarten war. Bei Einsatz von nur 0.5 Äquivalenten Lithiumalkyl ist der Umsatz des Eduktes entsprechend noch geringer. Hier scheint die Einfachsubstitution mit stärkerer Bevorzugung abzulaufen, allerdings sind auch deutliche Anteile der Zweifachsubstitution zu erkennen. Diese Beobachtungen sprechen für eine geringe Chemo-selektivität zwischen Ein- und Zweifachsubstitution der DHF-Funktion am Silicium. Eine Dreifachsubstitution ist jedoch nicht zu erkennen. Diese Erkenntnisse korrelieren gut mit den berechneten Energiebarrieren für diese Reaktionen, welche sich für die Ein- und Zweifachsubstitution nur mit 5 kJ/mol unterscheiden, für die Dreifachsubstitution jedoch um weitere 21 kJ/mol erhöht ist.

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **62**.

Verbindung	62
Empirische Formel	C ₄₆ H ₈₂ Li ₂ O ₄ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	250.37
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	7.9801(4)
<i>b</i> [Å]	12.2381(5)
<i>c</i> [Å]	13.3712(7)
α [°]	90
β [°]	90.134(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1305.84(11)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
Berechnete Dichte ρ g/cm ³	1.2734
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.174
<i>F</i> (000)	536.6
Kristallgröße [mm ³]	0.388 × 0.142 × 0.072
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.52 – 72.7
	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Index-Breite	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
	–22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	54419
Unabhängige Reflexe	6334 (<i>R</i> _{int} = 0.0369)
Daten/Restraints/Parameter	6334/0/155
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.064
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0359 <i>wR</i> ₂ = 0.1002
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0447 <i>wR</i> ₂ = 0.1072
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.53 und –0.25

4.2 Studien zum Aufbau und Transformation Si-stereogener Methoxysilane mit Hilfe eines planarchiralen Ferrocenrückgrats

Das erste System zum asymmetrischen Aufbau und Substitutionsstudien an stereogenen Silanen, welches im Laufe dieser Arbeit behandelt wird, basiert auf dem (*N,M*)-Dimethylaminomethylferrocen (**69**). Eher bekannt ist dieses Molekül, oder Ferrocene im Allgemeinen, in seiner Funktion als Ligand. Dies liegt darin begründet, dass sie sehr vielfältig modifizierbar sind, was die funktionellen Gruppen angeht, und die Funktionalisierungen mit einer hohen Positionsselektivität gelingen. Dies soll jedoch nicht im Detail ausgeführt werden. Es sei an dieser Stelle auf die umfangreichen Forschungsarbeiten zur Ferrocenchemie verwiesen, welche an der TU Dortmund in den letzten fünf Jahren entstanden sind.^[80–84] Für den Themenkomplex der stereogenen Silane ist der Baustein deshalb interessant, weil er in seiner *ortho*-lithiierten Form eine eindeutige planarchirale Information enthält, welche auch kontrolliert enantiomerenrein zugänglich ist.^[85] Da solche lithiierten Ferrocene gut mit Methoxysilanen reagieren, stellen sie ein potentes chirales Reagenz zum Aufbau diastereomerer Methoxysilane dar.



Schema 4.18: Visualisierung der Erzeugung planarchiraler lithiiertes Ferrocenspezies durch *ortho*-Lithiierung von **69**.

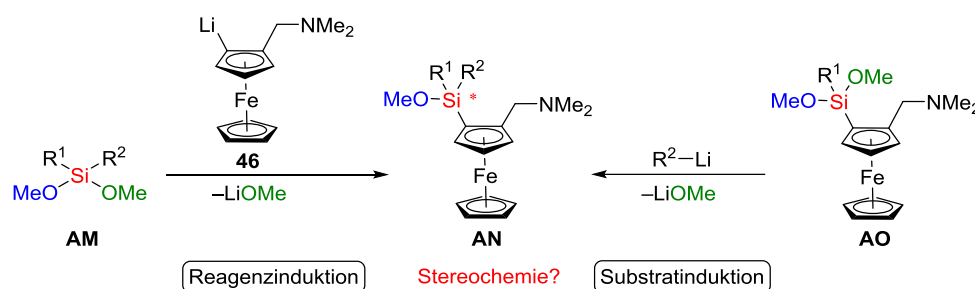
Die Bestimmung einer planarchiralen Konfiguration ist ebenfalls in den CIP-Regeln festgelegt.^[1] Die Chiralitätsebene ist in diesem Fall der substituierte Cyclopentadienyling (Cp-Ring). Im folgenden Kapitel werden nur Ferrocenverbindungen vorkommen, welche zwei Substituenten an einem Cp-Ring tragen, während der zweite Cp-Ring unberührt bleibt. In diesem Fall unterscheidet sich die planarchirale Konfiguration dadurch, ob die Substituenten in ihrer Prioritätenreihenfolge mit (*R_p*) oder gegen (*S_p*) den Uhrzeigersinn angeordnet sind, wenn der Cp-Ring von der dem Eisenatom abgewandten Seite betrachtet wird. Um die Konfiguration des planaren Chiralitätselements zu kennzeichnen, wird der Stereodeskriptor mit einem p versehen und unterscheidet sich dadurch klar von der Konfiguration eines Chiralitätszentrums, zu dessen Stereodeskriptor zusätzlich das Atomsymbol des entsprechenden stereogenen Zentrums angegeben wird.

In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst drei asymmetrische Synthesen (eine reagenzinduzierte, zwei substratinduzierte) von Si-stereogenen Monomethoxysilanen vorgestellt. Dazu kommt die Aufklärung der absoluten Konfigurationen und Zuordnung der Stereoisomere,

sowie eine Hypothese zum ablaufenden Mechanismus, der die Stereokontrolle erklärt. Anschließend werden Studien zum Substitutionsverlauf der verbleibenden Methoxygruppe mit verschiedenen Lithiumalkylen (und anderen Metallorganylen) besprochen, die durch Konfigurationsaufklärung ebenfalls einen Vorschlag zum Reaktionsverlauf erlauben.

4.2.1 Asymmetrische Synthese von Monomethoxyferrocenylsilan

Die asymmetrische Synthese des siliciumstereogenen Methoxysilans **AN** kann auf zwei Wegen erfolgen. Entweder kann ein prostereogenes Dimethoxysilan mit der planarchiralen lithiierten Ferrocenspezies **46** umgesetzt werden, sodass der Aufbau des neuen Chiralitätszentrums unter Reagenzinduktion verläuft.

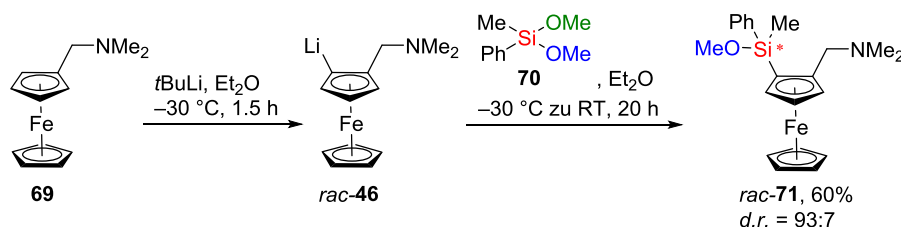


Schema 4.19: Möglichkeiten zum asymmetrischen Aufbau des siliciumstereogenen Methoxysilans **AN** über Reagenz- oder Substratinduktion.

Die zweite Möglichkeit ist, das planarchirale Ferrocen als eine Art chirales Rückgrat bereits in das prostereogene Dimethoxysilan zu integrieren und während der Desymmetrisierung durch nucleophile Substitution, die Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums relativ zur Planarchiralität einzustellen, auch Substratinduktion genannt.

4.2.1.1 Reagenzinduzierte asymmetrische Synthese

Die racemische Lithiierung von **69** mit *t*BuLi und anschließender Umsetzung mit Methylphenyldimethoxysilan (**70**) führt zum Aufbau des siliciumstereogenen Monomethoxysilans *rac*-**71**. Die Synthese findet in der Dissertation von P. STEFFEN bereits Erwähnung, jedoch wurde *rac*-**71** nicht in Reinsubstanz isoliert und charakterisiert. Es wird angegeben, dass sich Diastereomere im Verhältnis von ca. 2:1 bildeten.^[80]



Schema 4.20: Synthese von *rac*-**71** unter racemischen Lithierungsbedingungen. Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt.

Im Zuge dieser einstufigen Synthese werden sowohl das planare Chiralitätselement, als auch die zentrale Chiralität des stereogenen Siliciumzentrums aufgebaut. Folglich können vier

Stereoisomere entstehen. Um die Begrifflichkeiten zu erläutern, die im Weiteren verwendet werden, sind alle vier Stereoisomere von **71** in Abbildung 4.18 dargestellt.

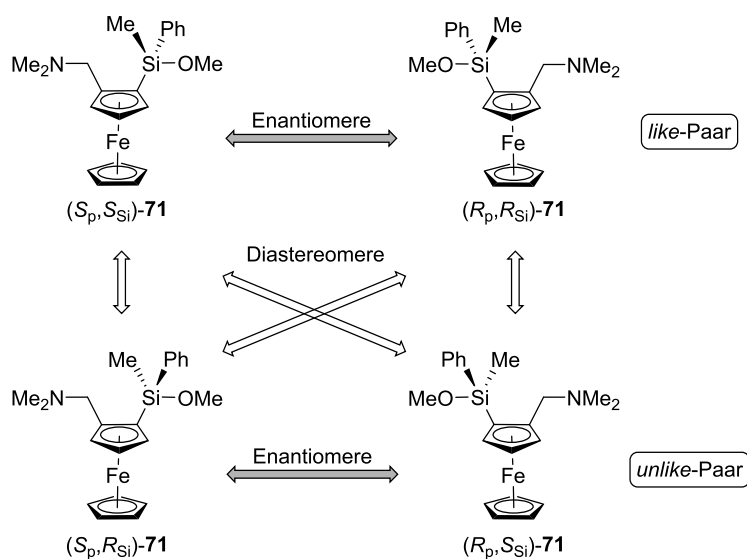


Abbildung 4.18: Strukturen aller vier Stereoisomere von **71** unter Angabe der absoluten Konfigurationen, sowie der Beziehungen der Isomere zueinander.

Da die Synthese auf der Stufe der Lithiierung racemisch durchgeführt wurde, sind beide Konfigurationen der Planarchiralität im Verhältnis 1:1 vorhanden. Bei der Umsetzung des Lithioferrocens mit dem prochiralen Silan kann das stereogene Siliciumzentrum entweder die gleiche Konfiguration erhalten (*like*-Isomer) oder die entgegengesetzte (*unlike*-Isomer) Konfiguration zur Planarchiralität ausbilden. Da Enantiomere mit Analysemethoden, die eine achirale Umgebung erzeugen, nicht getrennt detektiert werden können, wird häufig nur eine Aussage darüber gemacht, ob es sich um ein Enantiomer des *like* oder des *unlike* Paares handelt.

Die Quantifizierung des Diastereomerenverhältnisses gelingt durch Integration von basisliniengetrennten Signalen der einzelnen Stereoisomere im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum. Da die Verbindung über Säulenchromatographie gereinigt wird, was zur Anreicherung oder sogar gänzlicher Trennung der Diastereomere führen kann, wurde zur Bestimmung des Verhältnisses ein Rohprodukt-NMR Spektrum aufgenommen. Im weiteren Verlauf des Kapitels beziehen sich alle angegebenen Verhältnisse auf die Integralverhältnisse aus Rohproduktspektren (sofern keine anderen Angaben gemacht werden).

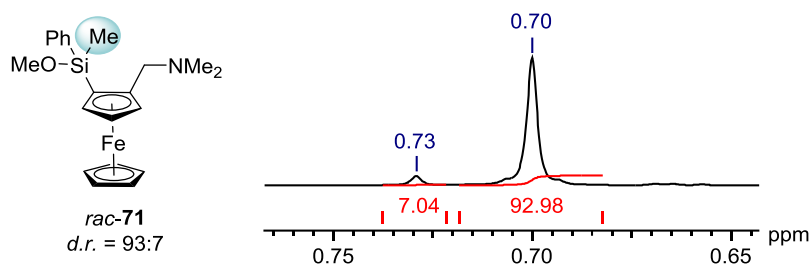
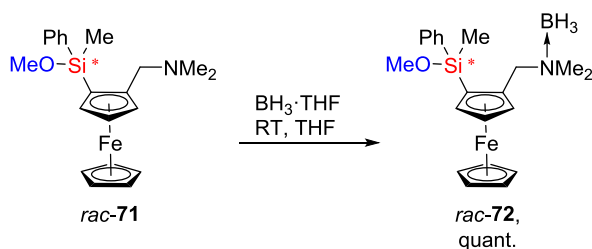


Abbildung 4.19: Ausschnitt aus dem Rohprodukt ^1H -NMR-Spektrum von *rac*-**71**. Gezeigt sind die Signale der SiCH_3 -Gruppen beider Diastereomere, sowie die Integralwerte zur Bestimmung des Verhältnisses.

Aufgrund der Intensität, Multiplizität (Singulett) und Basislinientrennung eignen sich die Signale der $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Gruppen und der SiCH_3 Gruppe zur Verhältnisbestimmung. Hier dargestellt sind die SiCH_3 -Signale beider Diastereomere, sowie deren Integralwerte, welche ein Verhältnis von 93:7 anzeigen (Abbildung 4.19). Die Stereoinduktion ist also um einiges höher als in der Arbeit von P. STEFFEN angenommen, und ist für eine einstufige asymmetrische Synthese, welche ausgehend von kommerziell verfügbaren Substanzen und ohne Übergangsmetallkatalyse abläuft, beachtlich hoch. Der Nachweis, dass es sich bei den erhaltenen Isomeren tatsächlich um Diastereomere und nicht um Positionsisomere handelt, wird an späterer Stelle angeführt.

Im nächsten Schritt sollte die Zuordnung des Haupt- und Minderdiastereomers zu den Begriffen *like*- und *unlike*-Paar erfolgen. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ist eine sehr potente Methode zur Bestimmung absoluter Konfigurationen. Obwohl ferrocenhaltige Verbindungen in der Regel ein hohes Kristallisationsbestreben zeigen, konnte *rac*-**71** weder aus Substanz, noch aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert werden. Daher wurde die Borierung des Stickstoffatoms vorgenommen, was sich in der Vergangenheit bereits bewährte.^[81]



Schema 4.21: Synthese von *rac*-**72** über Borierung der Stickstofffunktion in *rac*-**71**.

Über die koordinative Bindung an das Boratom durch das freie Elektronenpaar der Stickstofffunktionalität wird letztere in ein quartäres Zentrum überführt, und damit sozusagen fixiert. In Kombination mit dem hohen ionischen Anteil der Stickstoff–Bor-Bindung, ist das Kristallisationsbestreben von *rac*-**72** gegenüber *rac*-**71** deutlich erhöht.

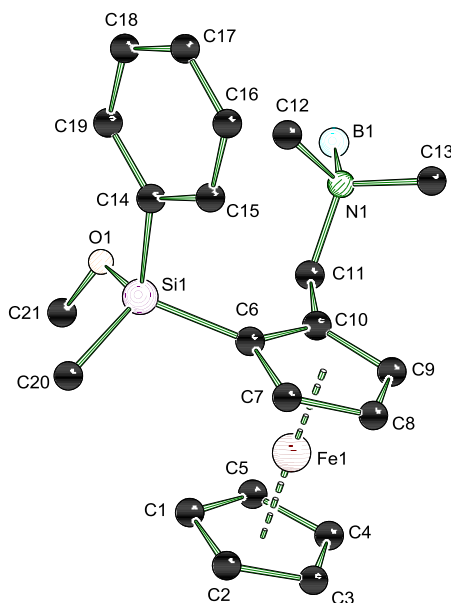


Abbildung 4.20: Molekülstruktur im Kristall von *rac-like-72*. Dargestellt ist aus Übersichtsgründen nur eines der beiden Enantiomere. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C2–C1 1.4116(15), C5–C1 1.4140(16), C14–C15 1.4056(8), C19–C14 1.3986(9), Si1–O1 1.6498(5), Si1–C6 1.8658(6), Si1–C20 1.8586(7), Si1–C14 1.8736(6), C2–C1–C5 108.30(8), C19–C14–C15 117.62(6), O1–Si1–C6 112.96(3), O1–Si1–C20 111.73(3), O1–Si1–C14 104.20(3).

Das Boranaddukt *rac-like-72* kristallisierte aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form orangefarbener Blöcke. Der Ferrocengrundkörper zeigt einheitliche Bindungslängen und –winkel der Cp-Ringe, sowie eine typische gauche-Anordnung derer zueinander. Die drei Si–C-Bindungen liegen mit 1.86–1.87 Å in einem typischen Bereich, ebenso wie die Si–O-Einfachbindung. Allerdings befindet sich das Siliciumzentrum in einer leicht verzerrten Tetraederstruktur, was durch die unterschiedlichen Winkel mit 113° (O1–Si1–C6) als größtem und 104° (O1–Si1–C14) als kleinstem Wert deutlich wird. Diese Beobachtung geht jedoch eher auf Packungseffekte, als auf elektronische Eigenschaften des Siliciums zurück, da in direkter Nachbarschaft mit der boriierten Aminofunktion ein relativ großer Substituent gelegen ist. Mittels CIP-Priorisierung lässt sich dem hier abgebildeten Molekül die R_p, R_{Si} -Konfiguration zuweisen. Da im Kristall beide Enantiomere zu finden sind, kann somit festgestellt werden, dass es sich bei der vermessenen Verbindung um das *like*-Paar der vier Diastereomere handelt.

Letztlich ist noch sicherzustellen, dass es sich bei dem vermessenen Kristall tatsächlich um das Hauptdiastereomer handelt. Zwar ist die statistische Wahrscheinlichkeit hoch, dennoch ist es aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Diastereomeren theoretisch möglich, dass nur das Minderdiastereomer kristallisiert oder bessere Kristalle bildet, welche dann bevorzugt zur Messung ausgewählt werden. Nun kommt der große Vorteil der Boranaddukte zum Tragen: Unter den Bedingungen der GC/EI-MS wird das Boran abgelöst, sodass das Chromatogramm und Massenspektrum der nicht boriierten Verbindung gleicht. Da das *like*- und das *unlike*-Paar im Gaschromatogramm unterschiedliche Retentionszeiten

besitzen, lässt sich über Vergleich des vermessenen Kristalls mit der Diastereomerenmischung die *like*-Konfiguration eindeutig dem Hauptdiastereomer zuordnen (Abbildung 4.21). Zur Generierung der benötigten Konzentration der GC-Probe wurden mehrere Kristalle derselben Zellparameter (im Einzelnen bestimmt über das Sammeln einiger Reflexe) kombiniert vermessen.

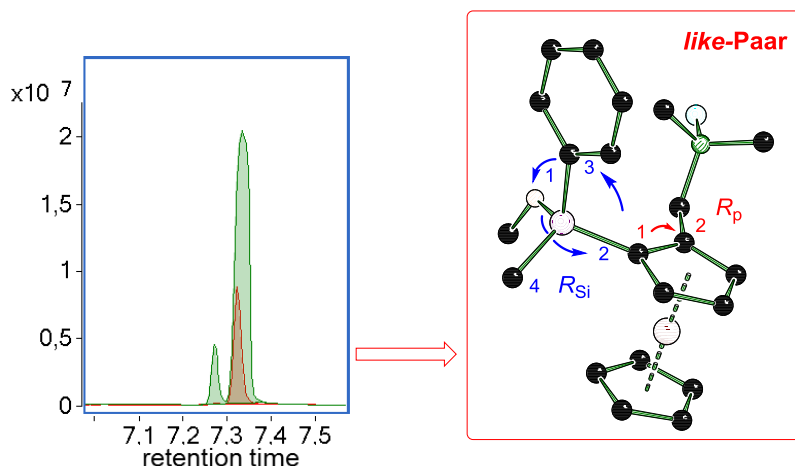
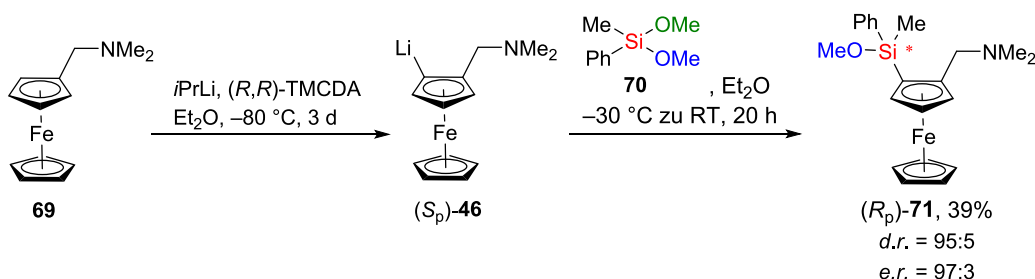


Abbildung 4.21: Vergleich eines Ausschnitts der Gaschromatogramme der Isomerenmischung von *rac*-72 aus der Synthese (grün) und des Kristalls mit *like*-Konfiguration (rot).

- Die reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von Monomethoxysilan *rac*-71 verläuft mit racemischen Lithierungsbedingungen unter hoher Stereoiduktion mit einem Verhältnis von 93:7 zugunsten des *like*-Paares.

An dieser Stelle kann keine klare Aussage zum mechanistischen Verlauf dieser asymmetrischen Synthese getätigt werden, welche die Stereochemie erklärt. Um einen Hinweis darauf zu erhalten, in welcher Aggregationsform das lithiierte Ferrocen **46** im entscheidenden Reaktionsschritt vorliegt, wurde die reagenzinduzierte asymmetrische Synthese unter enantioselektiven Lithierungsbedingungen^[80] angeschlossen.



Schema 4.22: Synthese von (R_p)-**46** unter enantioselektiven Lithierungsbedingungen.

Während der Herstellung der hoch enantiomerenangereicherten lithiierten Spezies wird ein Kristallisationsschritt benötigt, nachdem die Kristalle weiter verwendet und die Mutterlauge

verworfen wird. Dadurch sind die leichten Ausbeuteverluste gegenüber der racemischen Synthese zu erklären. Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses erfolgt analog aus der Integration der SiCH₃-Signale im ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes und liefert einen Wert von 95:5 (vgl. Abbildung 4.22).

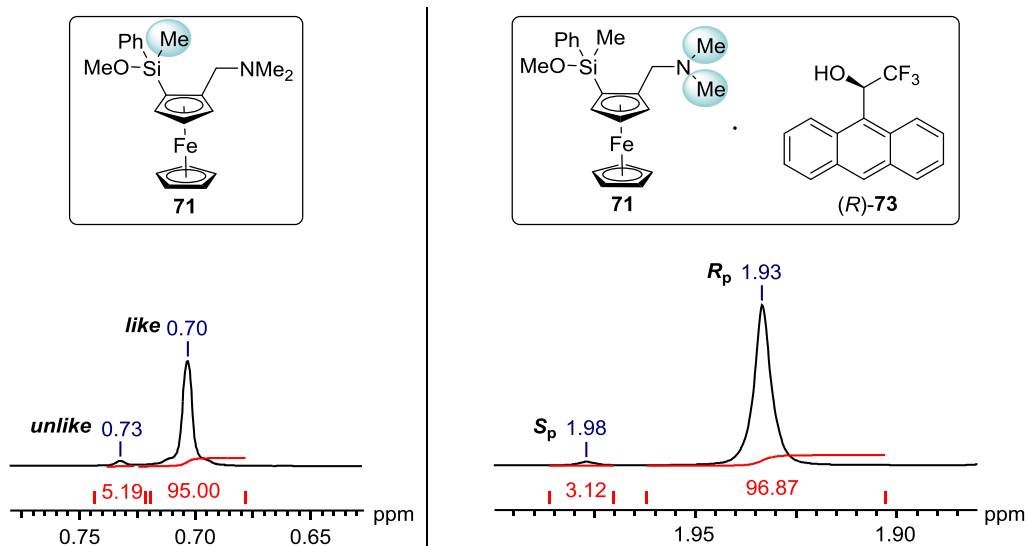


Abbildung 4.22: Ausschnitte des ¹H-NMR-Spektrums von (R_p)-**71** zur Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses (links) und des Enantiomerenverhältnisses durch Zugabe des chiralen Alkohols (R)-**73** (rechts).

Zur Identifizierung der Enantiomerenreinheit wurde der Anthrylalkohol (R)-**73** zugegeben. Durch das enantiomerenreine Additiv wird eine chirale Umgebung für (R_p)-**71** geschaffen, was zur Aufspaltung der Signale der einzelnen Enantiomere führt. Aufgrund der Intensität wurden zur Bestimmung des *e.r.* die Singulett Signale der NCH₃-Gruppen genutzt und durch Integration derer ein Wert von 97:3 ermittelt. Weiterhin kann dieses NMR-Experiment dazu genutzt werden, die Isomere von **71**, die aus den Synthesen hervorgehen, eindeutig als Konfigurationsisomere zu kategorisieren (vgl. Abbildung 4.23).

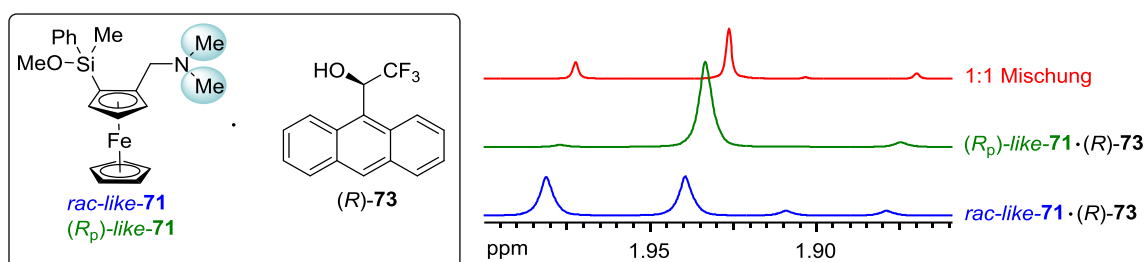


Abbildung 4.23: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren von *rac-like-71* und (R_p)-**71**, jeweils nach Zusatz von (R)-**73**, sowie die Rückmischung beider Proben.

Es wurde *rac-like-71* mit (R)-**73** versetzt, was im ¹H-NMR zur Aufspaltung der NCH₃-Gruppen in vier einzelne Signale führt. Dabei gehören die beiden größeren Signale zu den Enantiomeren des *like*-Paars, welche aufgrund der racemischen Syntheseführung im Verhältnis 1:1 vorliegen und die beiden kleineren Signale werden durch die beiden Enantiomere des *unlike* Minderdiastereomers erzeugt (blaues Spektrum). Im grün gefärbten Spektrum ist vom *like*-

und *unlike*-Paar jeweils ein Signal sehr deutlich zu erkennen, welches die R_p -Konfiguration enthält, da dieses in der enantioselectiven Lithiierung im starken Überschuss gebildet wird. Letztlich zeigt die Rückmischung beider NMR-Proben, dass die betrachteten Signale von eben den Konfigurationsisomeren hervorgerufen werden, da im Mischungs-NMR alle vier Signale zu erkennen sind, die der R_p -Konfiguration jedoch in doppelter Intensität gegenüber der S_p -Konfiguration.

Die erhöhte stereochemische Integrität im Produkt der enantioselectiven Synthese führte zur Kristallisation von (R_p, R_{Si})-**71** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Substanz, sodass eine Bestimmung der Festkörperstruktur ohne zuvorige Bildung eines Boranaddukts möglich war.

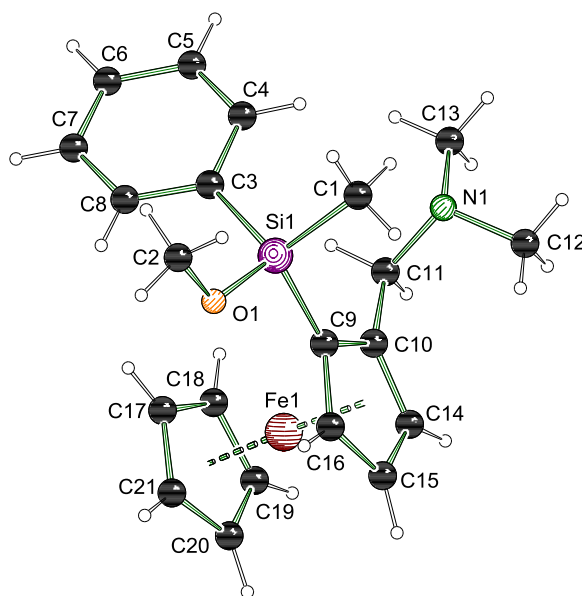


Abbildung 4.24: Molekülstruktur im Kristall von (R_p, R_{Si})-**71**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1–C1 1.8610(16), Si1–C3 1.8801(14), Si1–C9 1.8473(13), O1–C2 1.4166(19), C9–C10 1.4457(18), C9–C16 1.4431(18), C10–C14 1.4305(18), C14–C15 1.4263(18), N1–C12 1.460(2), O1–Si1–C1 110.67(7), C9–Si1–C1 108.23(7), C12–N1–C13 109.64(13), C16–C15–C14 107.96(11).

Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form gelber Blöcke. Die Molekülstruktur im Kristall zeigt ein typisches tetraedrisches Organosilan mit gängigen Bindungslängen und –winkeln. Die Cyclopentadienylringe sind in einer ebenfalls ferrocenartigen gauche-artigen Anordnung. Die tertiäre Aminoseitenkette des Ferrocens zeigt eine Ausrichtung des Stickstoffatoms in Richtung des Siliciumzentrums, welche aber aufgrund des Abstands ($\text{Si1–N1} = 3.81\text{ Å}$) nicht als attraktive Wechselwirkung, sondern eher den Packungseffekten zuzuordnen ist. Über die gängigen CIP-Regeln lassen sich die R_p -Konfiguration der Planarchiralität ebenso wie die R_{Si} -Konfiguration des stereogenen Siliciums bestätigen. Auch hier wurde per GC/MS bestätigt, dass es sich bei dem gemessenen Kristall um einen Vertreter des Hauptdiastereomers handelte.

Nun stellt sich die Frage nach der Erklärung der hohen Stereoinduktion. Da sowohl die enantiomerenangereicherte, als auch die racemisch lithiierte Ferrocenspezies zu einem nahezu

identisch hohen Diastereomerenverhältnis im Produkt führt, ist anzunehmen, dass am dafür entscheidenden Reaktionsschritt eine monomere Einheit des Ferrocenlithiums teilnimmt. Wie in vorhergehenden Arbeiten festgestellt werden konnte, bilden *ortho*-lithiierte Ferrocene stabile Dimere, welche röntgenkristallographisch nachgewiesen werden konnten.^[84] Dementsprechend können in einem racemischen Gemisch sowohl Homo- als auch Heterodimere vorliegen, während in enantioselektiver Reaktionsführung nur Homodimere auftreten können.

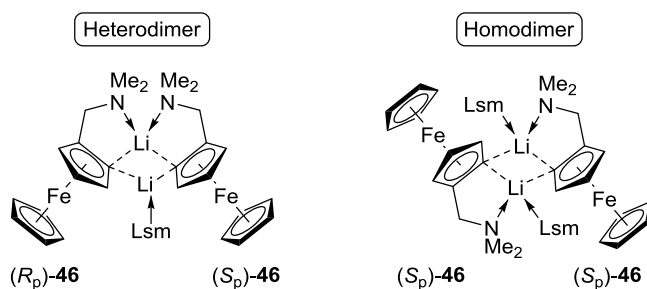


Abbildung 4.25: Darstellung eines Homo- und eines Heterodimers der lithiierten Ferrocenspezies **46**.^[84] In der Dissertation von H. WALL wurden zudem verschiedene Koordinationsmuster der Lithiumzentren mit Lösemittelmolekülen identifiziert, auf die hier nicht eingegangen wird.

Würde eine solche dimere Spezies an der Bildung des stereogenen Siliciumzentrums beteiligt sein, so wäre es sehr unwahrscheinlich, dass beide Lithiumdimere dasselbe Diastereomerenverhältnis erzeugen. Daher liegt es nahe, dass die planarchirale Information eines einzelnen Ferrocenyllithiums über die entstehende Konfiguration am Siliciumzentrum entscheidet.

Weiterhin wurden verschiedene Variationen der Synthesebedingungen durchgeführt und die Auswirkung auf das erzielte Diastereomerenverhältnis untersucht. Dies sollte einerseits dazu dienen, ein mögliches Steigerungspotenzial der Stereoinduktion zu ermitteln und andererseits erste Hinweise auf den ablaufenden Mechanismus liefern.

Tabelle 4.4: Variation der Synthesebedingungen und Auswirkungen auf das Diastereomerenverhältnis der reagenzinduzierten asymmetrischen Synthese von *rac*-**71**.

Eintrag	Lösungsmittel	T [°C]	d.r. (Rohprodukt)
1	Et ₂ O	-80	93:7
2	Et ₂ O	-80 (+Vorkühlen des Silans)	93:7
3	Et ₂ O	-30	93:7
4	Et ₂ O	0	93:7
5	Et ₂ O	RT	91:9
6	THF	0	74:26
7	Et ₂ O/TMEDA	-80	90:10

In Diethylether als reines Lösungsmittel ist im Reaktionstemperaturbereich von 0 bis -80 °C keine Veränderung des resultierenden Diastereomerenverhältnisses zu verzeichnen. Die Stereoinduktion wird etwas schlechter, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wird oder wenn mit TMEDA ein koordinierendes Additiv beigelegt wird. Ebenso wird in THF

als Lösemittel, welches deutlich stärker koordinierend ist, eine Verschlechterung des *d.r.* beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Vorkoordination eine entscheidende Rolle für die Stereoinduktion spielt. Da sich das Isomerenverhältnis im gleichen Lösemittel über einen großen Temperaturbereich nicht ändert, liegt die Annahme nah, dass die Reaktion entweder thermodynamisch kontrolliert ist und daher immer im selben Verhältnis endet, oder eine klare kinetische Kontrolle vorliegt. In letzterem Falle wäre die Barriere des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts so hoch, dass sie erst ab einer Temperatur von 0 °C (oder höher) überwunden werden kann und würde gleichzeitig das Isomerenverhältnis bestimmen.

Einen weiteren Hinweis auf den Mechanismus kann die Thermodynamik der Produkte geben. Daher wurden ausgehend von der Molekülstruktur im Kristall beide Diastereomere einer freien Geometrieoptimierung auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+G(d) unterzogen (Abbildung 4.26). Wegen der hohen Elektronenanzahl des Eisenatoms musste das Integrationsnetz auf Ultrafine gesetzt werden, um numerische Artefakte in Form von kleinen imaginären Frequenzen völlig auszuschließen. Dies war mit einer erheblichen Erhöhung der Rechenzeit verbunden.

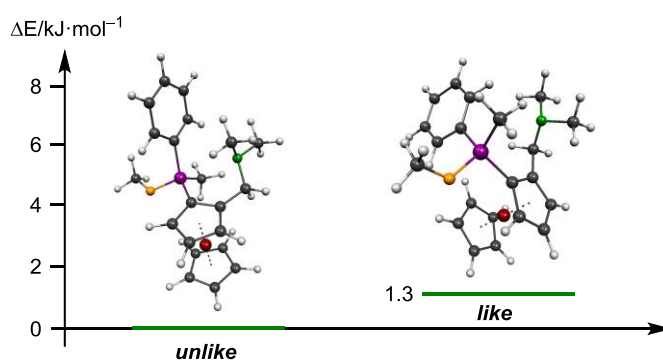


Abbildung 4.26: Berechnete Geometrien und relative Energien des *like* und *unlike* Isomers von **71** auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau unter Verwendung eines ultrafeinen Integrationsnetzes.

Die Rechnungen zeigen, dass das *unlike*- gegenüber dem *like*-Isomer thermodynamisch minimal bevorzugt ist. Allerdings ist der Energieunterschied mit 1.3 kJ/mol so gering, dass er als nicht signifikant einzuordnen ist. Dennoch kann daraus geschlossen werden, dass es sich bei der asymmetrischen Induktion um einen kinetisch kontrollierten Prozess handeln müsste. Die zwei Argumente, welche für diese These sprechen, sind zum einen, dass das Hauptisomer aus den Synthesen die *like*-Konfiguration aufweist, welches hier jedoch als energetisch höher liegendes Isomer bestimmt wurde und zum anderen wäre zur Bildung eines thermodynamischen Produkts im Verhältnis 95:5 ein sehr viel größerer Energieunterschied der Isomere vonnöten.

Wird die asymmetrische Synthese hier vereinfacht betrachtet, so handelt es sich um eine nucleophile Substitution an einem Dimethoxysilan mit einem Lithiumalkyl. Mit Rückblick auf die allgemeine theoretische Betrachtung dieses Reaktionsverlaufs (vgl. 4.1.3) könnten hier

nach dem nucleophilen Angriff ebenfalls energetisch hoch liegende Intermediate auftreten, welche nach einem irreversiblen Schritt der BPR den Austritt der koordinierenden Methoxygruppe ermöglichen. Somit wäre der nucleophile Angriff des Lithioferrocens der geschwindigkeitsbestimmende und auch stereodefinitive Schritt, wenn die Planarchiralität eine Unterscheidung der beiden Methoxygruppen für die Vorkoordination und folgende Energiebarriere initiiert. Zum Beleg dieser These wären mechanistische Berechnungen am realen System nötig, welche aufgrund der hohen Atomanzahl und der fehlenden Startgeometrie sehr aufwändig wären. Die Isolierung von Intermediaten oder vorkoordinierenden Spezies könnte hier von Nutzen sein. Es konnten bisher keine Intermediate isoliert werden, was aber wiederum dafür spricht, dass die stationären Punkte energetisch entsprechend hoch liegen.

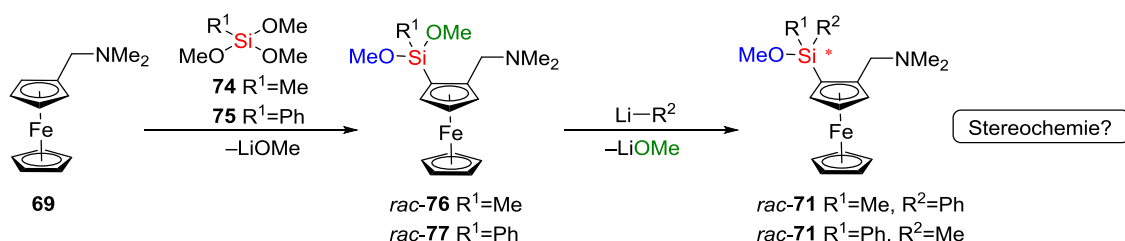
- Die reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von Monomethoxysilan **71** verläuft mit racemischen und enantioselektiven Lithierungsbedingungen unter hoher Stereoinduktion mit einem Verhältnis von 93:7 zugunsten des *like*-Paares.
- Die Quantifizierung aller vier Stereoisomere gelingt durch Integration der ¹H-NMR Signale (ggf. unter Verwendung eines chiralen Additivs).
- Die Konfigurationsaufklärung geschieht in einer Kombination aus Einkristallröntgenstrukturanalyse und GC/MS Experimenten.
- Es wird ein kinetisch kontrollierter Reaktionsmechanismus vermutet, bei dem die Barriere des nucleophilen Angriffs eines Ferrocenyllithiummoleküls an das Dimethoxysilan sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch die Stereochemie des Siliciums bestimmt.

Tabelle 4.5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von *rac-like-72* und (*R_p*, *R_{Si}*)-**71**.

Verbindung	<i>rac-like-72</i>	(<i>R_p</i> , <i>R_{Si}</i>)- 71
Empirische Formel	C ₂₁ H ₃₀ BFeNOSi	C ₂₁ H ₂₇ FeNOSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	407.21	393.37
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.5860(8)	7.5129(8)
<i>b</i> [Å]	16.9305(15)	10.4560(7)
<i>c</i> [Å]	12.9222(12)	24.907(2)
α [°]	90	90
β [°]	94.225(3)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2091.5(3)	1956.6(3)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ g/cm ³	1.293	1.335
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.788	0.84
<i>F</i> (000)	864.0	832
Kristallgröße [mm ³]	0.5 × 0.25 × 0.13	0.577 × 0.512 × 0.346
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.116 bis 86	5.664 bis 69.996
	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Index-Breite	-32 ≤ <i>k</i> ≤ 32	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-40 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Gemessene Reflexe	276932	38690
Unabhängige Reflexe	15464 [<i>R</i> _{int} = 0.0362, <i>R</i> _{sigma} = 0.0131]	8597 [<i>R</i> _{int} = 0.0249, <i>R</i> _{sigma} = 0.0203]
Daten/Restraints/Parameter	15464/0/252	8597/0/230
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.062	1.083
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0296, <i>wR</i> ₂ = 0.0775	<i>R</i> ₁ = 0.0238, <i>wR</i> ₂ = 0.0626
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0352, <i>wR</i> ₂ = 0.0810	<i>R</i> ₁ = 0.0241, <i>wR</i> ₂ = 0.0627
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.75/-0.57	0.81/-0.45
Flackparameter	-	0.002(3)

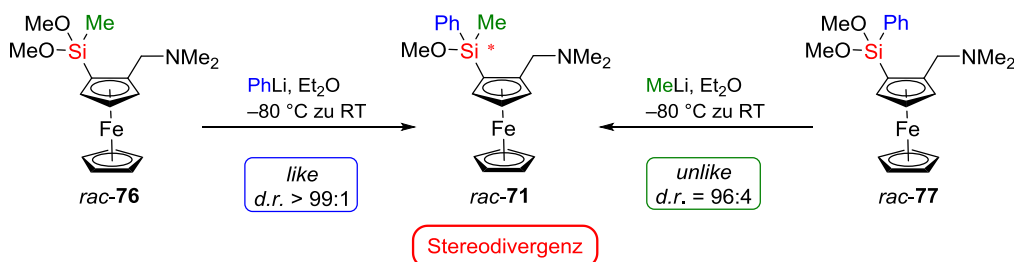
4.2.1.2 Substratinduzierte asymmetrische Synthese

Wie zu Anfang des Kapitels erwähnt, sollte neben der reagenzinduzierten asymmetrischen Synthese (4.2.1.1) auch die substratinduzierte Variante untersucht werden. Da die analytischen Methoden zu qualitativen und quantitativen Diastereomerenanalytik von *rac*-**71** im vorigen Kapitel bereits ausgearbeitet wurden, soll eben dieses Monomethoxysilan auch hier als Zielverbindung dienen. Im Unterschied zur reagenzinduzierten Reaktionsführung muss für eine Substratinduktion das planarchirale Ferrocen bereits im prostereogenen Silan vorhanden sein. Daher sollen zunächst die beiden Dimethoxyferrocenylsilane *rac*-**76** und *rac*-**77** hergestellt werden, deren Synthese bereits bekannt ist, bevor in einer wechselseitig komplementären asymmetrischen Synthese von *rac*-**71** die resultierende Stereochemie des Siliciumzentrums im Fokus steht.



Scheme 4.23: Darstellung der substratinduzierten asymmetrischen Synthese von *rac*-**71**, ausgehend von den Dimethoxysilanen *rac*-**76** und *rac*-**77**.

Da sich die Stereochemie gut über Diastereomerenanalytik verfolgen lässt, wurden die Dimethoxysilane *rac*-**76** und *rac*-**77** in der kostengünstigeren racemischen Variante synthetisiert, deren Durchführung und Charakterisierungen bei P. STEFFEN und C. GOLZ auch schon beschrieben sind.^[80,82] Anschließend wurde Methylsilan *rac*-**76** mit Phenyllithium substituiert, während Phenylsilan *rac*-**77** mit Methylolithium versetzt wurde um jeweils *rac*-**71**, allerdings mit einer unterschiedlichen Diastereoselektivität, zu ergeben.



Scheme 4.24: Wechselseitig komplementäre, substratinduzierte asymmetrische Synthese von *rac*-**71** unter Stereodivergenz.

Die Diastereomerenverhältnisse wurden wieder aus den Rohprodukt- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider wechselseitig komplementärer Synthesen ermittelt. Die entsprechenden Ausschnitte sind in Abbildung 4.27 dargestellt.

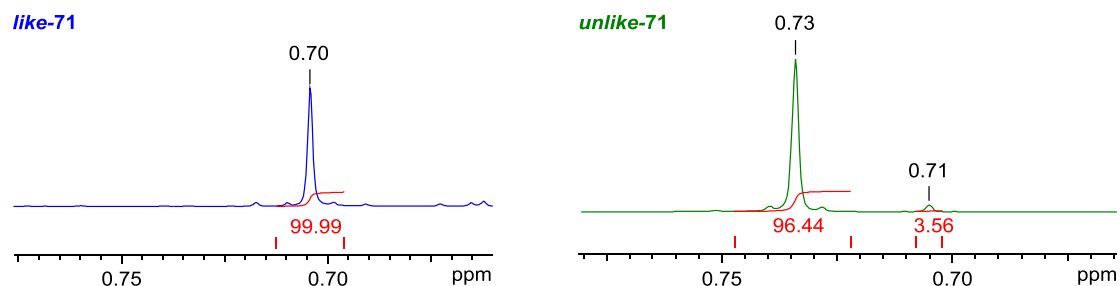
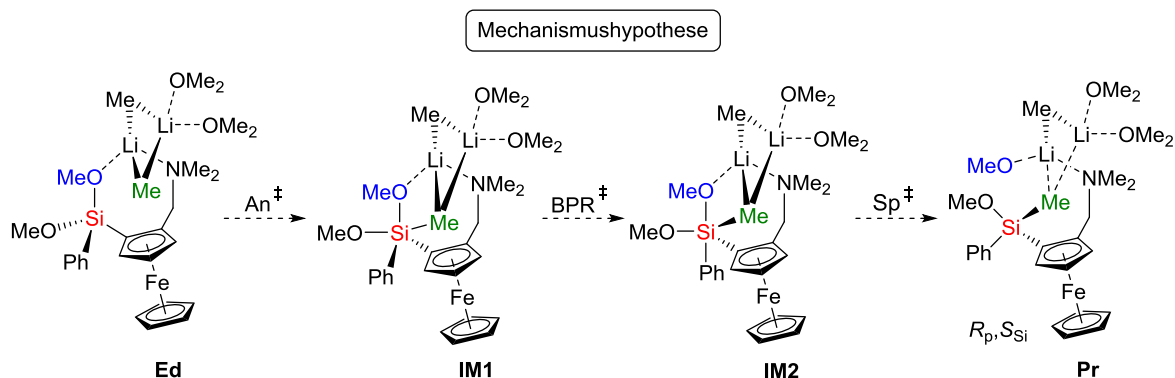


Abbildung 4.27: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der wechselseitig komplementären, substratinduzierten asymmetrischen Synthese von *rac*-71 mit Angabe der Diastereomerenverhältnisse über Integration der entsprechenden basisliniengetrennten Signale.

Aus der Analyse der NMR-Spektren kann entnommen werden, dass bei der Desymmetrisierung von *rac*-76 mit Phenyllithium das *like*-Paar gebildet wird, im Vergleich zur Reagenzinduktion hier jedoch in stereoisomerenreiner Form. Ausgehend vom phenylhaltigen Dimethoxysilan *rac*-77 wird durch nucleophile Substitution mit Methyllithium das siliciumstereogene Monomethoxysilan *rac*-71 mit einem sehr hohen Diastereomerenverhältnis von 96:4 gebildet. Diesmal jedoch zu Gunsten des *unlike*-Paares. Die substratinduzierte, wechselseitig komplementäre asymmetrische Synthese verläuft demzufolge unter ganz klarer Stereodivergenz. Damit stellen sie zwei der besten Übergangsmetallkatalysefreien asymmetrischen Synthesen für stereogene Organosilane dar, die bisher bekannt sind. Durch die Stereodivergenz sind beide Diastereomere selektiv ansteuerbar und wären in Kombination mit der enantioselektiven Ferrocenlithierung in der Vorstufe sogar in enantiomerenreiner Form zugänglich.

Die Information über den stereochemischen Verlauf liefert weitere Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus. Die Stereodivergenz ist der experimentelle Beleg für eine kinetische Kontrolle während der asymmetrischen Synthese. Es wird hier also ein Mechanismus durchlaufen, welcher dem unter Kapitel 4.1.3 berechneten Reaktionspfad für die nucleophile Substitution an Dimethoxysilanen mit Lithiumalkylen entspricht. Im Falle des ferrocenylhaltigen prostereogenen Dimethoxysilans lässt sich auch die Stereodifferenzierung während des nucleophilen Angriffs gut nachvollziehen. Da mit dem Aminohenkel eine weitere gut koordinierende Gruppe im Edukt vorhanden ist, ist davon auszugehen, dass das Lithiumalkylreagenz auch zu dieser einen Kontakt ausbildet. Solch eine chelatartige Koordination ist in anderem Kontext mit *t*BuLi bereits beobachtet worden.^[84] Für das Beispiel eines angreifenden Methyllithiumdimers, wie es in den allgemeinen Rechnungen verwendet wurde, kann hier ein erster Vorschlag für den Reaktionsverlauf zur Desymmetrisierung von *rac*-77 getätigt werden.



Schema 4.25: Mechanismushypothese der substratinduzierten asymmetrischen Synthese in Anlehnung an den in 4.1.3 berechneten allgemeinen Reaktionsverlauf. Erklärung zum experimentell beobachteten Ergebnis in Bezug auf die Stereochemie am Siliciumzentrum.

Wenn ein Metallzentrum von der Amino- und einer Methoxygruppe chelatartig vorkoordiniert wird und der Angriff eines Methanids von der Rückseite der zweiten Methoxygruppe stattfinden soll, entstehen sehr definierte Positionen der Substituenten am Silicium, welche sich am Ende in der experimentell bestimmten Konfiguration wieder finden. Die Versuche der Berechnung am realen System erwiesen sich jedoch aufgrund der sehr hohen Atomanzahl als extrem schwierig. Die hohe Elektronenanzahl des Ferrocenylsubstituenten führt oft zu kleinen imaginären Frequenzen, was die eindeutige Identifizierung von Übergangszuständen erschwert. Zudem sind die reaktiven Zentren auf sehr engem Raum konzentriert, was in Berechnungen viele Bewegungen hervorruft, welche chemisch nicht sinnvoll sind. Dadurch sind plausible stationäre Punkte schwer zu finden, da sie ziemlich genau vormodelliert werden müssten. Letztlich fehlt auch der experimentelle Nachweis einer realistischen Startstruktur, sodass die Berechnung und das detaillierte Verständnis des Mechanismus an diesem Punkt noch nicht gegeben werden kann.

- Die wechselseitig komplementäre, substratinduzierte asymmetrische Synthese verläuft unter klarer Stereodivergenz.
- Die asymmetrische Induktion bei der Herstellung des *like*- und des *unlike*-Isomers zeigt die besten bisher bekannten Werten für Si-asymmetrische Synthesen.
- Die siliciumzentrale Stereoinformation als Reaktionssonde belegt experimentell den in der Theorie angenommenen Mechanismus unter kinetischer Kontrolle.

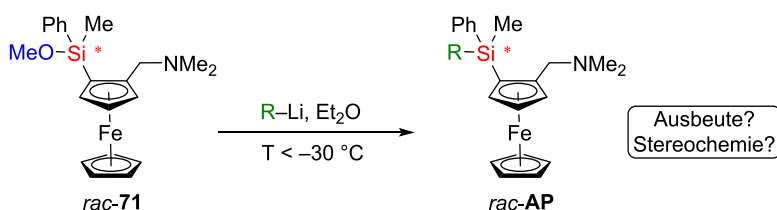
4.2.2 Transformation am Si-stereogenen Monomethoxysilan *rac-like-71*

Im vorangegangenen Unterkapitel wurde der asymmetrische Aufbau und die Bestimmung der Konfiguration an Methoxysilan **71** ausführlich beschrieben. Ein Aspekt dieser siliciumstereogenen Verbindung wurde dort nur am Rande erwähnt, wird in diesem Abschnitt aber im Fokus

stehen: die verbliebene Methoxyfunktionalität. Das gezielt mit hoher Stereoinduktion zugängliche Monomethoxysilan bietet die Möglichkeit zur weiteren Transformation der Si–O-Bindung. Die analytischen Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Stereoisomere wurden anhand der Methoxyferrocene etabliert und sollten sich auf Substitutionsprodukte übertragen lassen.

4.2.2.1 Nucleophile Substitution mit Alkyllithiumreagenzien

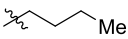


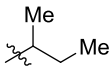
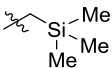
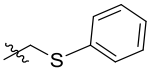



Die nucleophile Substitution von Methoxysilanen mit Alkyllithiumreagenzien ist als chemo-selektive Reaktion mit guten Ausbeuten bekannt, was im Rahmen dieser Arbeit bereits erwähnt wurde. Auch gibt es Experimente zum stereochemischen Verlauf, die im Allgemeinen zwar auf Retention hinweisen, im Detail jedoch nicht konsistent sind. Im folgenden Unterkapitel wird die Transformation der Methoxygruppe am siliciumstereogenen Monomethoxysilan *rac-71* im Hinblick auf die Aspekte der Korrelation zwischen der Natur des Lithiumalkyls und der erhaltenen Ausbeute einerseits, und dem stereochemischen Verlauf in qualitativer und quantitativer Form andererseits, besprochen.



Schema 4.26: Darstellung der Substitutionsreaktion, welche im Folgenden für verschiedene Lithiumalkyle untersucht wird.

Die Transformation der Methoxygruppe wurde mit verschiedenen Lithiumalkylreagenzien durchgeführt, welche zum Großteil direkt in ihrer kommerziell erhältlichen Form eingesetzt, teilweise aber auch im Vorfeld frisch selbst hergestellt wurden. Die einzelnen Reaktionstemperaturen unterschieden sich leicht, lagen aber alle unterhalb von -30 °C . Zur quantitativen Einordnung des stereochemischen Verlaufs sind die Diastereomerenverhältnisse des jeweils eingesetzten Methoxysilans zu beachten. Eine Übersicht der so eingeführten Alkylreste, zusammen mit der Ausbeute und dem *d.r.* (bestimmt aus dem Rohprodukt-NMR) ist in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6: Übersicht der über ihre lithiierte Spezies ins Methoxysilan **71** eingeführten Organylreste, mit der zugehörigen isolierten Ausbeute der Reaktion, sowie aus dem Rohprodukt ¹H-NMR über Integration geeigneter Signale bestimmtes Diastereomerenverhältnis. Die Diastereomerenverhältnisse der Edukte hatten folgende Werte: [a] 95:5, [b] 92:8, [c] 91:9.

Verbindung	Organylrest	Ausbeute	d.r.
78		70%	92:8 ^[a]
79		50%	90:10 ^[b]
80		34%	80:20 ^[c]
81		21%	-
82		15%	-
83		57%	90:10 ^[c]
84		-	-
85		71%	89:11 ^[c]
86		59%	92:8 ^[c]

Als erstes wird auf die Ausbeuten der Reaktionen eingegangen, bei denen es sich jeweils um isolierte Ausbeuten nach wässriger Aufarbeitung und Reinigung über Säulenchromatographie handelt. Es ist schnell zu erkennen, dass die Werte stark variieren und von sehr gut im Falle des Reagenzes *n*BuLi und Thienyllithium bis hin zu keiner Produktisolierung (*t*BuLi) reichen. Dabei korrelieren die Ausbeuten gut mit der Nucleophilie der entsprechenden Carbanionen. Ethyllithium fällt dabei etwas aus der Reihe, was jedoch am verwendeten Reagenz gelegen haben könnte und es sich bei dem Wert auch um eine Einfachbestimmung handelte. Auffällig gut verläuft die Substitution mit heterozyklischen Lithiumalkylen, während aliphatische verzweigte Reagenzien schlechte Ausbeuten liefern. Am deutlichsten wird dies bei der Reaktion mit *t*BuLi, welche keinerlei Substitutionsprodukt liefert. Dies ist damit zu erklären, dass mit steigendem sterischen Anspruch die Nucleophilie der carbanionischen Zentren sinkt und die Basizität als zweite reaktive Eigenschaft überwiegt. So wurde von H. WALL und C. GOLZ beobachtet, dass mit *t*BuLi die zweite *ortho*-Position des Ferrocens metalliert werden kann (Konkurrenzreaktion 1), und im Falle von Methoxysilyl-substituierten Verbindungen auch die 1'-Lithiierung von statten geht (Konkurrenzreaktion 2).^[82,84]

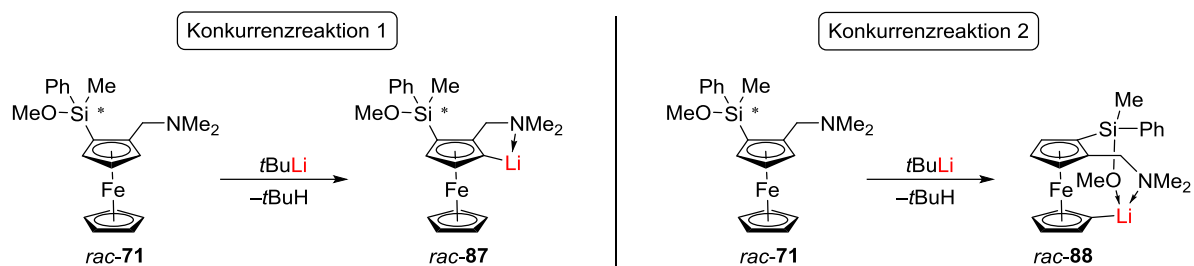


Abbildung 4.28: Konkurrenzreaktionen zur nucleophilen Substitution der Methoxygruppe durch sterisch anspruchsvolle Lithiumalkyle in Form von Metallierung an verschiedenen Positionen des Ferrocens, wie sie von H. WALL und C. GOLZ beschrieben wurden.^[82,84]

Solche metallierten Spezies würden im Zuge der wässrigen Aufarbeitung der Reaktionslösungen durch Protonierung wieder in das eingesetzte Edukt zurücküberführt, welches in signifikanten Mengen in den entsprechenden Rohprodukten identifiziert wurde. Zum Nachweis dieser lithiierten Spezies wurde die Reaktionslösung des Umsatzes von *t*BuLi mit Silan **71** mit D₂O versetzt und anschließend massenspektrometrisch untersucht.

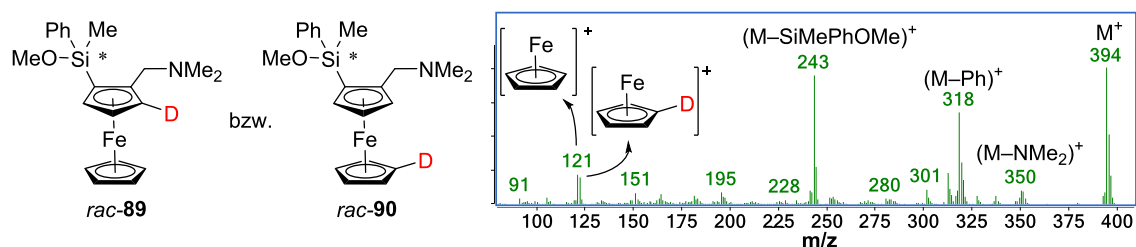
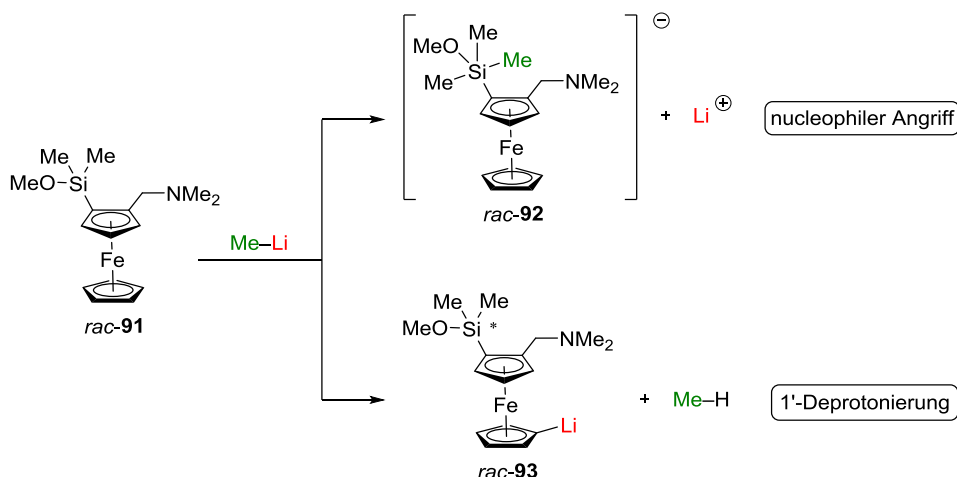


Abbildung 4.29: Identifizierung der regioisomeren deuterierten Ferrocenylsilane *rac-89* und *rac-90* als Ergebnis der Metallierung von *rac-71* mit *t*BuLi und anschließender Umsetzung mit D₂O.

Das Massenspektrum zeigt die charakteristischen Molekülionen und Fragmentationen, von **71**, welche jedoch in ihrem Masse zu Ladungsverhältnis um +1 verschoben sind. Dies zeigt das Vorliegen der deuterierten Verbindungen **89** und **90**. Sehr interessant ist das Auftreten der Masse 121, da diese typischerweise dem (FeCp)⁺-Ion zugeordnet wird und im Zuge dieser Reaktion nur aus dem *ortho*-deutertierten Ferrocenylsilan **89** gebildet werden kann. Allerdings ist auch die Masse 122 in nahezu gleicher Intensität zu finden, welche dem (FeCpD)⁺-Fragment entspricht. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion von Ferrocenylsilan *rac-71* mit *t*BuLi sowohl zur *ortho*- als auch zur 1'-Metallierung am Ferrocenkörper, nicht aber zur Substitution der Methoxygruppe führt. Mittels quantenchemischer Berechnungen konnte von C. GOLZ vor allem die 1'-Lithiierung mit *t*BuLi als stattfindender Prozess postuliert werden.^[82] Tiefergehende Untersuchungen von H. WALL zeigen, dass die Position der Lithiierung vom Aggregationsgrad des *t*BuLi abhängt und somit über die eingesetzten Mengen kontrollierbar ist. Bei äquimolarem Verhältnis wird *tert*Butyllithium zum Monomer aufgebrochen, und es wird selektiv die 1'-Position angegriffen. Bei einem Überschuss des Lithiumalkyls liegen auch Dimere vor, welche aus sterischen Gründen keine 1'- sondern die *ortho*-Lithiierung bevorzugen.^[84] Im vorliegenden Experiment wurden sehr geringe Substanzmengen verwendet, bei der die Einstellung exakter Reagenzienverhältnisse nicht möglich ist und die Tendenz hin zu

einem leichten Überschuss des Lithiumalkyls geht. In Kombination mit den Befunden aus der Arbeit von H. WALL ist die Beobachtung der positionsisomeren Deuterierung erklärbar. Da für sterisch wenig anspruchsvolle Alkylolithiumreagenzien hier allerdings die Substitution als bevorzugter Reaktionsweg beobachtet wird, liegt nahe, dass die Reaktionsbarriere für eine Deprotonierung dort höher ist als für den nucleophilen Angriff. Im Folgenden sollte daher exemplarisch anhand von Ferrocenylsilan **91** der Unterschied der Barrieren eines nucleophilen Angriffs von Methyllithium an das Siliciumzentrum im Gegensatz zur 1'-Deprotonierung berechnet werden.



Schema 4.27: Zwei unterschiedliche Arten der Reaktion die zwischen Ferrocenylsilan **91** und Methyllithium auftreten können.

Für die Berechnung des nucleophilen Angriffs an Methoxysilane hat sich in Kapitel 4.1 die Verwendung einer dimeren Lithiumspezies mit seiner ersten Koordinationssphäre (durch Lösungsmittel oder koordinierende Gruppen des Silans) bewährt. Gestützt auf den von C. GOLZ berechneten Molekülgeometrien zur Deprotonierung am unteren Cp-Ring, wurde die Koordination sowohl der Methoxy- als auch der Aminofunktion an eines der Metallzentren in beiden Übergangszuständen angenommen. Zur Übersichtlichkeit in der Darstellung der kalkulierten Strukturen wurden Abkürzungen der nicht direkt beteiligten Molekülbereiche vorgenommen.

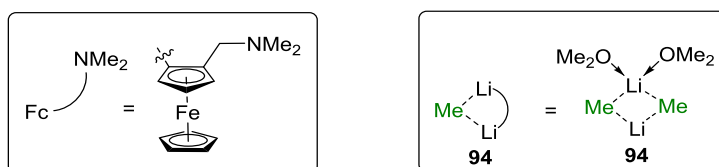
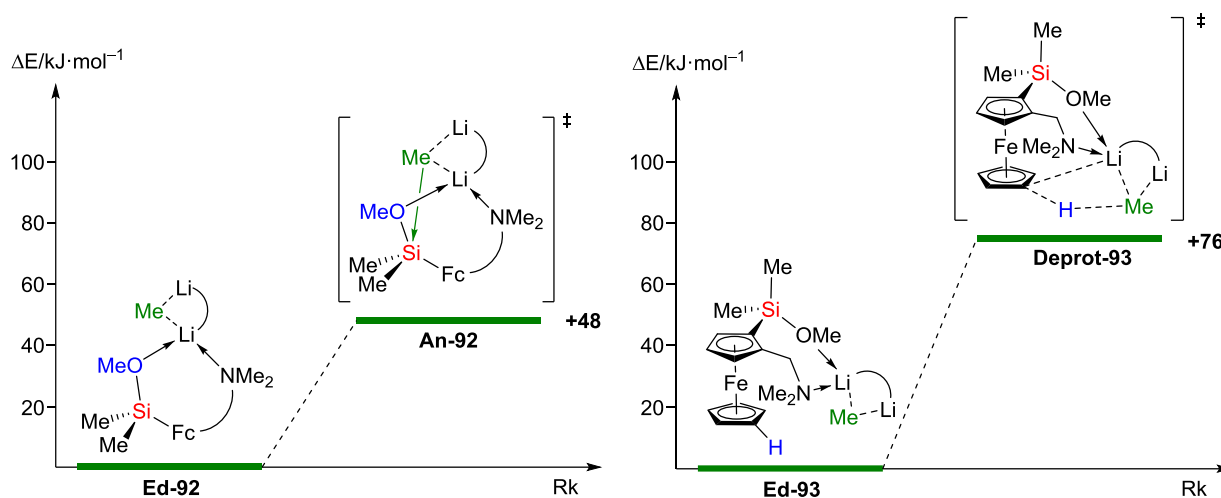


Abbildung 4.30: In den folgenden Strukturen verwendete Abkürzungen von Molekülbereichen zur Steigerung der Übersichtlichkeit.

Die bestimmten Molekülgeometrien, relativen Energien der Vorkoordination und des daraus stattfindenden Übergangszustands für einen nucleophilen Angriff des Methanids, sowie einer 1'-Deprotonierung sind in Schema 4.28 dargestellt. Im Gegensatz zum sehr voluminösen

t BuLi-Dimer in den Berechnungen von H. WALL, ist dem sterisch weniger anspruchsvollen MeLi-Dimer die Positionierung in der Nähe des 1'-Protons möglich.



Schema 4.28: Darstellung der Reaktionsbarrieren für einen nucleophilen Angriff auf das Siliciumzentrum und einer 1'-Deprotonierung des Ferrocenkörpers von Methoxysilan **91** durch ein Methyllithiumdimer. Die Berechnungen erfolgten auf dem theoretischen Niveau M062X/6-31+g(d) und einem ultrafeinen Integrationsnetz.

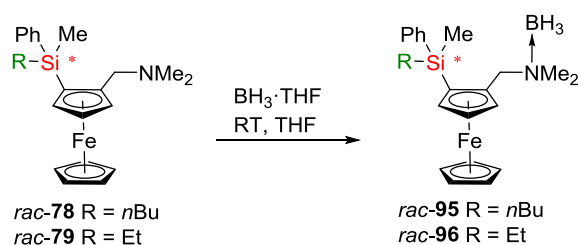
Die Berechnungen wurden mit der Methode M062X unter Verwendung des Basissatzes 6-31+g(d) ausgeführt. Um kleine imaginäre Frequenzen auszuschließen, welche in schweratomhaltigen Systemen häufiger auftreten können, wurde ein ultrafeines Integrationsnetz verwendet. Da dies zusammen mit der atomaren Größe des Systems eine enorm hohe Rechenzeit bedeutet, wurde auf die Kalkulation des vollständigen Reaktionspfades verzichtet. Ein Vergleich der Barrieren des nucleophilen Angriffs **An-92** mit 48 kJ/mol gegenüber der Deprotonierung **Deprot-93** mit 76 kJ/mol (jeweils bezogen auf die zugehörige Vorkoordination) veranschaulicht eindrucksvoll die in den Experimenten beobachtete Bevorzugung der Substitution für sterisch wenig anspruchsvolle Lithiumalkyle.

- Die nucleophile Substitution von Methoxysilanen mit Lithiumalkylen verläuft für sterisch kleine Reagenzien chemoselektiv mit teilweise sehr guten Ausbeuten.
- Mit steigendem sterischen Anspruch der Metallorganyle (z. B. durch verzweigte Ketten) nimmt die Wahrscheinlichkeit der Konkurrenzreaktion einer zweiten Deprotonierung in *ortho*- oder 1'-Position zu.
- Quantenchemische Berechnungen mit Methyllithium an einem Methoxyferrocenylsilan stehen im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen.

Weiterhin soll nun der Fokus auf den stereochemischen Aspekt dieser Substitutionsstudien gelegt werden. Die Bestimmung der in Tabelle 4.6 angegebenen Diastereomerenverhältnisse

erfolgte über Integration entsprechender basisliniengetrennter Signale in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Rohprodukte. Ausnahmen sind das *s*Butyl-haltige Substitutionsprodukt *rac-81*, bei dem durch das zusätzliche Chiralitätselement eine Verdopplung der Isomerenanzahl stattfindet und damit zu einer Verkomplizierung und nicht eindeutigen Zuordnung innerhalb des NMR-Spektrums führt. Im Rohprodukt des Trimethylsilylmethyl-substituierten Ferrocenylsilans *rac-82* war wegen des geringen Umsatzes die Intensität der Produktsignale zu gering für eine quantitative Bestimmung der Isomere. Bis auf Isopropyllithium zeigen alle anderen Lithiumalkyle einen nahezu vollständigen Erhalt der stereochemischen Integrität am Siliciumzentrum während der nucleophilen Substitutionsreaktion. Unter Beachtung der *d.r.* Werte der jeweils verwendeten Edukte, weichen die Produkte um höchstens drei Prozentpunkte ab.

Allerdings erlauben die Verhältnisse alleine noch keine Aussage über die resultierende Stereochemie des Siliciumzentrums. Dazu ist es nötig, die absolute Konfiguration mindestens eines der Diastereomere zu bestimmen. In Analogie zu Kapitel 4.2.1.1 sollte auch hier die Kombination aus Einkristallröntgenstrukturanalyse zur absoluten Konfigurationsbestimmung und Vergleich des gemessenen Kristalls mit einem Gemisch beider Diastereomere mittels GC/MS zur Zuordnung des Haupt- und Minderdiastereomers genutzt werden. Um klare Aussagen zu treffen ist dafür jedoch eine eindeutige Trennung der Diastereomere im Gaschromatogramm notwendig, was lediglich für *n*Butylsilan *rac-78* und Ethylsilan *rac-79* der Fall ist. Zur Erhöhung des Kristallisationsbestrebens der Organosilane wurden die Boranaddukte der Aminomethylseitenketten gebildet.



Schema 4.29: Reaktionsschema zur Bildung der Boranaddukte **95** und **96** der Tetraorganosilane **78** und **79**.

Das Boranaddukt *rac-95* kristallisierte aus Diethylether über Nacht bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P1$ in Form von orangefarbenen Blöcken. Der Übersicht halber ist nur ein Enantiomer abgebildet. Im Kristall sind jedoch beide vorhanden und über Inversionssymmetrie verknüpft.

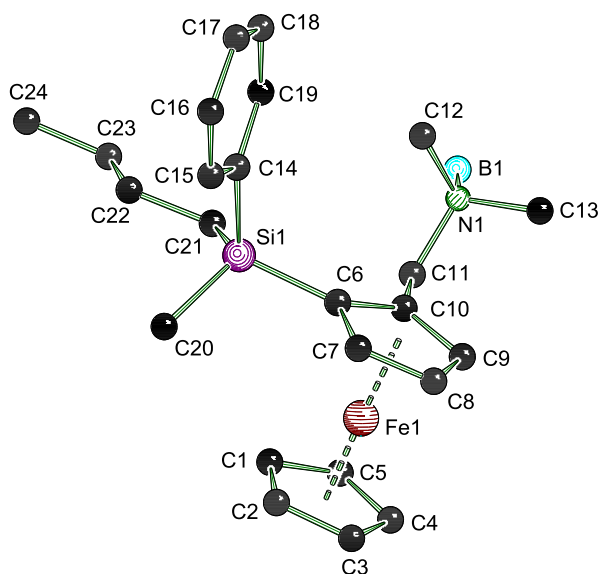


Abbildung 4.31: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von *rac-like-95* im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C6 1.876(1), C14–Si1 1.888(1), C14–C15 1.405(1), C14–C19 1.399(1), C20–Si1 1.877(1), C21–C22 1.539(1), C21–Si1 1.878(1), C13–N1 1.492(1), N1–B1 1.624(1), C11–N1 1.516(1), C21–Si1–C6 113.5(1), C20–Si1–C14 106.5(1), C21–Si1–C20 109.2(1), C6–Si1–C14 108.7(1), C12–N1–C13 108.7(1), C11–N1–B1 108.4(1).

Die Bindung vom Silicium zum Methylohlenstoff ist im Vergleich zum Methoxysilan *rac-like-72* mit 1.877(1) Å geringfügig länger. Die anderen Si–C-Bindungen weisen, bis auf die Bindung zum *ipso*-Kohlenstoff, die gleiche Länge auf. Die Si1–C14-Bindung zum *ipso*-Kohlenstoff ist mit 1.888(1) Å beim Boran-Addukt *rac-95* etwas länger. Am Silicium ist durch Einführen eines weiteren Organylsubstituenten der C21–Si1–C20 Winkel zum *n*Butylrest mit 109.2(1)° kleiner als der entsprechende Winkel mit der Methoxygruppe am Silan *rac-like-72*. Durch das Fehlen des Sauerstoffs mit seinen freien Elektronenpaaren am Silicium vergrößert sich der Winkel zwischen dem Ferrocen-Kohlenstoff und dem Phenylrest mit 108.7(1)° und der C6–Si1–C20-Winkel mit 113.5(1)° zwischen der Methylgruppe und dem Ferrocen um etwa 3-4° gegenüber dem Methoxysilan *rac-like-72*. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration nach CIP-Priorisierung liefert die R_p, R_{Si} -Konfiguration des abgebildeten Moleküls, sodass es sich bei dem gemessenen Kristall um einen Vertreter des *like*-Paares handelt.

Auch das ethylsubstituierte Boranaddukt *rac-96* konnte über Nacht bei Raumtemperatur aus Diethylether kristallisiert werden. Dies geschah in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von orangefarbenen Blöcken. Auch hier ist nur eines der im Kristall vorhandenen Enantiomere dargestellt, welche über die Inversionssymmetrie der Raumgruppe miteinander verknüpft sind.

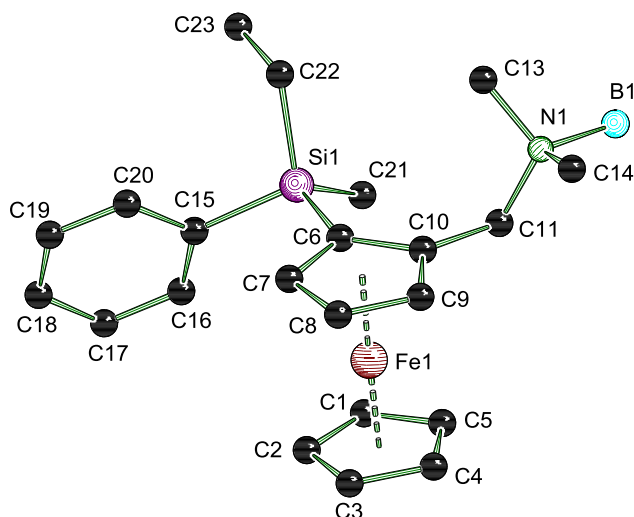


Abbildung 4.32: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Boranadduktes *rac-like-96* im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C6 1.869(1), C15–Si1 1.883(1), C15–C16 1.399(1), C15–C20 1.405(1), C21–Si1 1.875(1), C22–C23 1.536(1), C22–Si1 1.878(1), C14–N1 1.485(1), N1–B1 1.623(1), C11–N1 1.516(1), C22–Si1–C6 110.1(1), C21–Si1–C15 109.9(1), C22–Si1–C21 109.8(1), C6–Si1–C15 107.4(1), C13–N1–C14 108.7(1), C11–N1–B1 108.0(1).

Der Austausch der *n*Butylgruppe gegen eine Ethylgruppe bewirkt in der Kristallstruktur innerhalb des Abweichungsbereichs keine Veränderungen der Bindungslängen am Siliciumzentrum. Der C6–Si1–C15-Winkel ist mit 107.4(1)° geringfügig kleiner als beim Organosilan *rac-95*. Auch ist der C6–Si1–C21-Winkel zwischen Ferrocen, Silicium und Ethylgruppe mit 110.1(1)° um etwa 3° kleiner als der analoge Winkel bei dem Boran-Addukt *rac-95*. Die leicht unterschiedlichen Winkel und Drehung um die Si1–C6-Bindungsachse gehen vermutlich auf Packungseffekte zurück. Die Konfiguration des gemessenen Kristalls zeigt, dass ebenfalls das *like*-Diastereomerenpaar vorliegt.

Analog zum Prozess der Konfigurationsaufklärung am Methoxysilan *rac-like-72*, wurde auch für die Substitutionsprodukte die Rückbestimmung der gemessenen Diastereomere mittels Gaschromatographie durchgeführt. Dazu wurden mehrere Kristalle nach Bestimmung der Zellkonstanten gesammelt und das erhaltene Gaschromatogramm mit der Mischung beider Diastereomere verglichen.

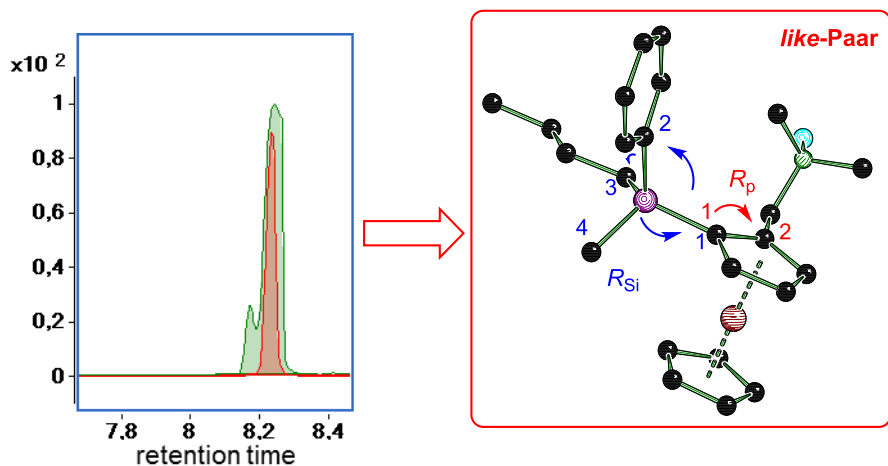
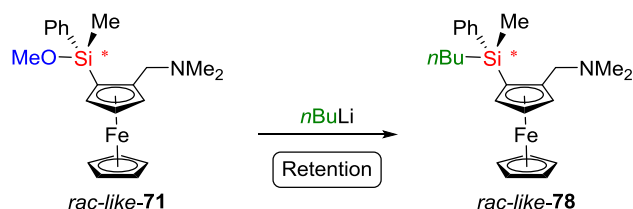


Abbildung 4.33: Vergleich eines Ausschnitts der Gaschromatogramme der Isomerenmischung von *rac*-**95** aus der Synthese (grün) und des Kristalls mit *like*-Konfiguration (rot).

Für die Tetraorganosilane *rac*-**95** und *rac*-**96** wurde über diese Methodik das *like*-Paar als Hauptdiastereomer der Substitutionsreaktion ermittelt. Damit steht fest, dass der stereochemische Verlauf zum einen sehr definiert ist, da das Verhältnis über die Reaktion hinweg nahezu unverändert bleibt, und zum anderen unter eindeutiger Retention am stereogenen Siliciumzentrum verläuft. Der Begriff der Retention bezieht sich dabei nicht nur auf die absoluten Konfigurationen nach CIP-Priorisierung (*like*-Paar wird zu *like*-Paar), es stimmen auch die direkten räumlichen Positionen der Methoxygruppe im Edukt und des Alkylrestes im Produkt überein.



Schema 4.30: Substitution der Methoxygruppe am stereogenen Silan mit *n*BuLi unter Beachtung des stereochemischen Verlaufs.

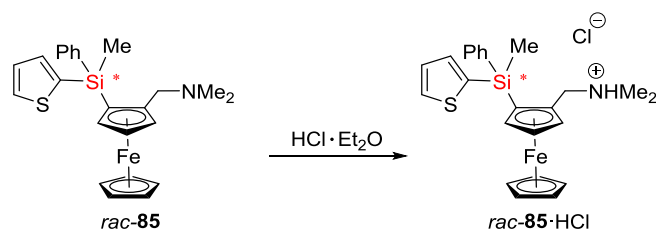
- Die Substitution der Methoxygruppe am siliciumstereogenen Ferrocenylsilan **71** mit EtLi und *n*BuLi erfolgt unter Konservierung des Isomerenverhältnisses und klarer Retention der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Boranaddukt *rac-like-95* und *rac-like-96*.

Verbindung	<i>rac-like-95</i>	<i>rac-like-96</i>
Empirische Formel	C ₂₄ H ₃₆ BF _e NSi	C ₂₂ H ₃₂ FeNSiB
Formelmass [g·mol ⁻¹]	433.29	405.24
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.8176(8)	9.9082(5)
<i>b</i> [Å]	10.3452(7)	9.1950(5)
<i>c</i> [Å]	13.4664(12)	23.6154(15)
α [°]	104.722(3)	90
β [°]	91.722(3)	100.629(2)
γ [°]	116.398(2)	90
Zellvolumen [Å ³]	1168.62(16)	2114.6(2)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte ρ g/cm ³	1.231	1.273
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.706	0.777
<i>F</i> (000)	464.0	873.0
Kristallgröße [mm ³]	0.42 × 0.24 × 0.17	0.75 × 0.47 × 0.46
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	4.748 bis 55.996	4.764 bis 53.984
	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Index-Breite	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Gemessene Reflexe	38289	41080
Unabhängige Reflexe	5612 [R _{int} = 0.0338, R _{sigma} = 0.0192]	4602 [R _{int} = 0.0236, R _{sigma} = 0.0150]
Daten/Restraints/Parameter	5612/0/270	4602/0/240
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.045	1.064
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0238, wR ₂ = 0.0581	R ₁ = 0.0250, wR ₂ = 0.0637
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0603	R ₁ = 0.0261, wR ₂ = 0.0645
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.38/-0.28	0.35/-0.38

Um den Stereoverlauf der Retention für die Si–OMe-Transformation mit Lithiumalkylen zu generalisieren, sollten noch weitere Tetraorganosilane dieser Reihe mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Anhand des Thienylsilans *rac-85* wurde die Verstärkung des Kristallisationsbestrebens über Bildung des Hydrochlorids getestet. Da die Verbindung im Gaschromatogramm keine gute Trennung der Diastereomere zeigte, konnte die zuvor erfolgreiche Methodik zur Isomerenbestimmung nicht angewendet werden. Mit der Bildung des Hydrochlorids wurde auf große Kristalle gehofft, welche nach erneuter Freisetzung des Amins gegebenenfalls eine Zuordnung über NMR erlauben könnten.



Schema 4.31: Reaktion zur Bildung des Hydrochlorids von *rac-85*.

Das Hydrochlorid von *rac-85* wurde durch dessen Behandlung mit etherischer HCl-Lösung erreicht. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum und Umkristallisation des zurückbleibenden Feststoffs aus Toluol wurde *rac-85*·HCl in Form gelber Nadeln erhalten.

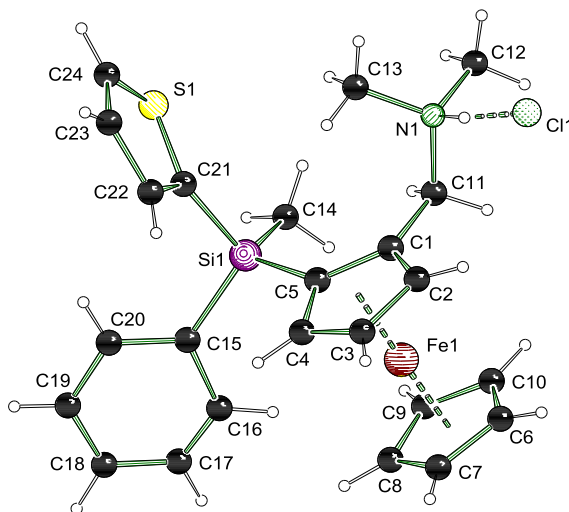


Abbildung 4.34: Molekülstruktur des Hydrochlorids *rac-like-85*·HCl im Kristall. Es liegt eine Fehlordnung des Thienylringes vor. Dargestellt ist Part 1 mit 51% Besetzung. In Part 2 ist der Thiophenring um 180° gedreht. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1–C21 1.629(5), S1–C24 1.646(10), C21–C22 1.571(6), C23–C24 1.302(12), Si1–C5 1.860(4), Si1–C14 1.856(5), Si1–C15 1.878(4), Si1–C21 1.873(5), N1–C12 1.484(6), N1–C13 1.482(6), C5–Si1–C15 109.49(18), C14–Si1–C5 114.4(2), C13–N1–C12 110.7(4).

Das Hydrochlorid kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Im Bereich des Thiophenrings lag eine Fehlordnung vor, die vollständig aufgelöst wurde. Dargestellt ist Part 1 mit einer Besetzung von 51%. Bei Part 2 ist der Thienylsubstituent um 180° gedreht, sodass sich dort S2 an der ehemaligen Position von C22 aus Part 1 befindet. Aufgrund dieser Fehlordnung ist die C21–C22 Bindungslänge mit 1.571(6) Å deutlich zu lang für eine C–C-Doppelbindung. Die zweite Doppelbindung des Thiophens (C23–C24) liegt mit

1.302(12) Å hingegen in einem typischen Bereich. Das stereogene Silicium zeigt gängige Si–C-Bindungslängen und -winkel für eine tetraedrische Umgebung. Die Bindungswinkel um das Stickstoffatom deuten auch deutlich auf eine Tetraedergeometrie hin, wobei die Protonierung über eine Verlängerung der N1–C13- und N1–C12- Bindung [1.482(6) und 1.484(6) Å] um 0.02 Å im Vergleich zu den analogen Bindungen in der Molekülstruktur von (*R_p*,*R_{Si}*)-**71** zu erkennen ist. Bei der Konfigurationsbestimmung fällt auf, dass es sich wieder um das *like*-Paar handelt. Da die Kristalle allerdings sehr klein und nadelförmig waren, wäre die Ansammlung der nötigen Menge für eine Aminfreisetzung und anschließendem NMR-Experiment mit übermäßigem Zeitaufwand verbunden, weshalb darauf verzichtet wurde.

Nach Lagerung von Thienylsilan *rac*-**85** in Pentan über mehrere Wochen bei –30 °C wurden auch messbare Einkristalle erhalten.

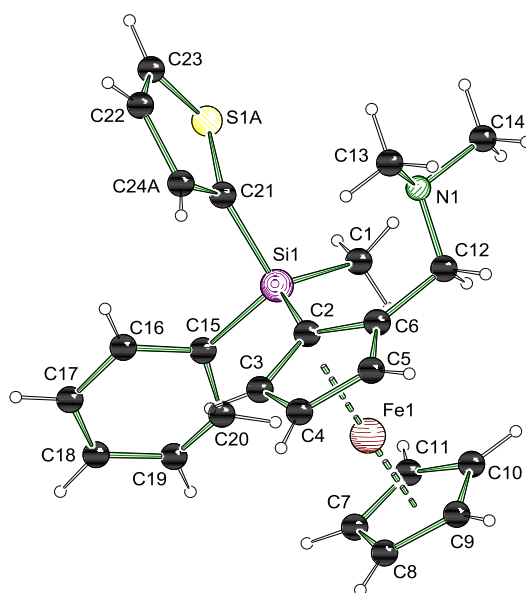


Abbildung 4.35: Molekülstruktur des freien Thienylsilans *rac-like*-**85** im Kristall. Es liegt eine Fehlordnung des Thierylringes vor. Dargestellt ist Part 1 mit 59% Besetzung. In Part 2 ist der Thiophenring um 180° gedreht. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C21–C24A 1.597(4), C22–C23 1.333(6), Si1–C1 1.857(3), Si1–C2 1.858(3), Si1–C15 1.876(3), Si1–C21 1.869(3), N1–C13 1.452(5), N1–C14 .463(4), C13–N1–C14 110.6(3), C1–Si1–C15 111.32(15), C1–Si1–C21 109.31(16), C2–Si1–C21 107.86(14).

Thienylsilan *rac*-**85** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Im Bereich des Thiophenrings lag eine Fehlordnung vor, die vollständig aufgelöst wurde. Dargestellt ist Part 1 mit einer Besetzung von 59%. Bei Part 2 ist die Thiophenylgruppe um 180° gedreht, sodass sich dort S1B an der ehemaligen Position von C24A aus Part 1 befindet. Analog zur Struktur des Hydrochlorids sind dadurch die unterschiedlichen Längen der C–C-Doppelbindungen innerhalb des Thiophensubstituenten zu erklären. Die N1–C13- und N1–C14-Bindungen sind im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen innerhalb der Hydrochloridstruktur verkürzt und korrelieren somit gut mit den Erwartungen für ein freies Amin. Die Anordnung der Gruppen am stereogenen Silicium und planarchiralen Ferrocenkörper liefert ebenfalls die *like*-Konfiguration.

Letztlich konnte auch ein Einkristall des Substitutionsproduktes mit Trimethylsilylmethylithium erhalten werden. Allerdings war das Reflexbild nicht ganz sauber. Es wurde eine zweite Domäne vermutet, wobei die gemessenen Reflexe jedoch nicht ausreichten um die Elektronendichte sinnvoll zu lösen und zu verfeinern. Der Versuch einer Zwillingsintegration lieferte noch schlechtere Ergebnisse. Daher wurde die zweite Domäne mit der „squeeze“-Funktion behandelt. Im Folgenden ist daher nur die Beschreibung der Atomkonnektivität sinnvoll.

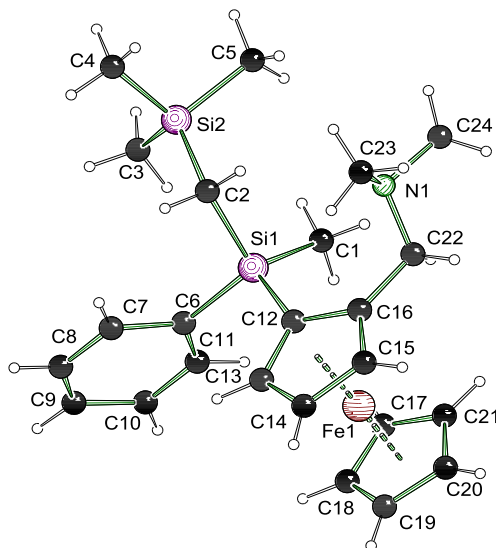


Abbildung 4.36: Molekülstruktur von *rac-like-82* im Kristall. Wegen der niederen Qualität des Kristalls werden nur Konnektivitäten diskutiert.

Die Verbindung kristallisierte aus Substanz im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$. Die Bestimmung der absoluten Konfigurationen des hier dargestellten Moleküls lässt vor dem Hintergrund, dass beide Enantiomere im Kristall vorlagen, wieder das *like*-Paar erkennen. Unter Beachtung der Tatsache, dass keine Quantifizierung des Diastereomerenverhältnisses möglich war und bei der Strukturverfeinerung ein Teil der Daten außer Acht gelassen wurde, ist diese Struktur alleine eine eher unsichere Basis für die Interpretation des stereochemischen Verlaufs der Substitutionen. Da jedoch alle in diesem Unterkapitel vorgestellten Molekülstrukturen die *like*-Konfiguration besitzen, und diese im Falle der boriierten Tetraorganosilane *rac-95* und *rac-96* sogar eindeutig den Hauptdiastereomeren zuzuordnen sind, scheint es plausibel, dass alle verwendeten Lithiumalkyle mit der Methoxyfunktion über den selben Mechanismus reagieren, der zur Retention der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum führt.

Die allgemeine Mechanismushypothese zur nucleophilen Substitution von Methoxysilanen mit Lithiumalkylen wurde unter 4.1.2.1 detailliert besprochen. Dort wurde die Vorkoordination des Methylithiumdimers über die Methoxyfunktion angenommen, welche über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des nucleophilen Angriffs zu einem pentavalenten Intermediat

führt, welches die koordinierende Methoxygruppe in der äquatorialen Position trägt. Nach einem Schritt der Berry-Pseudo-Rotation, welcher keinen stereochemischen Einfluss nimmt, wird das zweite Intermediat gebildet, aus dem die nun axial stehende Methoxyfunktion barrierefrei austreten kann. Dieser Mechanismus würde für stereogene Monomethoxysilane unter klarer Retention ablaufen und somit gut mit den hier vorgestellten experimentellen Beobachtungen am ferrocenhaltigen System übereinstimmen. Allerdings enthält der Ferrocensubstituent eine zusätzliche koordinierende Funktion, sodass für die Vorkoordination der angreifenden Lithiumorganyle eine chelatartige Variante, wie sie in Schema 4.28 gezeigt ist, viel realistischer wirkt. Die zusätzliche Koordination des Metallzentrums kann als eine Art Verstärkung dieses Effekts angesehen werden, da sie sowohl die Möglichkeiten für den nucleophilen Angriff, als auch für die Berry-Pseudo-Rotation noch weiter einschränkt. Zusammenfassend können die Substitutionsexperimente mit Lithiumalkylen am Ferrocensystem als Bekräftigung der berechneten Mechanismushypothese angesehen werden.

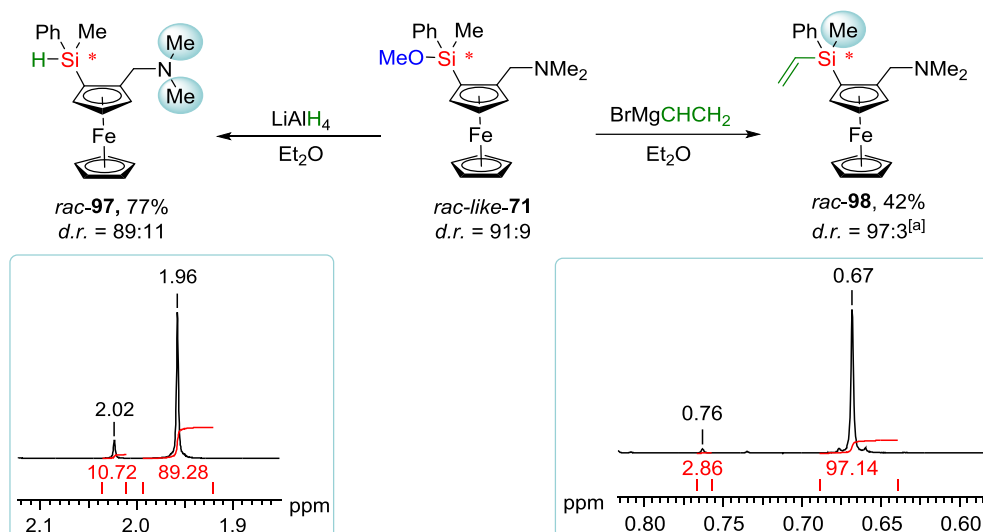
- Die stereochemische Integrität des Siliciums während der Substitution einer Methoxygruppe mittels Lithiumalkylen ist sehr hoch.
- In Kombination mit der Mechanismusberechnung aus Kapitel 4.1.2 wird ein sehr klarer Reaktionsverlauf angenommen, in dem der nucleophile Angriff durch die Vorkoordination des Lithiumalkyls hoch definiert ist.
- Die Substitutionen verlaufen unter Retention der Konfiguration des Siliciumzentrums.

Tabelle 4.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von *rac-like-85*·HCl, *rac-like-85*, und *rac-like-82*.

Verbindung	<i>rac-like-85</i> ·HCl	<i>rac-like-85</i>	<i>rac-like-82</i>
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₈ ClFeNSSi	C ₂₄ H ₂₇ FeNSSi	C ₂₄ H ₃₆ FeNSi ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	481.92	445.46	450.57
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	7.3047(2)	13.4743(8)	9.6364(6)
<i>b</i> [Å]	31.0337(10)	9.8204(5)	10.8452(7)
<i>c</i> [Å]	10.3021(3)	16.5640(10)	18.9669(14)
α [°]	90	90	76.172(5)
β [°]	95.665(2)	95.576(3)	82.299(5)
γ [°]	90	90	75.745(4)
Zellvolumen [Å ³]	2324.00(12)	2181.4(2)	1859.5(2)
Formeleinheit pro Zelle	4	4	2
Berechnete Dichte ρ g/cm ³	1.377	1.356	0.805
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.664	0.852	3.904
<i>F</i> (000)	1008	936	482
Kristallgröße [mm ³]	0.611 × 0.156 × 0.144	0.372 × 0.198 × 0.158	0.141 × 0.097 × 0.049
Strahlung	CuK α (λ = 1.54178)	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54178)
Messbereich 2 θ [°]	5.696 - 158.056	4.828 - 52.998	4.814 - 159.726
	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Index-Breite	-39 ≤ <i>k</i> ≤ 38	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	42823	24188	18414
Unabhängige Reflexe	4928 [<i>R</i> _{int} = 0.0592, <i>R</i> _{sigma} = 0.0309]	4511 [<i>R</i> _{int} = 0.0310, <i>R</i> _{sigma} = 0.0224]	7676 [<i>R</i> _{int} = 0.0703, <i>R</i> _{sigma} = 0.0923]
Daten/Restraints/Parameter	4928/12/270	4511/6/247	7676/0/253
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.078	1.034	1.352
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0711, <i>wR</i> ₂ = 0.2045	<i>R</i> ₁ = 0.0550, <i>wR</i> ₂ = 0.1241	<i>R</i> ₁ = 0.1469, <i>wR</i> ₂ = 0.4014
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0729, <i>wR</i> ₂ = 0.2059	<i>R</i> ₁ = 0.0602, <i>wR</i> ₂ = 0.1279	<i>R</i> ₁ = 0.1798, <i>wR</i> ₂ = 0.4229
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.41/-0.62	1.47/-1.63	1.03/-0.79

4.2.2.2 Weiterführende Substitutionsstudien an Si-stereogenen Ferrocenylsilanen

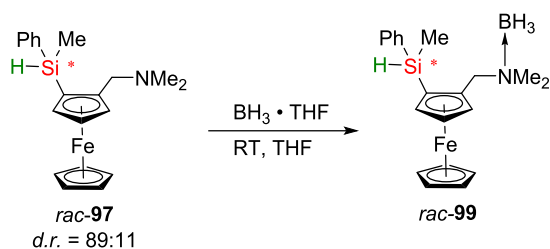
Neben der Substitution durch Lithiumalkyle kann ein Methoxysilan auch mit anderen metallhaltigen Reagenzien transformiert werden. Ein klarer Stereoverlauf wurde in Substitutionen mit hydridischen Nucleophilen bereits beobachtet (vgl. 2.2.3), sodass das siliciumstereogene Monomethoxysilan *rac-71* mit Lithiumaluminiumhydrid behandelt wurde. Außerdem wirken Grignardreagenzien sehr interessant, da sie ebenfalls ein carbanionisches Nucleophil liefern, mit Magnesium aber ein anderes Metall zur Vorkoordination bereitstellen.



Schema 4.32: Reaktionsschema der Transformation des stereogenen Methoxysilans mit Lithiumaluminiumhydrid und Vinylgrignard. Die Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren, die zur Quantifizierung der Isomerenverhältnisse genutzt wurden sind ebenfalls aufgeführt. [a]: Bestimmt durch Integration geeigneter basisliniengetrennter Signale im ¹H-NMR der isolierten Substanz nach säulenchromatographischer Reinigung.

Der Austausch der Methoxygruppe durch eine Hydridfunktion verläuft unter hoher Konser-
vierung der stereochemischen Integrität des Siliciumzentrums. Auch die isolierte Ausbeute
nach Reinigung über Kugelrohrdestillation ist mit 77% sehr hoch. Die Substitutionsreaktion
von *rac-like-71* mit Vinylmagnesiumbromid zeigte im ¹H-NMR des Rohproduktes nur einen
Umsatz von ca. 50% hin zum gewünschten Produkt *rac-98*. Daher war eine Quantifizierung
der Diastereomerenverhältnisse an dieser Stelle nicht möglich, sondern erfolgte nach der
Reinigung über Säulenchromatographie. Hier wurde ein Verhältnis von 97:3 erhalten. Dies ist
höher als der Wert des eingesetzten Edukts, was mit der Anreicherung der Isomere über die
Chromatographie zu erklären ist. Da die Ausbeute von 42% nicht sehr weit von dem Wert des
Umsatzes abweicht, lässt sich der Rückschluss auf einen hohen Diastereomerenüberschuss
auch direkt nach der Reaktion ziehen.

Die Annahmen des stereochemischen Verlaufs der Si-OMe-Transformation durch alternative
Reagenzien soll auf den folgenden Seiten durch weitere Experimente belegt werden. Dafür
wurde das Hydridosilan *rac-97* an der peripheren Stickstofffunktion boriert, um das Kristalli-
sationsbestreben zu erhöhen.



Schema 4.33: Borierung des Hydridosilans *rac-97* an der peripheren Stickstofffunktion.

Wie im vorherigen Verlauf des Kapitels an ähnlichen Verbindungen bereits beschrieben, führte auch hier die Borierung nach langsamer Evaporation des Lösungsmittels zur Kristallisation des Ferrocenylsilans.

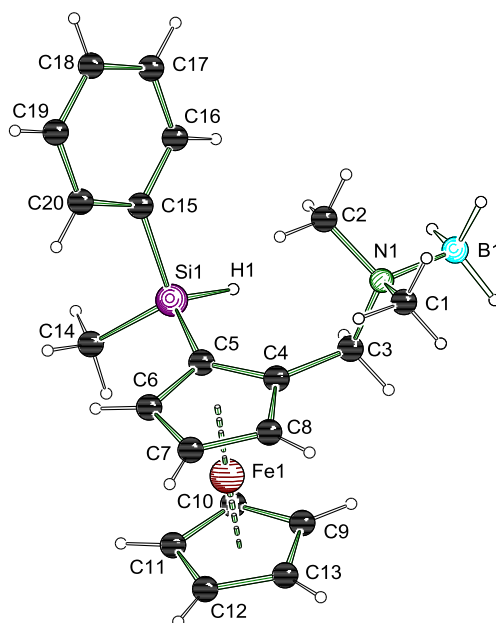


Abbildung 4.37: Molekülstruktur im Kristall von Hydridosilan *rac-unlike-99*. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C5 1.8633(9), Si1–C14 1.8646(11), Si1–C15 1.8757(9), Si1–H1 1.48606(5), C15–C16 1.3986(12), C15–C20 1.4040(13), C5–Si1–C14 110.06(4), C5–Si1–C15 109.62(4), C14–Si1–C15 108.55(5), H1–Si1–C15 109.83168(11), H1–Si1–C14 106.275(2), H1–Si1–C5 112.3864(10).

Das Boranaddukt *rac-99* kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form gelber Blöcke. Es ist nur eines der beiden im Kristall vorhandenen Enantiomere abgebildet. Die Geometrie des borierten Ferrocenrückgrats zeigt keine Anomalien im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen. Die Substituenten um das Siliciumzentrum befinden sich in einer nur minimal verzerrten Tetraederanordnung, welche unter anderem durch den leicht gestauchten C14–Si1–H1 Winkel von $106.275(2)^\circ$ zu beobachten ist. Die Bindungslängen der Si–C-Bindungen weisen typische Werte auf. Gleiches gilt auch für die Si1–H1-Bindung mit $1.48606(5)$ Å. Die bisherige Vorgehensweise zur Konfigurationszuordnung über die Boranaddukte sah den Vergleich der gemessenen Kristalle mit der Isomerenmischung im Gaschromatogramm vor. Da die Diastereomere des Hydridosilans dort jedoch als gemeinsames Signal auftreten, musste die NMR-Spektroskopie herangezogen werden.

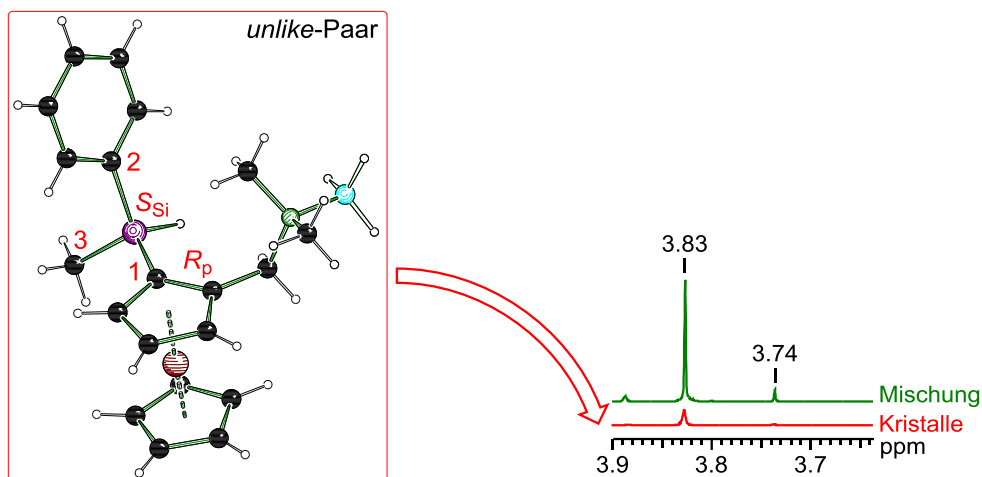


Abbildung 4.38: Zuordnung der *unlike*-Konfiguration zum Hauptdiastereomer des Hydridosilans *rac-99* über Vergleich der ^1H -NMR Signale der vermessenen *unlike*-Kristalle mit der Mischung aus der Synthese.

Zur Identifizierung des Stereoisomers wurde das Singulett Signal der fünf chemisch und magnetisch äquivalenten Protonen des unteren Cp-Ringes verwendet. Die beobachtete, deutliche Basislinientrennung dieser Signale im Isomerengemisch, sowie die Intensität sprachen für die Eignung dieses Signals, da die Konzentration der Kristallprobe sehr gering war. Dennoch gelang dieses Experiment, sodass dem Hauptisomer die *unlike*-Konfiguration zugesprochen werden konnte. Wie schon zu früherer Zeit in dieser Arbeit erwähnt, bezieht sich die Klassifizierung eines Stereoverlaufs als Retention oder Inversion nicht auf die absolute Konfiguration nach CIP-Priorisierung. Wird ein Vergleich der relativen räumlichen Lage der Methoxygruppe des Edukts *rac-like-71* und des hydridischen Wasserstoffs im Produkt *rac-unlike-97* gezogen, so ist hier eindeutig von Retention zu sprechen.

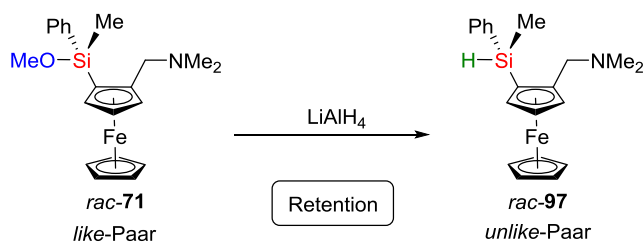
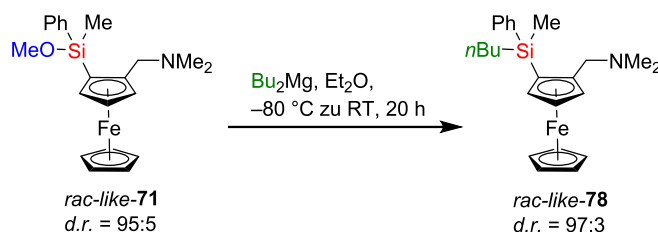


Abbildung 4.39: Klassifizierung des Stereoverlaufs der Methoxy- zu Hydrido-Transformation als Retention.

Die Rückbestimmung eines kristallographisch vermessenen Stereoisomers als Hauptkomponente einer Isomerenmischung über NMR-Spektroskopie ist aufgrund der nötigen Konzentration mit hohem Aufwand verbunden. Daher sollte die Untersuchung des Stereoverlaufs der Methoxysubstitution mit Magnesiumorganyleen auf andere Weise erfolgen. Die Verwendung von Dibutylmagnesium als Nucleophil sollte nach gewünschter Transformation der Methoxygruppe am stereogenen Siliciumzentrum von *rac-like-71* das Tetraorganosilan **78** liefern. Dieses hat den Vorteil, dass das *like*- und *unlike*-Paar gut unterscheidbare Retentionszeiten

im Gaschromatogramm besitzen, welche zudem schon der eindeutigen Konfigurationszuweisung unterzogen wurden.



Schema 4.34: Transformation der Methoxyfunktion am stereogenen Silicium mit einem Magnesiumalkyl.

Die Reaktion wurde analog der anderen Substitutionen in Diethylether startend bei tiefen Temperaturen mit anschließender Aufwärmphase und 20 stündiger Reaktionszeit durchgeführt. Die qualitative GC/MS Analyse erfolgte direkt aus der Reaktionslösung, während die Quantifizierung der Diastereomere über das Rohprodukt NMR vorgenommen wurde. Beide Ergebnisse sind in Abbildung 4.40 aufgeführt.

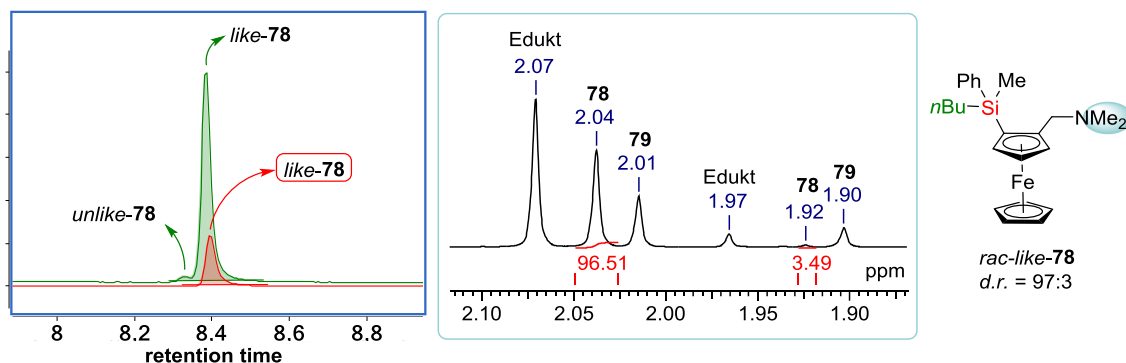
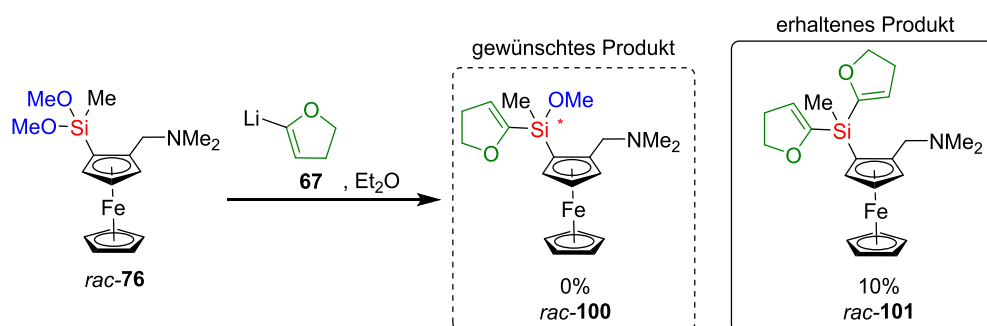


Abbildung 4.40: Untersuchung des Ergebnisses bezüglich der Stereochemie der SiOMe zu Si*n*Bu Transformation mit Dibutylmagnesium in qualitativer Weise über GC/MS (links) und quantitativer Weise über das Rohprodukt NMR (links). Die Referenzprobe des Gaschromatogramms (grün) stammt aus einer Substitution mit *n*BuLi. Die zusätzlichen Signale im Rohprodukt NMR stammen von verbliebenem Edukt und dem Nebenprodukt Ethylsilan **79**.

Beim Vergleich der Gaschromatogramme des Rohproduktes mit einer Referenzprobe, die aus der im vorigen Kapitel beschriebenen Transformation mit *n*BuLi stammte, ist eindeutig zu erkennen, dass es sich bei dem Hauptisomer der Umsetzung mit Dibutylmagnesium ebenfalls um das *like*-Paar handelt. Die Analyse des Rohproduktes gibt noch mehr Aufschluss. Zum einen lässt sich das Verhältnis mit 97:3 zugunsten des *like*-Isomers quantifizieren. Andererseits sind noch große Mengen des Edukts vorhanden, dessen Verhältnis auch auf 90:10 bestimmt werden kann, was bedeutet, dass das *like*-Isomer von **71** schneller reagierte und damit auch die Anreicherung des *like*-Isomers im Produkt erklärt. Letztlich sind die Signale einer dritten Verbindung zu erkennen, welche dem Ethylsilan **79** zugeordnet werden können (vgl. 4.2.2.1). Dieses wurde auch im Gaschromatogramm observiert und gilt damit als eindeutig identifiziert. Die Substitution mit Dibutylmagnesium verläuft demnach nur unter Teilumsatz des Methoxysilans und läuft offenbar erst bei höheren Temperaturen (eine GC/MS Probe nach 2 h Reaktionszeit ließ kaum Produktbildung erkennen) ab, sodass durch

Zersetzung des Reagenzes auch reaktive Ethylanionen entstehen können, welche ebenfalls reagieren. Bezüglich der Stereochemie ist jedoch ebenfalls ein sehr klarer Verlauf unter Retention am stereogenen Siliciumzentrum zu verzeichnen. Dies ist ein tragendes Argument dafür, dass die berechneten Substitutionsmechanismen auch auf andere Metallalkyle zutreffen (können), deren Metallzentrum eine entsprechend starke Koordinationssphäre ausbilden kann. Durch Unterschiede in der Aggregationsform könnte es jedoch zu geringerem Umsatz und Konkurrenzreaktionen aufgrund der höheren Reaktionstemperatur kommen.

Auf Basis der hohen Stereoinduktion der asymmetrischen Synthese unter Substratinduktion (vgl. 4.2.1.2) sollte dieses Prinzip unter Verwendung des Lithiumdihydrofurans als desymmetrisierendes Reagenz zum Aufbau eines gemischt funktionalisierten Silans *rac-100* mit der Kombination der Methoxy- und der DHF-Gruppe genutzt werden.



Schema 4.35: Reaktionsgleichung der Umsetzung von Dimethoxysilan *rac-76* mit Lithiumdihydrofuran.

Es wurde ein Äquivalent Lithiumdihydrofuran verwendet, dennoch wurde nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung nur das Di-DHF-Silan *rac-101* anstelle der einfach substituierten Zielverbindung *rac-100* mit einer Ausbeute von 10% isoliert. Alle analytischen Daten sprechen eindeutig für das Vorliegen von *rac-101* und letztlich konnte die Molekülstruktur im Einkristall dies auch belegen.

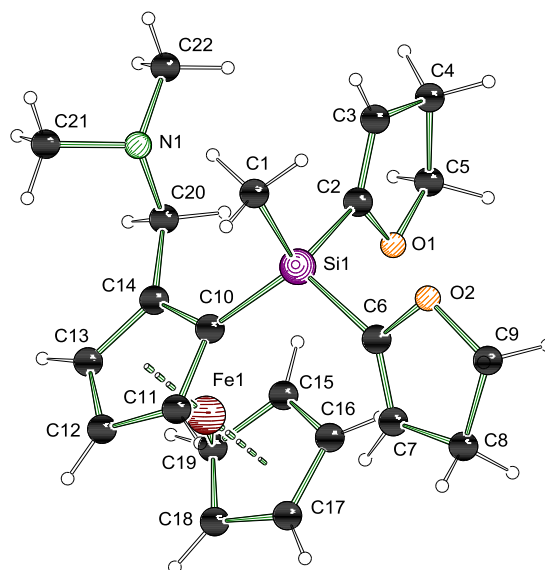


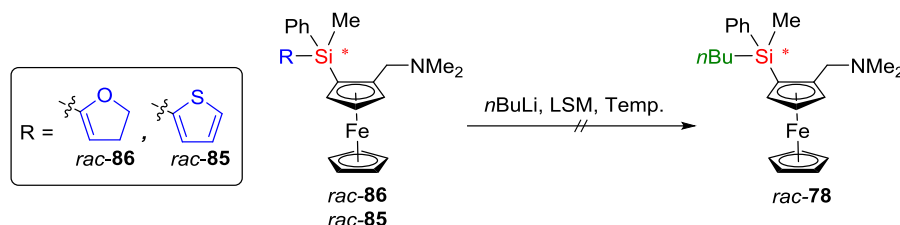
Abbildung 4.41: Molekülstruktur von *rac*-**101** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8561(14), Si1–C2 1.8677(14), Si1–C6 1.8715(14), Si1–C10 1.8518(14), C2–C3 1.3312(18), C4–C5 1.529(2), C6–C7 1.3247(18), C8–C9 1.529(2), C21–N1–C22 109.93(11), C22–N1–C20 110.00(11), C1–Si1–C6 108.24(7), C2–Si1–C6 107.43(7), C10–Si1–C6 110.38(6).

Die Verbindung kristallisierte aus Substanz im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$ in Form gelber Blöcke. Die Struktur des Ferrocenkörpers inklusive des Aminohenkels zeigt keine ungewöhnlichen Abweichungen von den Erwartungen. Die Orientierung des Stickstoffatoms in Richtung des Siliciumzentrums wurde in den Ferrocenylsilanen (R_p)-**71**, *rac*-**82** und *rac*-**85** ebenfalls beobachtet. Der N1–Si1-Abstand von 3.6245(14) Å deutet auch hier nicht auf eine Wechselwirkung hin. Die Silicium-Kohlenstoffbindungen zeigen weder in Länge, noch in ihren Winkeln besondere Abweichungen von einer Tetraederstruktur. Innerhalb der Dihydrofuranlyringe ist die Lage der Doppelbindung zwischen C2–C3 [1.3312(18) Å] und C6–C7 [1.3247(18) Å] eindeutig zu erkennen und unterscheidet sich deutlich von den C–C-Einfachbindungen zwischen C8–C9 [1.529(2) Å] und C4–C5 [1.529(2) Å]. Die beiden Dihydrofuranlyringe befinden sich mit ihren Sauerstoffatomen in einer *anti*-Anordnung zueinander.

Die ausschließliche Isolierung des disubstituierten Produkts entspricht nicht den Erwartungen bezüglich dieser Reaktion. Die selektive Monosubstitution stellte für andere Lithiumalkyle kein Problem dar, und die Herstellung der lithiierten DHF-Spezies geschah ebenfalls in Diethylether, sodass eine Veränderung der Reaktivitäten durch Lösungsmitelegenschaften auch sehr unwahrscheinlich ist. Demzufolge liegt die Vermutung nah, dass das gemischt funktionalisierte Silan *rac*-**100** selbst die synthetische Hürde darstellt. Das Problem der Kombination dieser funktionellen Gruppen wird im Verlauf der Arbeit noch weitere Erwähnung finden.

Da die Dihydrofuranlylgruppe selbst als Abgangsgruppe fungieren kann, sollte diese in das siliciumstereogene System eingeführt werden, um Transformationsstudien an stereogenen





Tetraorganosilanen tätigen zu können. Der Thienylsubstituent zählt ebenfalls zu den potenziellen organischen Fluchtgruppen, welche mit Lithiumalkylen substituierbar sein sollten.^[68] In der Versuchsreihe zur Methoxysubstitution zeigte sich *n*BuLi als eines der reaktivsten Nucleophile, sodass dieses für die ersten Versuche der Si-C- zu Si-C- Transformation verwendet wurde.



Schema 4.36: Reaktionsgleichung der Versuche zur nucleophilen Substitution von organischen Fluchtgruppen am Ferrocensystem mit *n*BuLi als Kohlenstoffnucleophil.

Bisher wurden die Substitutionen mit Lithiumorganyle in Diethylether durchgeführt. Für die Transformation der organischen Fluchtgruppen wird in früheren Arbeiten (und in Kapitel 4.1.7.1 dieser Arbeit) jedoch THF als Reaktionsmedium verwendet, was mit der Verlagerung des Reaktionsgleichgewichts durch Stabilisierung des Nucleofugs begründet werden kann. Dementsprechend wurden beide Lösungsmittel getestet. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Übersicht der Reaktionsbedingungen zur versuchten Substitution der organischen Abgangsgruppen in *rac-86* und *rac-85* mit *n*Butyllithium als Kohlenstoffnucleophil.

Abgangsgruppe	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
 <i>rac-86</i>	<i>n</i> BuLi (1.0 Äq), Et ₂ O, -70 °C zu RT	Kein Umsatz
 <i>rac-86</i>	<i>n</i> BuLi (1.0 Äq), THF, -70 °C zu RT	Kein Umsatz
 <i>rac-85</i>	<i>n</i> BuLi (1.2 Äq), Et ₂ O, -70 °C zu RT	Kein Umsatz
 <i>rac-85</i>	<i>n</i> BuLi (1.0 Äq), THF, -70 °C zu RT	Kein Umsatz

Die Untersuchung der Reaktionslösungen mittels GC/MS zeigte in keinem der Fälle die Bildung des Substitutionsproduktes *rac-87*. Es wurde lediglich das jeweilige Eduktsilan detektiert. Da nicht einmal geringe Produktpuren gebildet wurden und vor dem Hintergrund, dass die Substitution der Gruppen mit *n*BuLi an anderen Molekülen erfolgreich verläuft, wird eine systemspezifische Hinderung der Reaktion vermutet. Eine mögliche Erklärung wäre, dass der Aminohenkel, welcher die stereokontrollierte Transformation der Methoxyfunktion unterstützt,

durch seine Koordination hier eine Hemmung verursacht. Zu Veranschaulichung der Erklärungen ist in Anlehnung an die Berechnung zum nucleophilen Angriff von Lithiumalkylen an Methoxysilan **91** (s.o.) die analoge Vorkoordination eines Methyllithiumdimers an das Dihydrofuranylsilan **86** dargestellt.

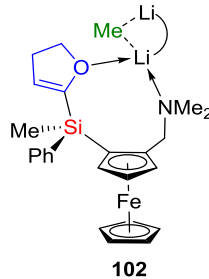


Abbildung 4.42: Struktureller Vorschlag zur Vorkoordination eines Alkylithiumreagenzes an Dihydrofuranylsilan **86**.

Im Vergleich zur Vorkoordination des Methoxysilans wird hier der Ring, welcher das Lithium beinhaltet, um ein Atom auf die Anzahl von acht erweitert. Dadurch wird der Abstand des carbanionischen Zentrums zum Silicium vergrößert und ein nucleophiler Angriff unwahrscheinlicher.

- Die Transformation des Si-stereogenen Methoxysilans *rac-like-71* mit Lithiumaluminiumhydrid zum Hydridosilan *rac-like-97* verläuft, entsprechend der Aussagen der Literatur, unter Retention.
- Der Einsatz von Kohlenstoffnucleophilen mit Magnesium als zu koordinierendes Gegenion zeigt einen stereochemisch ebenfalls sehr definierten Reaktionspfad mit resultierender Retention.
- Die getesteten Magnesiumalkyle lassen jedoch eine höhere Reaktionsbarriere vermuten, welche die Bildung von Nebenprodukten und Umsatzeinbußen fördert.
- Die Reaktion von Dimethoxysilan *rac-76* mit Li-DHF unterliegt der Doppelsubstitution.
- Eine Si–C- zu Si–C-Transformation der DHF- und Thienylgruppe mit *n*BuLi konnte innerhalb des Ferrocensystems nicht beobachtet werden.

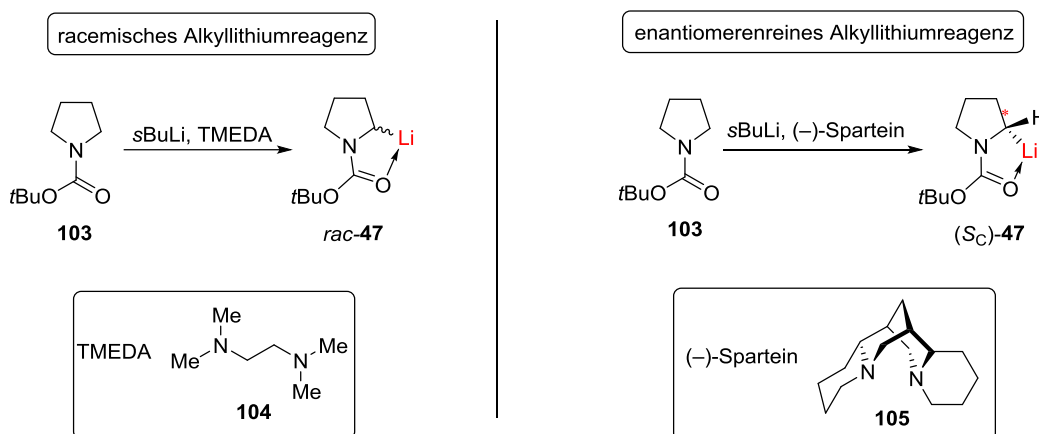
Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von *rac-101* und *rac-unlike-97*.

Verbindung	<i>rac-101</i>	<i>rac-unlike-97</i>
Empirische Formel	$C_{22}H_{29}FeNO_2Si$	$C_{20}H_{28}BFeNSi$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	423.4	377.18
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.785(4)	8.5236(3)
<i>b</i> [Å]	9.411(5)	25.6245(10)
<i>c</i> [Å]	15.094(9)	9.4965(3)
α [°]	86.00(2)	90
β [°]	75.82(2)	106.2410(10)
γ [°]	70.102(19)	90
Zellvolumen [Å ³]	1008.2(10)	1991.39(12)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte ρ g/cm ³	1.395	1.258
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.824	0.818
<i>F</i> (000)	448	800
Kristallgröße [mm ³]	0.07 × 0.049 × 0.04	0.498 × 0.235 × 0.194
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2 θ [°]	4.604 bis 61.108	4.742 bis 69.988
	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Index-Breite	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-41 ≤ <i>k</i> ≤ 41
	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	43718	77268
Unabhängige Reflexe	6173 [R _{int} = 0.0421, R _{sigma} = 0.0236]	8762 [R _{int} = 0.0352, R _{sigma} = 0.0183]
Daten/Restraints/Parameter	6173/0/247	8762/0/236
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.023	1.056
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0277, wR ₂ = 0.0660	R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0718
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0339, wR ₂ = 0.0692	R ₁ = 0.0341, wR ₂ = 0.0759
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.43/-0.32	0.47/-0.52

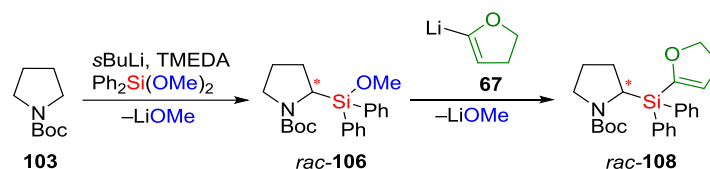
4.3 Aufbau von Si-stereogenen Silylpyrrolidinen und Folgesubstitution der funktionellen Gruppen am Silicium

In diesem Kapitel geht es um den asymmetrischen Aufbau und Untersuchungen zur Transformation an stereogenen Organosilanen, welche einen chiralen *N*-Boc-Pyrrolidin (**103**, BP) Substituenten beinhalten. Diese Substanzklasse stellt aus vielen Blickwinkeln ein interessantes System dar. Zum einen erfreuen sich Pyrrolidine einer großen Aufmerksamkeit durch ihre Aktivität in der Organokatalyse.^[86] Die Funktionalisierung des Pyrrolidingrundkörpers mit Silylgruppen, wie unter anderem von der eigenen Gruppe präsentiert wurde,^[87] lieferte bereits eine Bandbreite sehr potenter Organokatalysatoren.^[88] Der zweite Vorteil, welcher für die Ziele dieser Arbeit von Bedeutung ist, besteht in der Möglichkeit zur Ausbildung konfigurativ stabiler lithierter Spezies des *N*-Boc-Pyrrolidins (auch in enantiomerenreiner Variante), wodurch es sich als Reagenz zur asymmetrischen Synthese qualifiziert.^[89,90]



Schema 4.37: Gegenüberstellung der Synthesen von lithiertem *N*-Boc-Pyrrolidin **47** in racemische und enantiomerenreiner Weise.

Zusätzlich wurde die Reaktivität des lithierten *N*-Boc-Pyrrolidins gegenüber Methoxysilanen, ebenso wie die weitere Umsetzung einer Methoxygruppe zum DHF-Silan innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe bestätigt.^[77,91]



Schema 4.38: Synthese von einem *N*-Boc-Pyrrolidin-haltigen Methoxysilan *rac*-**106** und anschließende Transformation der Methoxygruppe zur Dihydrofuranlyfunktion nach J. O. BAUER.^[77]

Bisher lag der Fokus dabei jedoch auf dem stereogenen α -Kohlenstoffatom des Pyrrolidinrings als einziges Chiralitätselement. Hier soll die zusätzliche Generierung eines stereogenen Siliciumzentrums, sowie die stereochemischen Aspekte der Transformation funktioneller Gruppen an diesem untersucht werden. Im direkten Vergleich zum vorherigen Kapitel liegen zwei

Unterschiede vor: Zum einen enthält die chirale lithiierte Spezies ein zentrales Chiralitätselement. Zum anderen ist die koordinierende Funktionalität des chiralen Rückgrats nun ein Carbonylsauerstoffatom, welches in seiner LEWIS-Basizität hinter tertiären Aminen einzustufen ist. Dadurch verändert sich die Stärke der Vorkoordination, welche die Lithiierung erleichtert, aber auch der Einfluss auf die Folgereaktionen am Siliciumzentrum durch das Rückgrat. Die Idee hinter der Nutzung dieses Systems zur Untersuchung an stereogenen Silanen war demzufolge die Minderung des Einflusses, den das chirale Rückgrat auf die Prozesse am Siliciumzentrum ausübt.

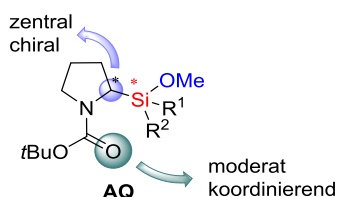


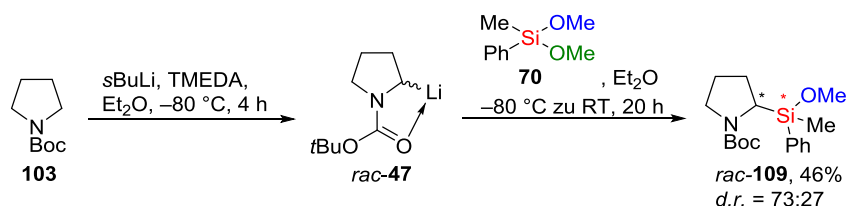
Abbildung 4.43: Darstellung der veränderten Eigenschaften des *N*-Boc-Pyrrolidin-systems **AQ** gegenüber dem Dimethylaminoferrrocen als Substituent am Silicium.

Die folgenden Unterkapitel werden sich mit den experimentellen Untersuchungen zur substrat-induzierten und reagenzinduzierten asymmetrischen Synthese von siliciumstereogenen BP-Silanen beschäftigen, welche die zur weiteren Transformation fähigen Methoxy- und Dihydrofuranlyfunktionen tragen. Neben der Aufklärung von absoluten Konfigurationen werden zudem Vorschläge zum mechanistischen Ablauf und zur Rolle des chiralen Rückgrats während der Substitution der funktionellen Gruppen mit Lithiumalkylen (im Speziellen *n*BuLi) unterbreitet.

4.3.1 Zugang zum Si-stereogenen Methoxysilylpyrrolidin **109**

Zunächst wird die reagenzinduzierte asymmetrische Synthese des stereogenen Monomethoxysilans *rac*-**109** durch Desymmetrisierung des prostereogenen Dimethoxysilans **70** mittels racemisch und enantiomerenrein α -lithiiertem *N*-Boc-Pyrrolidin **47** vorgestellt. Die racemische Syntheseführung beinhaltet die Lithiierung von BP **103** mit *s*Butyllithium unter Zuhilfenahme von Tetramethylethyldiamin (**104**, TMEDA) zur Deaggregation des Lithiumalkyls.

Nach Zugabe von Methylphenyldimethoxysilan (**70**) in der Kälte und einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei Raumtemperatur wird nach wässriger Aufarbeitung und Reinigung über Kugelrohrdestillation das Si-stereogene Methoxysilan *rac*-**109** erhalten.



Schema 4.39: Reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von *rac*-**109** unter racemischer Reaktionsführung zur Lithiierung von *N*-Boc-Pyrrolidin **103**.

Die erste analytische Untersuchung erfolgte über GC/MS. Im Gaschromatogramm sind mit deutlicher Trennung zwei Peaks zu erkennen, welche das gleiche Fragmentierungsmuster bezüglich der m/z -Werte, jedoch mit unterschiedlichen Intensitäten aufzeigen (vgl. Abbildung 4.44). Dies deutet stark auf das Vorhandensein von Diastereomeren hin. Die Quantifizierung der Isomere durch Integration ergibt aus dem TIC der EI-MS und der FID-Messung die gleichen Verhältnisse. Über die oben gezeigte Synthese wurden Werte im Bereich von 60:40 bis zu 73:27 zugunsten des Hauptisomers erhalten.

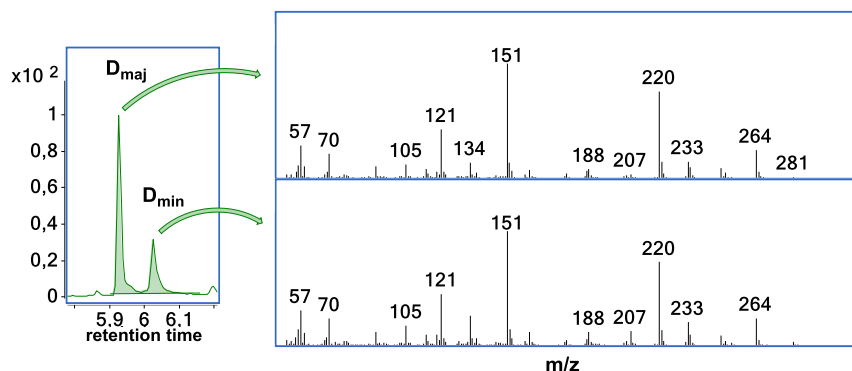


Abbildung 4.44: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm von *rac*-109 mit den Massenspektren des Haupt- und Minderdiastereomers.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *rac*-109 wurde eine extreme Linienverbreiterung beobachtet, was diese Methode zur Quantifizierung der Isomere disqualifiziert. Das Aufkommen von doppelten Signalsätzen für die *tert*-Butylgruppe wurde von J. O. BAUER bereits beobachtet und den Rotationsisomeren des Carbamats zugeordnet, welche durch den partiellen Doppelbindungscharakter entstehen (siehe Abbildung 4.45).^[77]

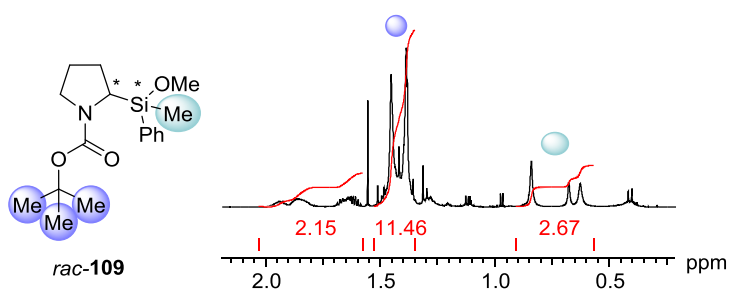


Abbildung 4.45: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von *rac*-109 mit Angabe der Integralwerte der markierten Signale.

Vermutlich wird diese Rotationseinschränkung durch die Einführung einer α -Silylfunktionalisierung verstärkt und die Anzahl der Signale durch das Vorliegen von Diastereomeren zusätzlich erhöht. Die allgemeine Verbreiterung der Signale könnte mit einer verlangsamten Konformationsänderung des Pyrrolidinrings durch die sterisch anspruchsvolle Silylgruppe erklärbar sein. Eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung von Diastereomeren wäre in der analytischen HPLC mit UV-Detektion gegeben. Das Chromatogramm an achiraler stationärer Phase zeigt, dass die Isomere zwar separiert werden können, jedoch wurde ersichtlich, dass

die stereochemische Integrität unter den Bedingungen der Flüssigchromatographie nicht gegeben war.

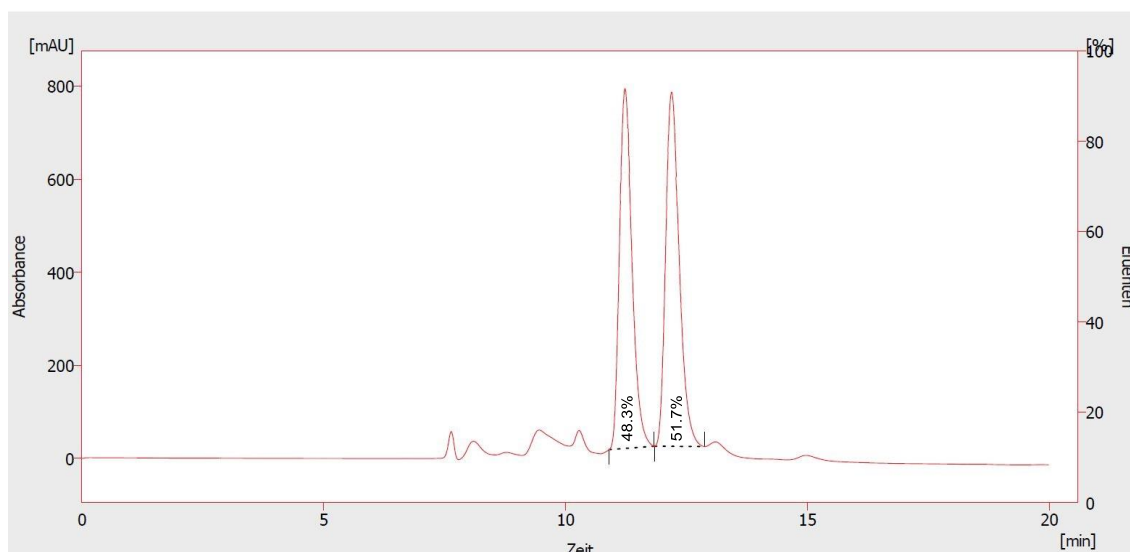
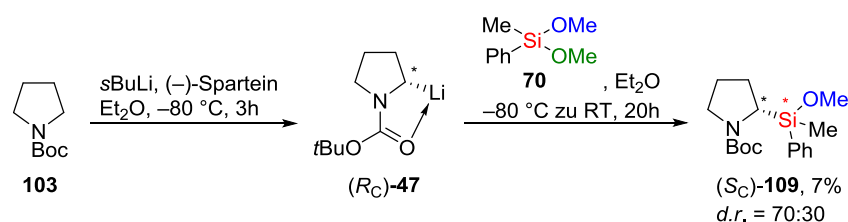


Abbildung 4.46: HPLC-Chromatogramm von *rac*-**109** an achiraler stationärer Phase. Die Detektion erfolgte über einen UV-Detektor.

Damit scheidet auch die präparative HPLC als Möglichkeit zur Isomerenanreicherung aus. Generell zeigte sich die Synthese als wenig zuverlässig, da nur in ca. 50% der Reaktionsansätze überhaupt eine Produktbildung vernommen wurde. Zudem lieferte auch die Kugelrohrdestillation kein vollständig reines Produkt, was zusammen mit der moderaten Ausbeute mit Spitzenwerten von lediglich 46% einen deutlichen Optimierungsbedarf aufzeigt.

Der nächste Schritt bestand in der Evaluierung der Synthese unter enantioselektiven Lithierungsbedingungen (Schema 4.40).

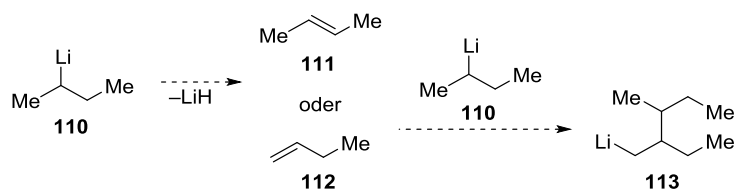


Schema 4.40: Reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von (*S_C*)-**109** unter enantioselektiver Reaktionsführung zur Lithierung von *N*-Boc-Pyrrolidin **103**.

Die Verwendung von (–)-Sparteinein zur Deaggregation des *s*Butyllithiums führt zur stark bevorzugten Bildung des konfigurativen stabilen Lithiopyrrolidins (*R_C*)-**47**, welches mit Elektrophilen unter Erhalt der Konfiguration am Kohlenstoffzentrum reagiert.^[89] In der Anwendung als Reagenz zur asymmetrischen Synthese von (*S_C*)-**109** wird das gewünschte Produkt in einer sehr geringen Ausbeute erhalten und zeigt ein Diastereomerenverhältnis von 70:30. Es wird dasselbe Hauptisomer erhalten, welches auch in der racemischen Syntheseführung bevorzugt gebildet wurde. Aufgrund der geringen Ausbeute, der wertvollen Reagenzien, sowie der fehlenden Enantiomerenanalytik (NMR und HPLC unterliegen denselben Problemen wie oben

beschrieben), wurden keine weiteren Experimente an enantiomerenreinen BP-Silanen durchgeführt.

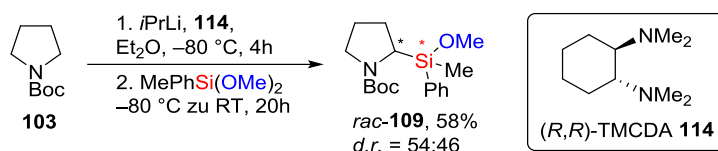
Eine Problematik, welche in beiden Reaktionen wiederkehrend beobachtet wurde, soll hier gesonderte Erwähnung finden: Die Unzuverlässigkeit der Produktbildung. Es stellte sich heraus, dass die Qualität des verwendeten Lithiumalkyls *s*BuLi erheblichen Einfluss auf das Gelingen der Synthese nimmt. Hier wird vermutet, dass die Zersetzung des Reagenzes, welche mit einer längeren Lagerzeit erheblich zunimmt, zur Ausbildung vielfältiger veränderter reaktiver Spezies führt, welche mit dem System nicht mehr in gewünschter Weise interagieren. So wurde interessanterweise festgestellt, dass bei fehlender Produktbildung keine Reisolierung des eingesetzten *N*-Boc-Pyrrolidins oder TMEDAs möglich war, was für eine Reaktion dieser zu anderen (nicht isolierten und charakterisierten) Spezies spricht. In einer kürzlich abgeschlossenen Masterarbeit unserer Gruppe wurden Zersetzungsprodukte von Alkyl-lithiumreagenzien gezielt synthetisiert um diese strukturell zu untersuchen und damit einen fundierten Erklärungsansatz für solche unerwarteten Reaktivitäten zu ermöglichen. Es konnte unter anderem gezeigt werden, dass sterisch anspruchsvolle Lithiumalkyle mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen (welche durch Eliminierung aus den Lithiumalkylen selbst entstehen können) unter der Ausbildung primärer Lithiumalkyle reagieren können.^[92] Übertragen auf *s*BuLi wäre die in Schema 4.41 dargestellte Reaktionsabfolge denkbar, welche in einem primären Lithiumalkyl resultiert.



Schema 4.41: Hypothese zur Zersetzung von *s*BuLi **110** unter Ausbildung eines primären Alkyl-lithiumreagenzes.

Ein weiterer Erklärungsansatz wäre die Ausbildung größerer (gemischter) Aggregate bei tiefen Reaktionstemperaturen, welche durch TMEDA nicht aufgebrochen und zur Metallierung von *N*-Boc-Pyrrolidin genutzt werden können, nach Anstieg der Reaktionstemperatur jedoch die zahlreichen α -Kohlenstoffe des TMEDAs angreifen und somit eine weitere Reihe von reaktiven Spezies bereitstellen.

Eine verbesserte Variante zur Synthese von *rac*-**109** stellt die Kombination aus Isopropyl-lithium und (*R,R*)-TMCDa dar. Der Vorteil von TMCDa gegenüber TMEDA lag in der vereinfachten wässrigen Aufarbeitung, was die Steigerung der Ausbeute erklären könnte. Der Einfluss des enantiomerenreinen Deaggregationsadditivs auf die Stereochemie der lithiierten Spezies wurde außer Acht gelassen.



Schema 4.42: Optimierte Reaktionsführung zur Synthese von Methoxysilan *rac*-**109**.

Die veränderten Synthesebedingungen lassen eine Isolierung von *rac*-**109** in reiner Form mit einer verbesserten Ausbeute von 58% zu. Die asymmetrische Induktion resultiert hier in einem deutlich schlechteren Verhältnis von 54:46, führt aber immer noch zum gleichen Hauptisomer wie die vorigen Synthesen. Durch die erhöhte Reinheit gelang die Kristallisation von *rac*-**109** aus Aceton bei -80°C über einen Zeitraum von einer Woche.

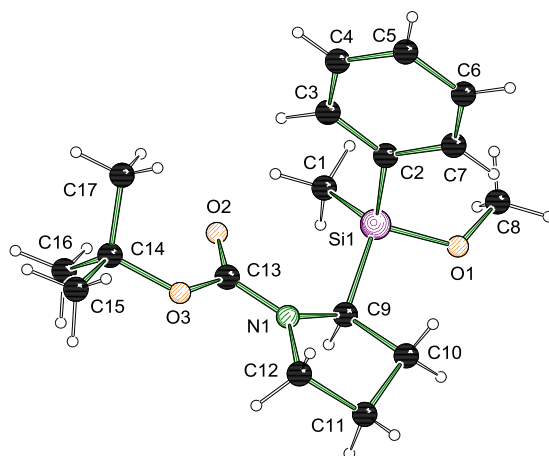


Abbildung 4.47: Molekülstruktur im Kristall von *rac*-*unlike*-**109**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Si1–O1 1.6547(8), Si1–C1 1.8536(12), Si1–C2 1.8739(11), Si1–C9 1.8885(10), O2–C13 1.2239(13), O3–C13 1.3529(12), N1–C13 1.3419(13), O1–Si1–C2 107.81(5), C1–Si1–C9 116.66(5), O1–Si1–C1 108.12(5), O2–C13–O3 125.43(9), O2–C13–N1 123.93(9), N1–C13–O3 110.64(9), C13–N1–C9 121.54(9), C12–N1–C9 112.85(8), C13–N1–C12 124.89(9), O2–C13–N1–C12 $-175.2575(5)$, O2–C13–N1–C19 $-5.6670(5)$.

Das Methoxysilan *rac*-**109** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form farbloser Plättchen. Die Geometrie um das stereogene Silicium entspricht mit seinen Bindungslängen und -winkeln den Erwartungen für ein tetraedrisch umgebenes Zentrum. Der C9–Si1–C1 Winkel ist mit $116.66(5)^\circ$ leicht aufgeweitet, was jedoch durch die Nähe zur Carbamatgruppe begründet wird. Die Ursache für die im NMR beobachtete Rotationseinschränkung innerhalb dieser Carbamatgruppe lässt sich hier gut anhand der Geometrie erkennen. Die C13–O3- [1.3529(12) Å] und C13–N1-Bindungen [1.3419(13) Å] sind deutlich kürzer als für formale Einfachbindungen erwartet würde und liegen eher im Bereich einer Doppelbindung [vgl. C13–O2 mit einem Abstand von 1.2239(13) Å]. Auch die Winkel um C13 und N1 liegen nahe 120° und zeigen damit trigonal planare Anordnungen der Gruppen um diese Atome. Die Bestimmung der „absoluten Konfigurationen“ des hier dargestellten Enantiomers zu (S_C, R_{Si})-**109** zeigen, dass der racemische Kristall ein Vertreter des *unlike*-Paares ist. Ein Vergleich der Gaschromatogramme von der Isomerenmischung und mehrerer Kristalle derselben Zellparameter bestätigt, dass es sich bei dem *unlike*-Paar um das Hauptdiastereomer handelt.

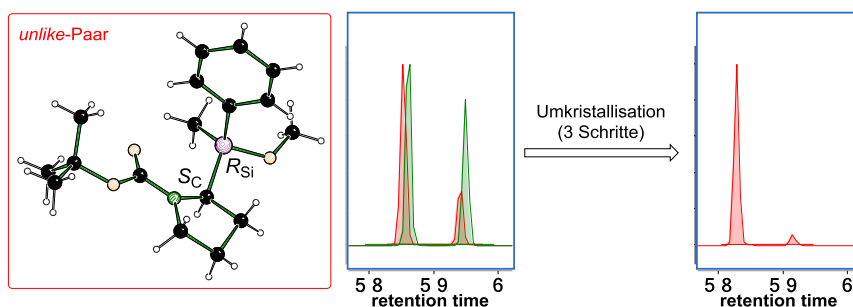
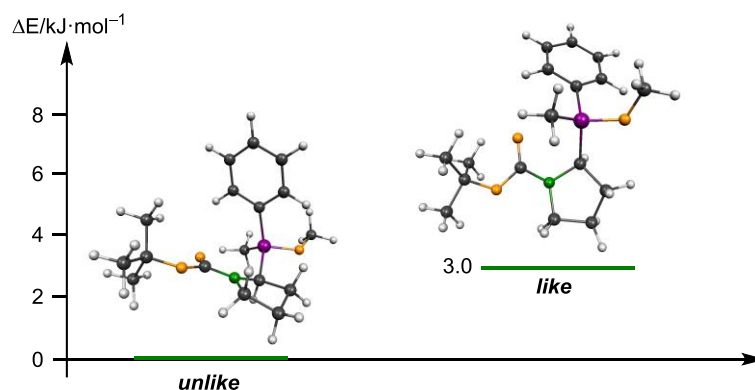


Abbildung 4.48: Vergleich eines Ausschnitts der Gaschromatogramme der Isomerenmischung von *rac*-**109** aus der Synthese (grün) und des Kristalls mit *unlike*-Konfiguration (rot), sowie Chromatogramm nach Anreicherung des Hauptdiastereomers über Umkristallisation.

Die Kristallisation gelang aus einer sehr konzentrierten Lösung und brachte nur kleine Kristalle hervor. Deshalb mussten zum einen sehr viele Kristalle gesammelt werden um die Detektionsgrenze der GC/MS zu erreichen, zum anderen waren Anhaftungen der Mutterlauge mit enthalten, welche den noch deutlichen Peak des Minderdiastereomers im Gaschromatogramm der Kristallprobe verursachen. Weiterhin ist die Anreicherung des Hauptisomers über mehrere Schritte der Umkristallisation möglich wie aus dem zweiten Chromatogramm in Abbildung 4.48 ersichtlich wird. Die bevorzugte Kristallisation des *unlike*-Isomers deutet darauf hin, dass es sich dabei um die thermodynamisch stabilere Konfiguration handelt.



Schema 4.43: Berechnete Geometrien und relative Energien des *like*- und *unlike*-Isomers von **109** auf dem B3LYP/6-31+G(d) Niveau.

Es wurden die relativen Energien des *like*- und des *unlike*-Isomers auf dem B3LYP/6-31+G(d) Niveau durch eine freie Optimierungsrechnung bestimmt. Es wird ein Unterschied von 3 kJ/mol zugunsten des *unlike*-Isomers festgestellt. Obwohl dieser Wert sehr gering ist, korreliert er mit der Beobachtung der bevorzugten Kristallisation des *unlike*-Isomers bei tiefen Temperaturen. Da es sich also bei dem Hauptisomer der asymmetrischen Synthese (mit geringem Stereoisomerenüberschuss) auch um das thermodynamisch günstigere Produkt handelt, erscheint es nicht sinnvoll eine Mechanismushypothese aufzustellen. Eine Möglichkeit mehr Informationen zu erhalten wäre die Aufklärung von Stereokonvergenz oder –divergenz bei einer wechselseitig komplementären, substratinduzierten asymmetrischen Synthese (vgl. Ferrocensystem

(Kapitel 4.2.1.2). Diese Reaktionsführung war am BP-System leider nicht realisierbar, was an anderer Stelle noch ausgeführt wird (Kapitel 4.3.4).

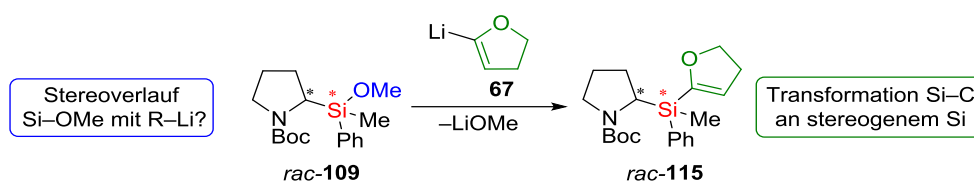
- Die reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von BP-Methoxysilan **109** unter Verwendung von *s*BuLi ist unzuverlässig und liefert schlechte Ausbeuten.
- Vermutlich bildet *s*BuLi während längerer Lagerzeiten primäre Lithiumalkylspezies oder größere Aggregate, welche zu anderen Reaktivitäten führen.
- Die verbesserte Synthese mit *i*PrLi und TMCDA liefert ein sauberes Produkt im Diastereomerenverhältnis von 54:46.
- Die Analytik gestaltet sich hier schwierig: Im NMR tritt eine starke Linienverbreiterung auf, unter HPLC-Bedingungen sind die relativen Konfigurationen nicht stabil.
- Bei dem Hauptdiastereomer handelt es sich um das *unlike*-Paar, welches thermodynamisch leicht begünstigt ist und sich über Kristallisation anreichern lässt.

Tabelle 4.11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von *rac-unlike-109*.

Verbindung	<i>rac-unlike-109</i>
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	321.48
Temperatur [K]	99.98
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	9.1108(7)
<i>b</i> [Å]	9.4195(7)
<i>c</i> [Å]	11.7223(9)
α [°]	105.904(4)
β [°]	103.687(4)
γ [°]	101.329(4)
Zellvolumen [Å ³]	902.52(12)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ g/cm ³	1.183
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.142
<i>F</i> (000)	348
Kristallgröße [mm ³]	0.496 × 0.278 × 0.129
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	4.684 bis 65.996
	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Index-Breite	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	73606
Unabhängige Reflexe	6781 [R _{int} = 0.0425, R _{sigma} = 0.0227]
Daten/Restraints/Parameter	6781/0/204
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.080
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0402, wR ₂ = 0.1056
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0528, wR ₂ = 0.1135
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.57/-0.28

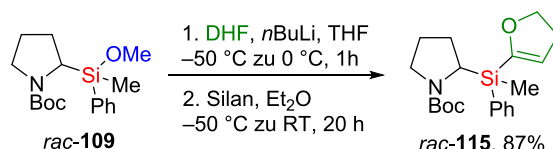
4.3.2 Untersuchung der Synthese und stereochemischer Aspekte des Si-stereogenen Dihydrofuranylsilans *rac-115*

Die Transformation der Methoxygruppe an einem BP-Silan mittels Lithiumdihydrofuran zum DHF-Silan gelang J. O. BAUER bereits an einem ähnlichen System, welches jedoch keine Stereoinformation am Siliciumzentrum trägt.^[77] Demensprechend sollte nun das Si-stereogene Methoxysilan *rac-109* in analoger Weise zum Tetraorganosilan umgesetzt werden. Dies soll zur Erfüllung mehrerer Zwecke dienen. Einerseits sollen Hinweise auf den Stereoverlauf der Si-OMe-Substitution mit einem Lithiumalkyl am BP-System gewonnen werden, andererseits würde so ein Si-stereogenes Tetraorganosilan erzeugt, welches mit der DHF-Funktion eine weiter transformierbare Gruppe beinhaltet.



Schema 4.44: Reaktionsschema der angestrebten Transformation am siliciumstereogenen Methoxysilan *rac-109* zum Tetraorganosilan *rac-115*.

In Anlehnung an die Synthesebeschreibungen von BAUER wurde die Präparation des lithiierten Dihydrofurans mit *n*BuLi in einem möglichst kleinen Volumen THF vorgenommen und die reaktive Spezies zum stereogenen Methoxysilan gegeben, welches in Et₂O bei tiefer Temperatur vorgelegt wurde.



Schema 4.45: Reaktionsgleichung zur Herstellung des Dihydrofuranylsilans *rac-115*.

Unter diesen Bedingungen konnte das Si-stereogene Dihydrofuranylsilan *rac-115* mit Ausbeuten bis zu 87% in reiner Form erhalten werden. In den NMR-Spektren treten ebenfalls die Probleme der vielzähligen Signale und der Linienverbreiterung auf, welche im vorigen Unterkapitel anhand von *rac-109* bereits diskutiert wurden. Allerdings wird auch die Trennung der Diastereomere per Gaschromatographie beobachtet, was die Untersuchungen des Stereoverlaufs erheblich vereinfacht.

Als erstes wurde die Abhängigkeit der *d.r.* Werte des Substitutionsproduktes von der Reaktionstemperatur (zum Zeitpunkt der Li-DHF Zugabe zum Methoxysilan *rac-109*) evaluiert. Die entscheidenden Ausschnitte aus den Gaschromatogrammen der Reaktionslösungen sind unter Angabe der Diastereomerenverhältnisse (bestimmt durch Integration) in Abbildung 4.49 zusammengefasst. Die Proben wurden nach einer Reaktionszeit von 5 h entnommen, nachdem die Lösungen Raumtemperatur erreicht hatten.

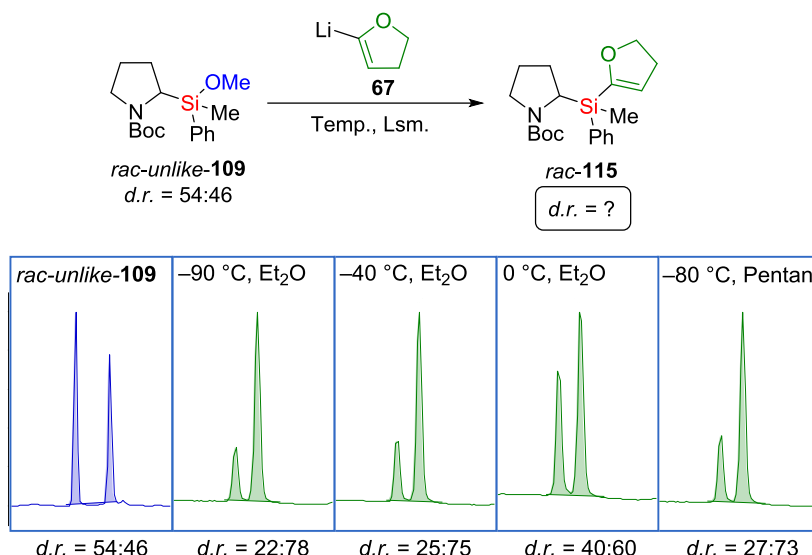


Abbildung 4.49: Ausschnitte der Gaschromatogramme aus den Reaktionslösungen der Si–OMe-Substitution an *rac-109* mittels Li-DHF nach 5 h Reaktionszeit. Die Temperaturen beziehen sich auf den Zeitpunkt des Zusammengebens der Reaktanden. Die Signale entsprechen dem *like*- und *unlike*-Paar von *rac-115*, wobei deren Verhältnis durch Integration quantifiziert wurde.

Es ist zu erkennen, dass eine höhere Temperatur zum Zeitpunkt der Lithiumalkylzugabe zu einer Verschlechterung des *d.r.* Wertes führt. Der Lösemittelwechsel von Diethylether zu Pentan führt ebenfalls zu einer geringen Verschlechterung. Im Vergleich zum Verhältnis des eingesetzten Edukts scheint es so, als würde durch die Substitution eine Steigerung des Überschusses eines Isomers stattfinden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass in allen Reaktionslösungen noch deutliche Anteile des Edukts vorhanden waren. Hier fiel zudem auf, dass der Anteil des Minderdiastereomers (*like*-Paar) der Methoxyverbindung stark abgenommen hatte, worauf die Annahme basiert, dass dieses bevorzugt reagiert. Zur Überprüfung dieser These wurde im nächsten Experiment die Menge des eingesetzten Lithiumalkylreagenzes variiert. Um einen möglichst vollständigen Umsatz zu gewährleisten, wurde hier das Reaktionsgemisch erst nach einer Zeit von 20 Stunden untersucht.

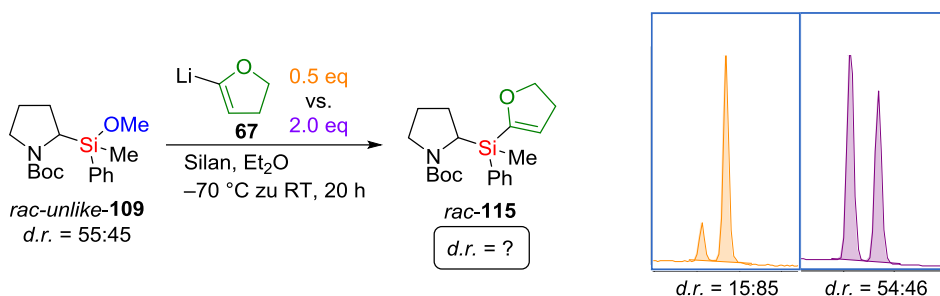


Abbildung 4.50: Ausschnitte der Gaschromatogramme aus den Reaktionslösungen der Si–OMe Substitution an *rac-109* mittels Li-DHF nach 20 h Reaktionszeit, unter Einsatz unterschiedlicher Mengen des Lithiumalkylreagenzes. Die Signale entsprechen dem *like*- und *unlike*-Paar von *rac-115*, wobei deren Verhältnis durch Integration quantifiziert wurde.

Bei einem deutlich unterstöchiometrischen Angebot des Li-DHF Reagenzes werden zwei wichtige Beobachtungen gemacht: erstens wird das Diastereomer mit der höheren Retentionszeit in deutlichem Überschuss gebildet, und zweitens bleibt eine große Menge unverbrauchtes Methoxysilan zurück, wobei das *unlike*-Isomer den deutlich größeren Anteil darstellt. Wird hingegen die doppelte Menge Lithiumalkyl in Bezug auf das Edukt eingesetzt, so wird ein vollständiger Umsatz dessen beobachtet. Außerdem wird das Diastereomer mit der niedrigeren Retentionszeit als Hauptisomer erhalten, wobei das Verhältnis der Isomere dem des Eduktes gleicht. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Minderdiastereomer des Methoxysilans schneller reagiert und auch zum Minderdiastereomer des DHF-Silans (bezogen auf vollen Umsatz) wird. Es sind überstöchiometrische Mengen des Lithiumalkyls nötig um vollen Umsatz zu erreichen, was für die Beteiligung größerer Aggregate an der Substitutionsreaktion spricht. Nach vollendeter Transformation gleicht der *d.r.* Wert des Produkts dem des eingesetzten Edukts.

Als nächstes ist die Frage der Konfiguration zu klären. Aus dem Isomerengemisch heraus wurde selbst bei sehr langsamer Temperaturabsenkung auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur die Bildung von mikrokristallinem Material beobachtet, welches nicht für eine Einkristallröntgenmessung geeignet war. Über Säulenchromatographie gelang eine partielle Trennung der Diastereomere in zwei Fraktionen (a und b), die jeweils eines im Überschuss enthalten (Abbildung 4.51).

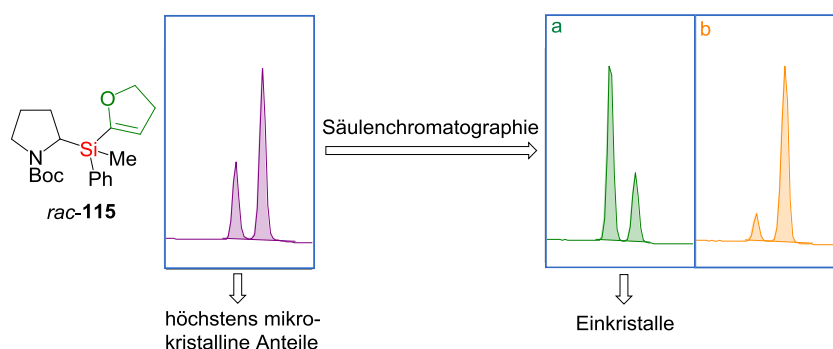


Abbildung 4.51: Ausschnitte aus den Gaschromatogrammen von *rac-115* nach der Synthese und beider Fraktionen nach der Trennung über Säulenchromatographie (Pentan/Et₂O = 10/1 → 5/1) R_f a = 0.58, R_f b = 0.46 in Pentan/Et₂O = 5/1.

Aus Fraktion a der säulenchromatographischen Trennung gelang die Ausbildung von Einkristallen bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus einer Lösung in Pentan. Das Dihydrofuranylsilan *rac-115* kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cc in Form farbloser Plättchen. An den Kohlenstoffatomen C19 und C20 liegt eine Fehlordnung vor, die vollständig aufgelöst werden konnte. Dargestellt ist Part -1 mit einer Besetzung von 56%. Das zweite Enantiomer ist ebenfalls im Kristall vorhanden und mit dem hier abgebildeten über die Spiegelebene der Raumgruppe verknüpft.

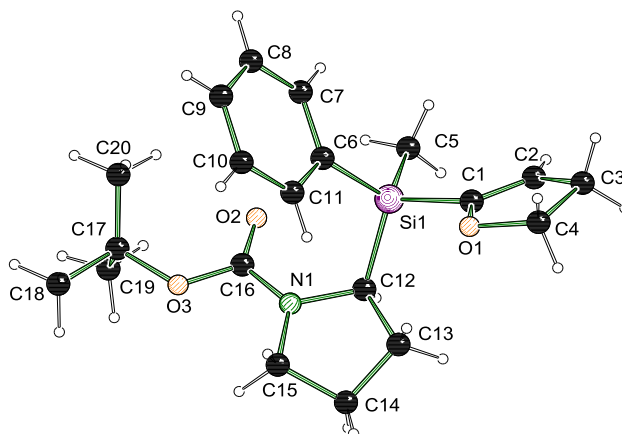


Abbildung 4.52: Molekülstruktur von *rac-unlike-115* im Kristall. Es liegt eine Fehlordnung der Kohlenstoffatome C19 und C20 vor, die vollständig aufgelöst wurde. Dargestellt ist Part –1 mit einer Besetzung von 56%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8808(11), Si1–C5 1.8620(13), Si1–C6 1.8710(11), Si1–C12 1.9051(12), O2–C16 1.2251(14), O3–C16 1.3524(13), N1–C16 1.3411(14), N1–C15 1.4672(15), N1–C12 1.4770(14), C1–C2 1.3356(16), C3–C4 1.530(2), C5–Si1–C6 112.09(6), C5–Si1–C12 111.98(6), O2–C16–O3 125.97(10), O2–C16–N1 122.99(10), N1–C16–O3 111.04(9), C16–N1–C12 120.40(9).

Strukturell ist das Dihydrofuranylsilan *rac-115* dem Methoxysilan *rac-109* sehr ähnlich. So ist eine leichte Aufweitung des Tetraederwinkels an C5–Si1–C6 mit 112.09(6)° und C5–Si1–C12 mit 111.98(6)° zu verzeichnen. Ebenso ist die Planarität der Carbamatgruppe an den Bindungswinkeln um C16 und N1, sowie dem partiellen Doppelbindungscharakter zwischen C16–N1 [1.3411(14) Å] und C16–O3 [1.3524(13) Å] festzumachen. Innerhalb des Dihydrofuranylringes ist die Position der Doppelbindung durch die deutlich kürzere Bindungslänge von C1–C2 mit 1.3356(16) Å gegenüber C3–C4 mit 1.530(2) Å zu erkennen. Aus der Molekülstruktur des Kristalls lässt sich die (*S_C*,*R_{Si}*)-**105** Konfiguration bestimmen, sodass es sich bei dem vermessenen Diastereomer um das *unlike*-Paar handelt.

Da die Kristallisation aus der Fraktion gelang, welche das Hauptisomer (bezogen auf vollen Umsatz) in angereicherter Form enthält, liegt nah, dass es sich bei dem gemessenen Kristall auch um das entsprechende Diastereomer handelt. Die Bestätigung der Annahme gelang wiederum über Vergleich der GC-Chromatogramme des vermessenen Kristalls, bzw. einer Selektion von Kristallen derselben Zellparameter, mit der Isomerenmischung (Abbildung 4.53).

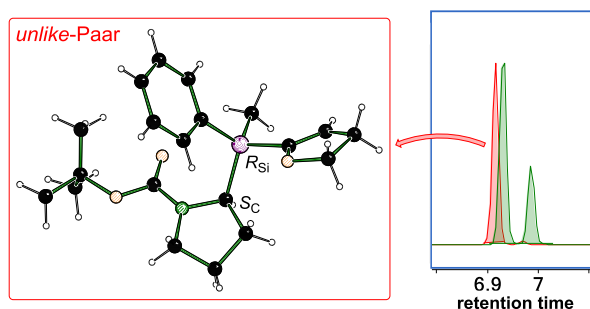


Abbildung 4.53: Vergleich eines Ausschnitts der Gaschromatogramme der Isomerenmischung von *rac-115* nach Anreicherung des Hauptdiastereomers über Säulenchromatographie (grün) und des Kristalls mit *unlike*-Konfiguration (rot).

Somit kann dem Hauptisomer eindeutig die *unlike*-Konfiguration zugeordnet werden. Da es sich bei der Hauptkomponente des Methoxysilans *rac-109* ebenfalls um das *unlike*-Paar handelte, und bei vollständigem Umsatz ein ähnliches Diastereomerenverhältnis des Substitutionsproduktes zugunsten des *unlike*-Paares erhalten wird, kann die Annahme der Retention während des Substitutionsverlaufs gemacht werden. Dies würde sowohl den experimentellen Befunden der Substitution einer Methoxygruppe am Si-stereogenen Ferrocenylsilan *rac-71* mit Lithiumalkylreagenzien (vgl. Kapitel 4.2.2), als auch den allgemeinen theoretischen Untersuchungen aus Kapitel 4.1.2.1 entsprechen.

- Das Si-stereogene Tetraorganosilan *rac-115*, welches mit der aktivierten Si–C-Bindung eine weiter transformierbare enthält, ist ausgehend von Methoxysilan *rac-109* über nucleophile Substitution mit Li-DHF zugänglich.
- Zum vollen Umsatz werden überstöchiometrische Mengen des Alkyllithiumreagenzes benötigt, was auf die Beteiligung größerer Aggregate hindeutet.
- Bei vollständiger Substitution des Methoxysilans bleibt der *d.r.* Wert erhalten.
- Aus der Molekülstruktur im Kristall in Kombination mit GC/MS-Messungen konnte dem Hauptisomer die *unlike*-Konfiguration zugewiesen werden.
- Das Methoxysilan *rac-109* und das DHF-Silan *rac-115* zeigen die gleiche Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum, sodass die Transformation unter Retention abläuft.

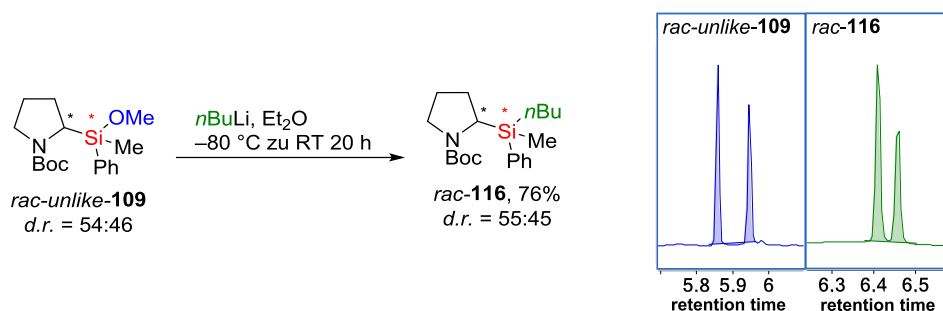
Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von *rac-unlike-115*.

Verbindung	<i>rac-unlike-115</i>
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₉ NO ₃ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	359.53
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
<i>a</i> [Å]	13.4237(5)
<i>b</i> [Å]	12.8584(5)
<i>c</i> [Å]	11.5331(5)
α [°]	90
β [°]	98.216(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1970.27(14)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ g/cm ³	1.212
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.137
<i>F</i> (000)	776
Kristallgröße [mm ³]	0.237 × 0.175 × 0.069
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.942 bis 70
	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21
Index-Breite	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	60457
Unabhängige Reflexe	8657 [R _{int} = 0.0303, R _{sigma} = 0.0199]
Daten/Restraints/Parameter	8657/2/251
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.064
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0282, wR ₂ = 0.0734
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0306, wR ₂ = 0.0751
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.32/-0.14
Flackparameter	0.009(19)

4.3.3 Nucleophile Substitution an funktionalisierten Si-stereogenen Silylpyrrolidinen

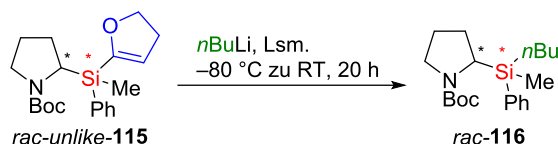
Im folgenden Unterkapitel geht es um die Substitution der zuvor eingeführten Si-C-aktivierten Dihydrofuranylgruppe am stereogenen Tetraorganosilan *rac*-115. Die Substitution soll mit *n*BuLi als starkes carbanionisches Nucleophil durchgeführt werden. Um einen Vergleich der Transformation der Dihydrofuranylgruppe und der Methoxyfunktionalität erzielen zu können, wird zunächst das Methoxysilan *rac*-109 mit *n*BuLi zur Reaktion gebracht.



Schema 4.46: Nucleophile Substitution der Methoxyfunktionalität an *rac*-109 mit *n*BuLi zur Bildung des Tetraorganosilans *rac*-116. Die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse erfolgte über Integration aus den Gaschromatogrammen (rechts).

Der Austausch der Methoxygruppe durch *n*Butyllithium liefert Tetraorganosilan *rac*-116 nach Reinigung über Kugelrohrdestillation in einer guten Ausbeute von 76%. Die Problematik bei der Interpretation der NMR-Spektren der siliciumstereogenen BP-Silane, wie sie anhand von *rac*-109 und *rac*-115 bereits erläutert wurde, wird hier ebenfalls vorgefunden und verhindert die Quantifizierung der Isomere über diese Spektren. Im Gaschromatogramm treten beide Diastereomere von *rac*-116 in Form getrennter Signale auf, sodass ein *d.r.* Wert von 55:45 ermittelt werden konnte, welcher dem Verhältnis des Edukts gleicht. Eine Kristallisation des *n*Butylsilans gelang trotz hoher Reinheit nicht. Daher konnte auch keine Aufklärung der Konfiguration getätigt werden.

Interessant wird es bei der Substitution der Dihydrofuranylgruppe mit *n*BuLi. Diese wurde sowohl in Et₂O als koordinierendem, als auch in Pentan als unpolarem Lösungsmittel durchgeführt.



Schema 4.47: Reaktionsgleichung zur nucleophilen Substitution der Dihydrofuranylgruppe am stereogenen DHF-Silan *rac*-115 mit *n*BuLi zur Bildung des Tetraorganosilans *rac*-116.

Um aussagekräftigere Ergebnisse bezüglich des Stereoverlaufs zu erzielen, wurde Dihydrofuranylsilan *rac*-115 in isomerenangereicherter Form in den Transformationsstudien eingesetzt. Da nur sehr geringe Substanzmengen mit entsprechenden *d.r.* Werten zur Verfügung

standen, beschränkt sich die Analyse der Reaktionsprodukte auf die Untersuchung der Reaktionslösung mittels GC/MS. Die Resultate sind in Abbildung 4.54 zusammengefasst.

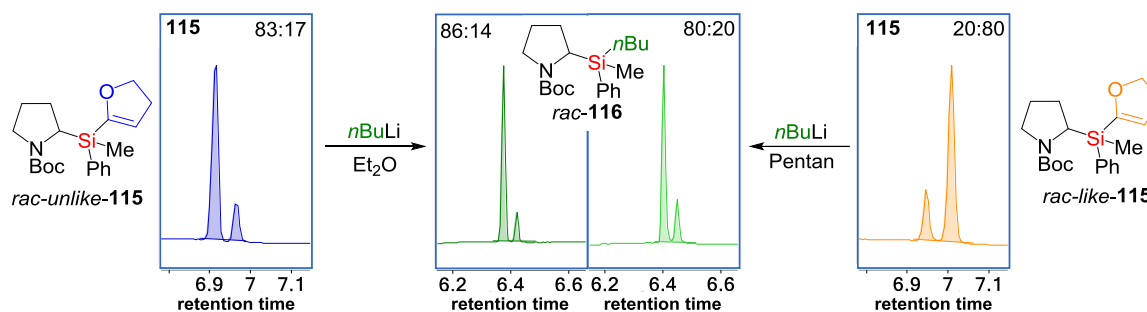


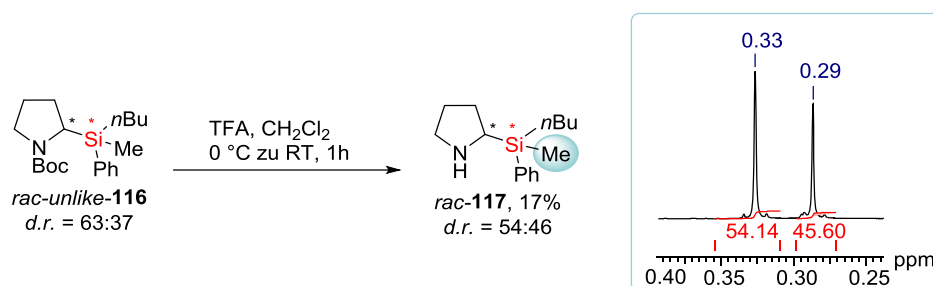
Abbildung 4.54: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der nucleophilen Substitution der Dihydrofuranylsilane *rac-115* mit *nBuLi* anhand der gaschromatographischen Analyse der Reaktionsgemische.

Die erste Information ist, dass das Isomerenverhältnis während der Si–C- zu Si–C-Substitution sowohl in Pentan, als auch in Et₂O erhalten bleibt. Dies spricht für einen stereochemisch hoch definierten Reaktionsmechanismus. Weiterhin fällt auf, dass beide Reaktionen zum selben Hauptdiastereomer des *n*Butylsilans *rac-116* führen. Dies ist deshalb besonders interessant, als dass in Et₂O das *unlike*-Paar und in Pentan das *like*-Paar die Hauptkomponente des Edukts darstellte. Da eine Aufklärung der Konfiguration des Produktes bisher nicht möglich war, kann keine belastbare Aussage bezüglich einer Retention oder Inversion getätigt werden. Allerdings deuten die Ergebnisse darauf hin, dass in Pentan und in Et₂O entgegengesetzte stereochemische Verläufe von statten gehen.

Hierfür sind zwei Erklärungsansätze denkbar. Zum einen könnte die Transformation einer thermodynamischen Kontrolle unterliegen, welche unabhängig vom eingesetzten Diastereomer und der Lösungsumgebung zur selben stereochemischen Information im Produkt führt. Dies ist allerdings als sehr unwahrscheinlich einzustufen, da es entgegen jeglicher bisher beobachteten Trends wäre. Die andere denkbare Möglichkeit zur Erklärung der gegensätzlichen Stereoverläufe in Abhängigkeit der Lösemittelumgebung ist, dass dessen Koordinationsfähigkeit einen direkten Einfluss auf den Mechanismus nimmt. Aus den Berechnungen zu Anfang dieser Arbeit wurde deutlich, dass die Koordination des Metalls Lithium eine tragende Rolle in der Substitutionsmechanistik einnimmt. Daher kann auch hier entscheidend sein, in welcher Aggregationsform das Lithiumalkyl vorliegt, wie viele Koordinationsstellen des Metallzentrums durch koordinierende Gruppen des Substrats besetzt werden und welche Trajektorien sich daraus für das angreifende carbanionische Zentrum ergeben. Auch die Abstufung im Koordinationsvermögen der vorhandenen Gruppen kann großen Einfluss nehmen. Es sollte ein mechanistischer Unterschied dadurch resultieren, ob beide Lewis-basischen Stellen von *rac-115* an ein Lithium koordinieren oder nur eines, und in diesem Fall welches. Der Kontakt des Dihydrofuranylsauerstoffs zu einem Metallzentrum verhindert einen

Rückseitenangriff des Carbanions an das Siliciumzentrum. Die Beobachtung der gegensätzlichen stereochemischen Verläufe ist sehr überraschend, da die vermutlich unterschiedlichen Mechanismen mit einem ähnlichen Maß der Definiertheit stattfinden, was sehr ungewöhnlich ist. Um die mechanistischen Abläufe im Detail zu verstehen, wäre die Aufklärung der Stereochemie des Produkts von zwingender Notwendigkeit.

Um das Kristallisationsbestreben des BP-Silans zu erhöhen, sollte die Entfernung der Boc-Gruppe hin zum freien Amin vorgenommen werden, um dieses zur Bildung von Salzen bereitzustellen. Das Siliciumzentrum von *rac*-**116** enthält keine funktionellen Gruppen mehr, welche gegenüber sauren oder basischen Bedingungen labil sind, sodass eine gängige Entschützungsverfahren mittels wasserfreier Trifluoressigsäure (TFA) gewählt wurde.

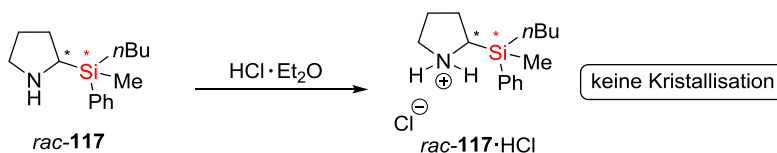


Schema 4.48: Entschützung von BP-Silan *rac*-**116** zum freien Amin *rac*-**117**, sowie Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums der Si-CH₃-Signale zur Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses.

Die Behandlung von *rac*-**116** mit TFA für eine Stunde mit anschließender Aufarbeitung mittels Ether-Trennungsgang und säulenchromatographischer Reinigung ergab das freie α -Aminosilan *rac*-**117** in einer geringen Ausbeute von lediglich 17%. Eine Auftrennung der Diastereomere im Gaschromatogramm wurde nicht mehr beobachtet, jedoch ist durch die Abspaltung der Boc-Gruppe die Rotationsfreiheit innerhalb der Verbindung wiederhergestellt, sodass die Quantifizierung der Isomere über basisliniengetrennte Signale im $^1\text{H-NMR}$ ermöglicht wurde. Durch Integration wurde ein *d.r.* Wert von 54:46 ermittelt, welcher signifikant schlechter ist als der des Edukts. Die Änderung des Diastereomerenverhältnisses ist entweder über Epimerisierung am stereogenen Silicium- oder Kohlenstoffzentrum möglich. Zur Epimerisierung am Silicium wäre die Ausbildung stabiler pentavalenter Spezies vonnöten, was an einem Tetraorganosilan dieser Natur sehr unwahrscheinlich ist. Am Kohlenstoffzentrum genügt jedoch die Deprotonierung, welche sowohl durch den α -Effekt des Siliciums, als auch die direkte Nachbarschaft zum nun ungeschützten Amin begünstigt wird und daher als Begründung für die Epimerisierung dient. Dieser Prozess der Epimerisierung wurde in der Anwesenheit von sterisch anspruchsvollen Lithiumalkylen für ähnliche, allerdings *N*-Boc-geschützte, Systeme beobachtet.^[77] Offenbar genügen nach der Entschützung auch (im Vergleich zu Lithiumalkylen) schwächere Basen zur Deprotonierung an dieser Position. Dennoch war dies nicht zu erwarten, da die verwendeten Entschützungsbedingungen an anderen Tetraorganosilanen,

welche die BP-Gruppe enthalten, eine Konservierung der stereochemischen Information des Kohlenstoffzentrums beinhaltet.^[91]

Letztlich wurde über Behandlung des freien Amins *rac*-**117** mit etherischer HCl der Versuch zur Synthese einer kristallisierenden Form des Tetraorganosilans unternommen (Schema 4.49). Allerdings konnten auch hier keine messbaren Einkristalle erhalten werden.



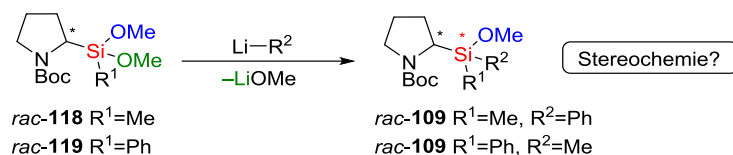
Schema 4.49: Hydrochlorierung von *rac*-**117**.

- Sowohl das Methoxysilan *rac*-**109** als auch das DHF-Silan *rac*-**115** lassen sich unter stereochemisch klaren Verläufen mit einem Kohlenstoffnucleophil substituieren.
- Die Aufklärung der Konfigurationen des *n*Butylsilans *rac*-**116** war bisher nicht möglich, da alle Versuche zur Kristallisation scheiterten.
- Unter den Bedingungen der *N*-Boc-Entschützung mit TFA epimerisiert das stereogene Kohlenstoffzentrum.
- Die Si–C- zu Si–C-Transformation an einem stereogenen Tetraorganosilan ist hier möglich.
- Das Lithiumatom spielt vermutlich eine tragende Rolle. Die koordinativen Eigenschaften des Systems selbst, sowie des Lösungsmittels nehmen großen Einfluss auf den Mechanismus.

4.3.4 Studien zu alternativen Synthesen der Methoxy- und DHF-Silane

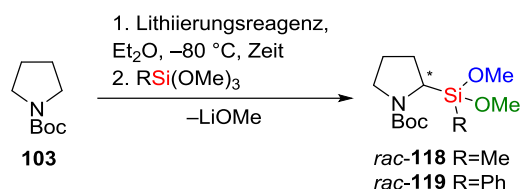
Die vorherigen Unterkapitel zeigen, dass die *N*-Boc-Pyrrolidinosilane ein einerseits durchaus wertvolles System für Transformationsstudien darstellen, andererseits bei stereochemisch kontrollierbaren Funktionalisierungen auch Perspektiven für Organokatalysatoren mit neuartigen Substitutionsmustern bieten. Für beide Zwecke ist es jedoch notwendig, den synthetischen Zugang sowohl für die Methoxyverbindung **109**, als auch das Dihydrofuranylsilan **115** in Hinblick auf stereochemische Reinheit, Ausbeute und auch Anzahl an Synthesestufen zu verbessern. Die nächsten Seiten werden zusammenfassen, welche Ansätze diesbezüglich bereits unternommen wurden.

Da die asymmetrische Synthese über den Weg der Substratinduktion am Ferrocensystem hervorragende Ergebnisse lieferte, sollte die Übertragbarkeit dieser Methode auf das Si-stereogene Methoxysilan evaluiert werden. Die Information über die erhaltene Stereochemie am Silicium aus beiden wechselseitig komplementären, asymmetrischen Synthesen würde zusätzlich Hinweise auf den mechanistischen Verlauf liefern.



Schema 4.50: Wechselseitig komplementäre, substratinduzierte asymmetrische Synthese von *rac-109*.

Im Vorfeld ist jedoch die Bereitstellung der prostereogenen Dimethoxysilane *rac-118* und *rac-119* zu bewerkstelligen.



Schema 4.51: Reaktionsgleichung zur Herstellung der Si-prostereogenen Dimethoxysilane *rac-118* und *rac-119*.

Es wurde die Deprotonierung des *N*-Boc-Pyrrolidins **103** mit verschiedenen Lithiumalkylen und die folgende Umsetzung sowohl mit Methyltrimethoxysilan, als auch Phenyltrimethoxysilan getestet. Die Ansätze, sowie das Ergebnis sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

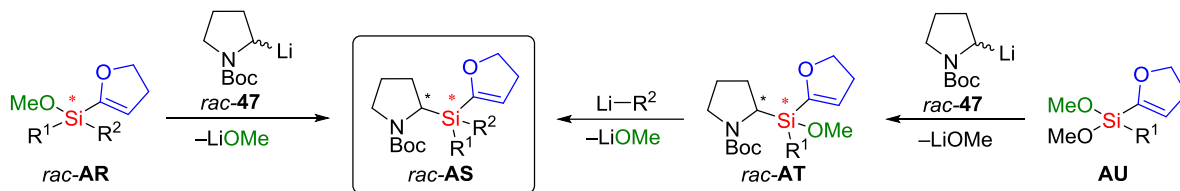
Tabelle 4.13: Zusammenfassung der getesteten Lithierungsbedingungen, verwendeten Elektrophile und Ergebnisse der Reaktionen nach Schema 4.51.

Ansatz	Lithierungsreagenz und -zeit	Rest R	Ergebnis
1	<i>i</i> PrLi, TMEDA, 4 h	Me	Kein Produkt
2	<i>i</i> PrLi, TMEDA, 4 h	Ph	Kein Produkt
3	<i>n</i> BuLi, 1.5 h	Me	Kein Produkt
4	<i>n</i> BuLi, 1.5 h	Ph	Kein Produkt
5	<i>t</i> BuLi, 1.5 h	Me	Kein Produkt
6	<i>t</i> BuLi, 1.5 h	Ph	Kein Produkt

Keine der aufgeführten Reaktionsbedingungen lieferte die gewünschten Dimethoxysilane *rac-118* und *rac-119*. Im Falle von *n*BuLi als Deprotonierungsreagenz ist der nucleophile Angriff an den Carbonylkohlenstoff der Boc-Gruppe denkbar. Das Misslingen der Synthese unter Verwendung von *i*PrLi/TMEDA oder *t*BuLi ist jedoch verwunderlich. Da das Dimethoxysilan **70** in der reagenzinduzierten Herstellung von *rac-109* unter denselben Lithierungsbedingungen erfolgreich als Elektrophil eingesetzt werden konnte, scheint hier eher ein Reaktivitätsproblem der Trimethoxysilane vorzuliegen. Die Möglichkeit der Substratinduktion zum asymmetrischen Aufbau von *rac-109* ist somit bisher nicht realisierbar.

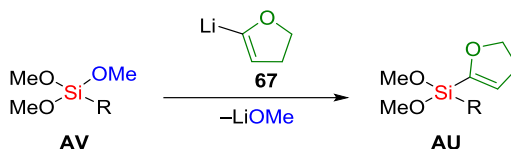
Im Weiteren wirkt ein direkter Zugang zu DHF-Silanen *rac-AS* mit chiralem BP-Rückgrat, welcher den zusätzlichen Syntheseschritt des Methoxysilans *rac-109* vermeidet, sehr attraktiv. Hier sind zwei Routen denkbar, bei denen das elektrophile Methoxysilan, welches mit Li-BP

zur Reaktion gebracht wird, die DHF-Funktion als einen der organischen Reste bereits beinhaltet. Dies könnte entweder ein Monomethoxysilan *rac-AR* sein oder ein Dimethoxysilan **AU**, welches zur Bildung eines gemischt funktionalisierten BP-Silans *rac-AT* führen würde (Schema 4.52).



Schema 4.52: Übersicht der angestrebten Syntheserouten zum alternativen Aufbau von DHF-Silan *rac-AS* unter Verwendung von gemischt funktionalisierten Silan-Bausteinen **AR** und **AU**.

Die substratinduzierte asymmetrische Synthese von *rac-109* mit Dimethoxydiorganylsilanen konnte in Kapitel 4.3.1 erfolgreich durchgeführt werden, sodass dieser Zugang als erstes geprüft werden sollte. Dazu ist jedoch die vorangehende Bereitstellung des Dihydrofuranyl-silans **AU** notwendig, welche ausgehend vom entsprechenden Trimethoxysilan über nucleophile Substitution mit Li-DHF bewerkstelligt werden sollte (Schema 4.53).



Schema 4.53: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Herstellung gemischt funktionalisierter Dimethoxydihydrofuranyl silane **AU**.

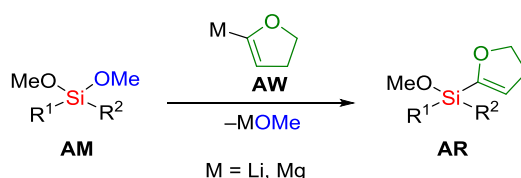
Es wurden verschiedene Lösungsmittel sowohl zur Herstellung des Li-DHF, als auch für die Umsetzung dessen mit dem Trimethoxysilan **AV** verwendet. Außerdem variieren die Lithierungszeiten, wohingegen die Substitution jeweils für 20 h nach Auftauen auf Raumtemperatur stattfand. Die konkreten Bedingungen, sowie erzielten Resultate sind in Tabelle 4.14 zusammengestellt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Untersuchung des Reaktionsgemisches mittels GC/MS. In allen Produktgemischen waren zusätzlich Verbindungen zu sehen, welche aus direktem Austausch der Methoxygruppen durch noch vorhandenes reaktives *n*BuLi hervorgerufen wurden, was bedeutet, dass die Bildung des Li-DHF in keinem der Fälle vollständig abgelaufen war. Es ist sehr überraschend, dass überall Gemische aus 1-, 2- und 3-fach Substitution der Methoxygruppen durch Dihydrofuranyl zu verzeichnen sind. Die selektive Monosubstitution von Methoxysilanen, wie sie an so vielen Beispielen zu sehen ist, scheint hier nicht bevorzugt zu sein. Hingegen wirkt die 3-fach Substitution beim Vorhandensein ausreichender Mengen von Li-DHF (Ansatz 3, längere Lithierungszeit) sogar besonders günstig zu sein. Auch der Wechsel des Lösemittels von Ether zu Pentan (Ansatz 4 und 5) nimmt keinerlei Einfluss, ebenso wenig wie die Erhöhung des sterischen Anspruchs der Organylgruppe am Silicium (Ansatz 5). Letztlich spielt auch der komplette Ausschluss von THF, welches über seine hohe Polarität die Nucleophilie und Abgangsgruppenqualität beein-

Tabelle 4.14: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen und Ergebnisse nach GC/MS-Analyse der Reaktionslösungen bei den Herstellungsversuchen gemischt funktionalisierter Dimethoxydihydrofuranylsilane **AU** ausgehend von Trimethoxysilanen **AV** mit Li-DHF. Alle Reaktionen fanden im molaren Verhältnis von DHF/*n*BuLi/Silan von 1/1/1 statt. Nach Zusammenführung der lithiierten Spezies zu einer kalten Lösung des Silans bei angegebener Temperatur wurden die Reaktionen auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt.

Ansatz	Bedingungen	R	Ergebnis
1	DHF, <i>n</i> BuLi, THF, -40 °C, 60 min Silan, Et ₂ O, -20 °C	Me	Gemisch aus 1-, 2- und 3-fach Substitution
2	DHF, <i>n</i> BuLi, Et ₂ O, -40 °C zu -20 °C, 90 min Silan, Et ₂ O, -20 °C	Me	Gemisch aus 1-, 2- und 3-fach Substitution
3	DHF, <i>n</i> BuLi, THF, -60 °C zu -30 °C, 90 min Silan, Et ₂ O, -30 °C	Me	Gemisch aus 3-fach Substitution und 2-fach Substitution plus <i>n</i> Bu
4	DHF, <i>n</i> BuLi, THF, -50 °C zu 30 °C, 45 min Silan, Pentan, -80 °C	Me	Gemisch aus 1-, 2- und 3-fach Substitution
5	DHF, <i>n</i> BuLi, THF, -50 °C zu -30 °C, 45 min Silan, Pentan, -80 °C	Ph	Gemisch aus 1-, 2- und 3-fach Substitution

flusst, keine Rolle (Ansatz 2). Damit lässt sich zusammenfassen, dass der Methoxy- zu DHF-Austausch über dessen lithiierte Spezies nicht genutzt werden kann, um gemischt funktionalisierte Dimethoxydihydrofuranylsilane selektiv zugänglich zu machen.

Ähnliche Studien wurden auch für den Versuch unternommen, eine von zwei Methoxygruppen durch eine Dihydrofuranylfunktion zu ersetzen.



Schema 4.54: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Herstellung gemischt funktionalisierter Methoxydihydrofuranylsilane **AR**.

Es wurde sowohl Dimethyldimethoxysilan und Diphenyldimethoxysilan zur Evaluierung des Einflusses der Sterik am Siliciumzentrum verwendet, als auch Methylphenyldimethoxysilan zur Erzeugung eines asymmetrischen Siliciumzentrums. Die getesteten Reaktionsbedingungen, sowie Auswertungen der GC/MS Chromatogramme sind in Tabelle 4.15 dargestellt. In den Ansätzen 1 bis 4 wurde nach Lithiierung des Dihydrofurans durch Zugabe von Magnesiumchlorid der Versuch unternommen, *in situ* eine grignardartige Spezies zu generieren. Außerdem wurde die Menge des Silans erhöht, um die statistische Wahrscheinlichkeit der Doppelsubstitution herabzusetzen. Unter Anwesenheit von sterisch anspruchsvolleren Resten (Ansatz 1 und 4) ist wieder ein Gemisch aus Einfach- und Zweifachsubstitution zu verzeichnen, während am Dimethyldimethoxysilan unter vergleichbaren Bedingungen ausschließlich Disubstitution von statten geht (Ansatz 3). In Diethylether wird immerhin die geringe Bildung

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.15: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen und Ergebnisse nach GC/MS-Analyse der Reaktionslösungen bei den Herstellungsversuchen gemischt funktionalisierter Methoxydihydrofuranylsilane ausgehend von Dimethoxysilanen mit metalliertem DHF. Nach Zusammenführung der metallierten Spezies zu einer kalten Lösung des Silans bei angegebener Temperatur wurden die Reaktionen auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt.

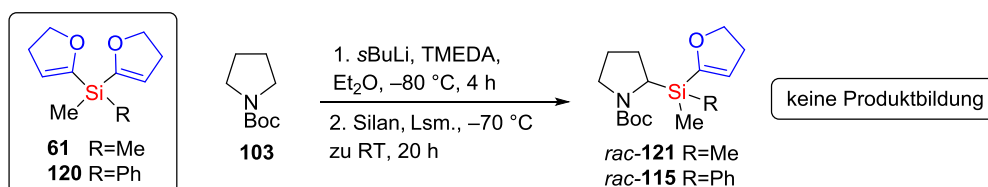
Ansatz	Bedingungen	Reste	Ergebnis
1	DHF, <i>n</i> BuLi, THF, -70 °C, 15 min MgCl ₂ , -70 °C zu 0 °C, 45 min Silan (1.5 eq), Et ₂ O, 0 °C	R ¹ =Me R ² =Ph	Gemisch aus 1- und 2-fach Substitution
2	DHF, <i>n</i> BuLi, THF, -50 °C, 30 min MgCl ₂ , -50 °C, 60 min Silan (1.5 eq), Et ₂ O, -30 °C	R ¹ =R ² =Me	Hauptsächlich 2-fach Substitution
3	DHF, <i>t</i> BuLi, THF, -70 °C, 15 min MgCl ₂ , -60 °C zu 0 °C, 60 min Silan (1.5 eq), THF, 0 °C	R ¹ =R ² =Me	Nur 2-fach Substitution
4	DHF, <i>t</i> BuLi, THF, -70 °C, 15 min MgCl ₂ , -60 °C zu 0 °C, 60 min Silan (1.5 eq), THF, 0 °C	R ¹ =R ² =Ph	Gemisch aus 1- und 2-fach Substitution
5	DHF (1.2 eq), <i>n</i> BuLi (1.2 eq), THF, -40 °C zu 0 °C, 45 min Silan (1.0 eq), Et ₂ O, -40 °C	R ¹ =R ² =Ph	Gemisch aus 1- und 2-fach Substitution. Nach wässriger Aufarbeitung nur 2-fach substituiertes Produkt übrig.
6	DHF (1.0 eq), <i>n</i> BuLi (1.0 eq), THF, 0 °C, 30 min Silan (1.0 eq), Et ₂ O, -50 °C	R ¹ =R ² =Ph	Gemisch aus 1- und 2-fach Substitution. Destillativ kaum trennbar.

von Dimethylmethoxydihydrofuranylsilan detektiert. Somit erzielte diese Variation der Synthesebedingungen nicht den gewünschten Effekt. Ansatz 5 und 6 sollten dem Versuch der Trennung des Produktgemisches dienen, wobei nach wässriger Aufarbeitung das angestrebte mehrfach funktionalisierte Silan **AR** nicht mehr vorhanden war (Ansatz 5), und sich die destillative Trennung des wasserfrei behandelten Rohproduktes im Kugelrohr ebenfalls als problematisch erwies.

Die Herstellung von Organosilanen, welche sowohl die Methoxygruppe, als auch die Si-C-aktivierte Dihydrofuranylfunktion tragen, stellt eine unerwartete Herausforderung dar. Ein Problem besteht schon in der Erzeugung der lithiierten DHF-Spezies, deren Fortschritt nicht zu quantifizieren ist und bei Unvollständigkeit zur Konkurrenzreaktion durch das unverbrauchte Butyllithiumreagenz führt. Die Lösungsmittel scheinen weniger Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu nehmen, als der sterische Anspruch der bereits am Silicium befindlichen Reste, welche die Mehrfachsubstitution bevorzugen, je kleiner diese sind. Für das Misslingen der Synthesen der gemischt funktionalisierten Silane ist eine Begründung denkbar, die auf Kapitel 4.1.5 und 4.1.7 zurückgreift. Dort wurde die Chemoselektivität der sukzessiven Substitution der funktionellen Gruppe OMe und DHF damit erklärt, dass die gebildeten pentavalenten Intermediate mit steigender Anzahl nicht funktioneller Organylgruppen in der Energie ansteigen, und damit auch die Angriffsbarriere erhöht wird. Bei der OMe zu DHF-Substitution,

wie sie hier stattfindet, wird die austretende Methoxygruppe jedoch durch eine andere funktionelle Gruppe ersetzt, welche selbst zur Stabilisierung pentavalenter Spezies beiträgt. Es ist denkbar, dass sich die Angriffsbarriere eines Lithiumalkyls an ein Trimethoxysilan kaum von der an ein Dimethoxy-DHF-Silan unterscheidet, und dadurch die selektive sukzessive Reaktionsführung nicht möglich ist.

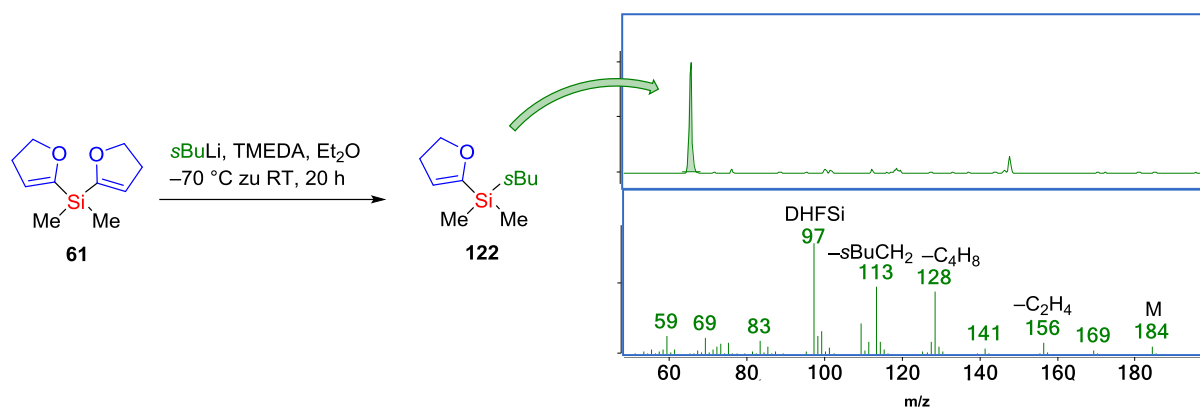
Eine andere Variante zur Bereitstellung von Tetraorganosilan *rac*-**115** könnte über Di-DHF-Silane als Elektrophile in der Reaktion mit lithiiertem BP verlaufen. Dazu wurde einerseits das prochirale Di-DHF-Silan **120** verwendet, welches im Zuge der Reaktion am Siliciumzentrum desymmetrisiert wird. Andererseits sollte die Synthese zum Vergleich mit Dimethylsilan **61** ausgeführt werden, um die Auswirkung der sterischen Überfrachtung am Siliciumzentrum auf den Reaktionserfolg bzw. die Ausbeute zu untersuchen.



Schema 4.55: Versuch der direkten Synthese der DHF-Silane *rac*-**121** und *rac*-**109** durch nucleophile Substitution an Di-DHF-Silanen mit dem lithiierten BP. Silan **61** wurde zur Lösung des lithiierten BPs in Et₂O gegeben. Silan **120** wurde in Pentan vorgelegt und die lithiierte BP Spezies per Transferkanüle überführt.

Bei Dimethylsilan **61** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, welche über deren gängige Synthesevariante ausgehend vom Chlorsilan mit lithiiertem DHF hergestellt wurde. Das Phenylderivat **120** wurde über den analogen Weg bereitgestellt. Die Untersuchung der Reaktionslösungen nach 20 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur zeigte in beiden Fällen, dass die gewünschten Produkte nicht entstanden waren. Eine Fehlerquelle ist dabei in der Unsicherheit des Lithiierungserfolgs am *N*-Boc-Pyrrolidin anzugeben. Weiterhin steht jedoch auch nicht fest, ob ein sterisch anspruchsvolles, sekundäres Alkyllithiumreagenz generell in der Lage ist, eine Substitution an Di-DHF-Silanen zu vollziehen.

Die Umsetzung von Dihydrofuranylsilan **61** mit *s*BuLi in der Anwesenheit des Deaggregierungsreagenzes TMEDA zeigt, dass ein sekundäres Lithiumalkyl unter denselben Reaktionsbedingungen, wie sie in der Synthese mit Li-BP als Nucleophil verwendet wurden, klar in der Lage ist die Substitution durchzuführen. Aus dem Gaschromatogramm wird ersichtlich, dass es sich bei dem Tetraorganosilan **122** um die Hauptkomponente der Reaktion handelt. Die Chromatogramme der GC-Proben nach 2 h und nach 20 h Reaktionszeit gleichen sich, sodass die Substitution nicht nur sehr schnell und vollständig bei tiefen Temperaturen, sondern auch chemoselektiv unter Monosubstitution abläuft (Schema 4.56).

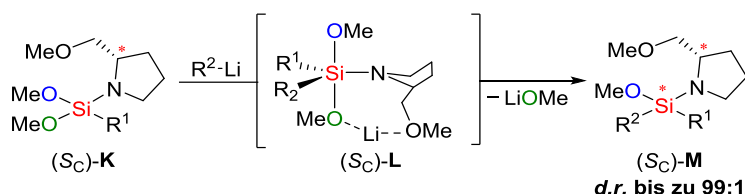


Schema 4.56: Nucleophile Substitution einer Dihydrofuranylgruppe am Tetraorganosilan **122** durch *s*BuLi (links), sowie Gaschromatogramm der Reaktionslösung und Massenspektrum der Hauptkomponente (rechts).

- Die alternative asymmetrische Synthese des Methoxysilans **109** unter Substratinduktion ist nicht möglich, da die nötigen prostereogenen Dimethoxysilane nicht zugänglich sind.
- Gemischt funktionalisierte Silane, welche sowohl Methoxy- als auch DHF-Gruppen tragen, sind nicht selektiv über nucleophile Substitution der höherwertigen Methoxysilane mit Li-DHF herstellbar.
- Es entstehen unter verschiedensten Reaktionsbedingung Gemische der Mono-, Di- und Trisubstitution.
- Eine Erklärungsmöglichkeit könnte in der Angleichung von Angriffsbarrieren liegen.
- Die direkte Synthese von DHF-Silan **115** über Desymmetrisierung von Di-DHF-Silanen mit lithiertem *N*-Boc-Pyrrolidin zeigt keinen Erfolg.
- Sekundäre Lithiumalkyle sind aber grundsätzlich in der Lage zu einer selektiven Monosubstitution am Di-DHF-Silan **61**.

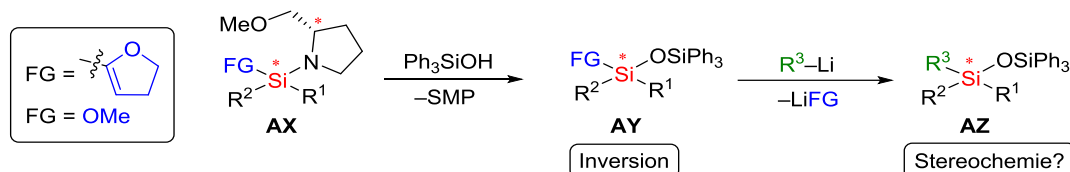
4.4 Nutzen und Grenzen von hochfunktionalisierten C,N,O-Silanen

Eine innerhalb der eigenen Gruppe von J. O. BAUER entwickelte und etablierte Methode zum substratinduzierten Aufbau N,O-funktionalisierter Si-stereogener Silane mit guten bis exzellenten Diastereomerenverhältnissen gelingt über die selektive nucleophile Substitution einer von zwei diastereotopen Methoxygruppen durch Lithiumalkyle am Silan (S_C)-**K**.^[33,54] Der enantiomerenreine C-stereogene Substituent (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) entscheidet dabei durch seine Koordination an das Metall Lithium, welche Methoxygruppe abgespalten wird und damit über die entstehende Konfiguration am Silicium,^[41] was unter Kapitel 2.1.3.2 bereits beschrieben wurde.



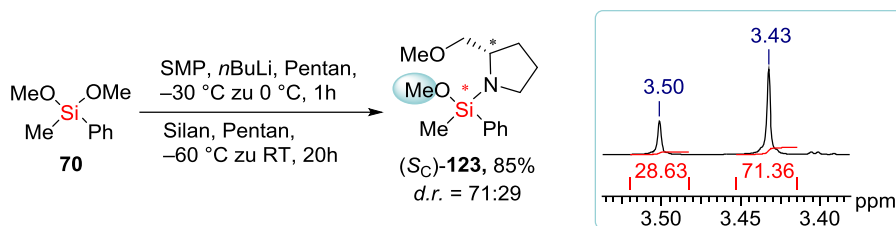
Schema 4.57: Substratkontrollierte asymmetrische Synthese von Aminomethoxysilanen (S_C)-**M** von J. O. BAUER.^[54]

Ein Vorteil dieses Systems gegenüber den bisher vorgestellten und diskutierten asymmetrischen Induktionen durch das planarchirale Ferrocen und das zentral chirale *N*-Boc-Pyrrolidin ist, dass hier eine verhältnismäßig einfache Entfernung des chiralen Rückgrats über Alkohol- bzw. Silanolyse möglich ist, deren stereochemischer Verlauf (Inversion) ebenfalls schon bekannt ist.^[54] Daher scheint **AX** eine sinnvolle Grundlage zur Herstellung rein Si-stereogener funktionalisierter Methoxy- und ggf. auch DHF-Silane **AY** zu sein, an denen die Untersuchung des Stereoverlaufs der nucleophilen Substitution ohne den Einfluss eines koordinierenden Substituenten innerhalb von Diastereomeren möglich sein sollte.



Schema 4.58: Angestrebte Reaktion zur Bereitstellung rein Si-stereogener Organosilane **AY** zur Untersuchung des stereochemischen Verlaufs während der Transformation der verbliebenen Fluchtgruppe mit einem Lithiumalkyl. Der Schritt der Silanolyse sollte dabei unter Erhalt der Stereoinformation am Silicium und Inversion der Konfiguration ablaufen.^[54]

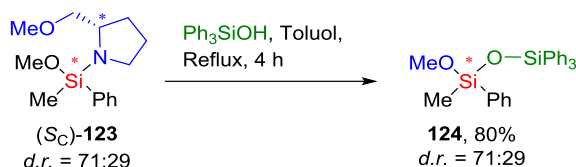
Dabei muss allerdings sichergestellt werden, dass das Lithiumalkyl die Substitution der Fluchtgruppe gegenüber der Disiloxanspaltung klar bevorzugt. Um dies zu überprüfen wurde über eine einstufige reagenzinduzierte asymmetrische Synthese das N,O-funktionalisierte siliciumstereogene Silan (S_C)-**123** hergestellt.



Schema 4.59: Reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von (S_C)-123. Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses gelingt über Integration der basisliniengetrennten ¹H-NMR Signale der SiOCH₃-Gruppen.

Die Desymmetrisierung von Methylphenyldimethoxysilan (**70**) mit dem enantiomerenreinen Lithiumamid (S_C)-48 (ausgehend von SMP) liefert das Si-stereogene Silan (S_C)-123 in einer sehr guten isolierten Ausbeute von 85% und einem Diastereomerenverhältnis von 71:29. Die Quantifizierung der Isomere ist über Integration der basisliniengetrennten Signale der SiOCH₃-Gruppen im ¹H-NMR Spektrum möglich. Die Reagenzinduktion des SMP's ist damit nicht so hoch wie die des planarchiralen Lithioferrocens, aber höher als bei der Verwendung von lithiiertem *N*-Boc-Pyrrolidin. In der Dissertation von BAUER wurde eine analoge reagenzinduzierte asymmetrische Synthese vorgestellt, welche von Naphthylphenyldimethoxysilan ausging und einen etwas niedrigeren *d.r.* Wert von 63:37 lieferte. Die substratkontrollierten asymmetrischen Synthesen von BAUER lieferten deutlich höhere Isomerenüberschüsse, sind jedoch mit einem zusätzlichen Syntheseschritt verbunden, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wurde. Die Aufklärung der absoluten Konfigurationen am Siliciumzentrum wurde hier ebenfalls zurückgestellt.

Im nächsten Schritt wurde der chirale SMP-Substituent durch Silanolyse aus dem System entfernt und nimmt damit eine Art Auxiliarfunktion ein.



Schema 4.60: Silanolyse des N,O-funktionalisierten Silans (S_C)-123 zum rein Si-stereogenen Methoxydisiloxan **124** unter vollständigem Erhalt der stereochemischen Information am Siliciumzentrum.

Das Si-stereogene Methoxydisiloxan **124** wird nach Reinigung über Kugelrohrdestillation mit einer guten Ausbeute von 80% in spektroskopisch reiner Form erhalten. Da es sich nun um eine Enantiomerenmischung handelt, ist eine Quantifizierung der Isomere mit achiralen Analysemethoden wie NMR nicht mehr möglich. Durch den Austausch der hydrolyseempfindlichen Si–N-Bindung durch die sehr viel robustere Disiloxanfunktion steht nun die chirale HPLC für die quantitative Isomerenanalytik zur Verfügung.

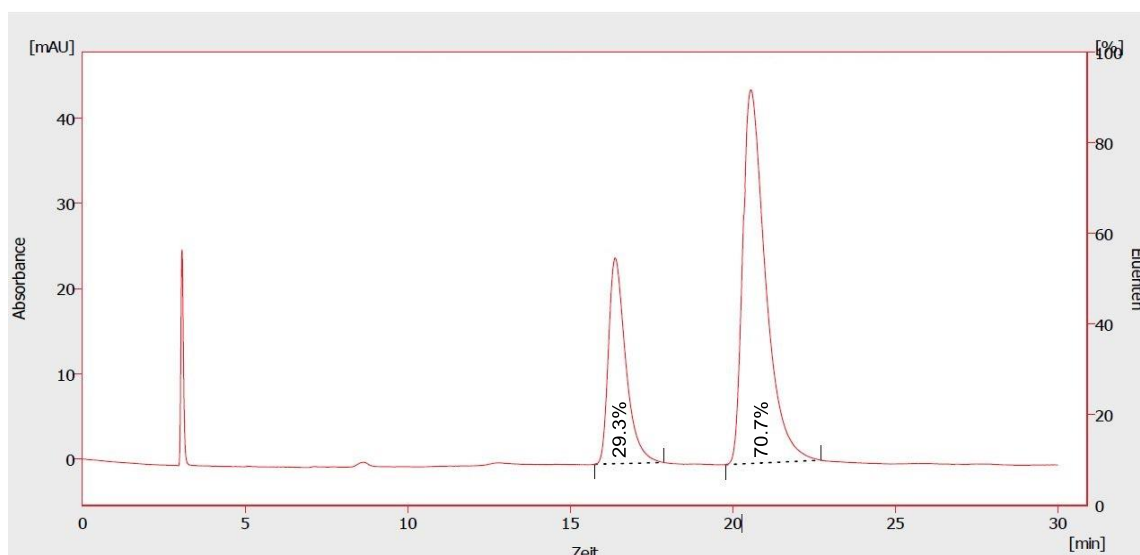
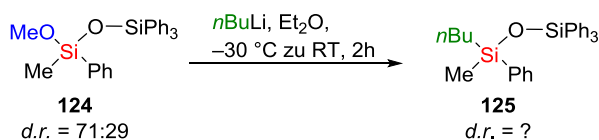


Abbildung 4.55: HPLC-Chromatogramm des Si-stereogenen Methoxydisiloxans **124** an chiraler stationärer Phase. Die Detektion erfolgte über einen UV-Detektor. Die Integralwerte der einzelnen Enantiomere sind in % angegeben.

Die Integration der einzelnen Enantiomerenpeaks im Chromatogramm der chiralen HPLC liefert ein Verhältnis von *e.r.* = 71:29, welches exakt dem *d.r.* Wert des Aminosilans entspricht. Die Siloxankondensation verläuft hier unter vollständigem Erhalt der stereochemischen Integrität des Siliciums, was in Analogie zu ähnlichen Molekültransformationen zu erwarten war.^[54] Laut den Untersuchungen von BAUER müsste hier eine Inversion am Siliciumzentrum stattfinden, was für dieses System allerdings nicht überprüft wurde.

Nun steht ein entsprechendes Silan bereit, um im Umsatz mit einem Lithiumalkyl die erwartete Chemoselektivität zugunsten der Methoxysubstitution gegenüber der Disiloxanspaltung zu validieren.



Schema 4.61: Chemoselektive nucleophile Substitution der Methoxygruppe am stereogenen Methoxydisiloxan **124** zum Triorganodisiloxan **125**.

Das Silan **124** wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*BuLi versetzt und über 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Untersuchung des Rohproduktes nach wässriger Aufarbeitung zeigte, dass die Umsetzung noch nicht vollständig war, was in dem Produkt zu Edukt Verhältnis von 66:34, bestimmt aus dem $^1\text{H-NMR}$, resultiert. Allerdings wurde ausschließlich das gewünschte Triorganodisiloxan **125** gebildet und das theoretisch mögliche Konkurrenzprodukt weder im Gaschromatogramm, noch im NMR beobachtet. Das Chromatogramm der chiralen HPLC Untersuchung des Edukt/Produkt Gemisches ist in Abbildung 4.56 dargestellt.

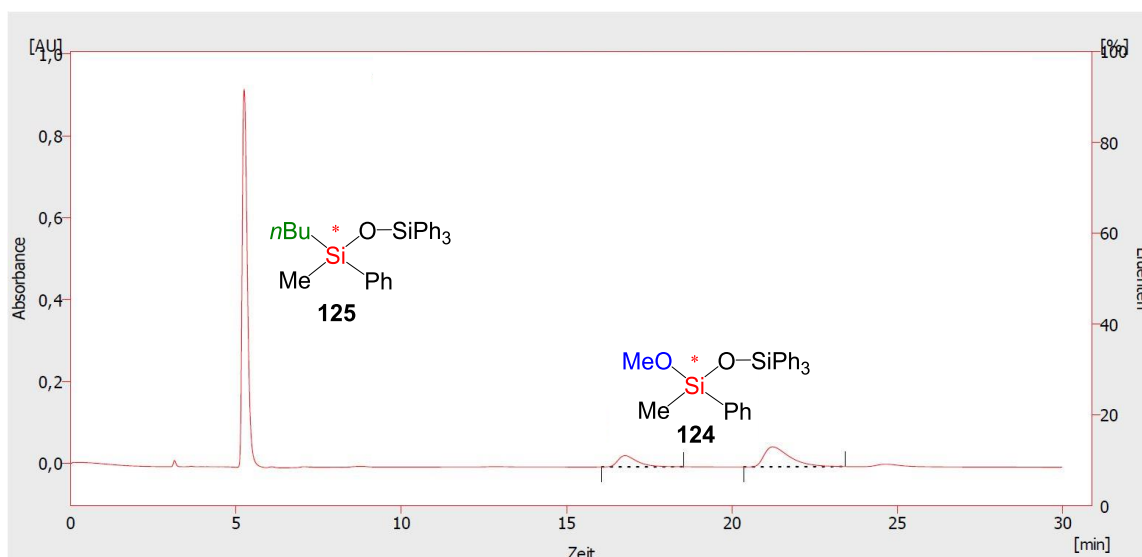


Abbildung 4.56: HPLC-Chromatogramm des Si-stereogenen Triorganosdisiloxans **125** an chiraler stationärer Phase. Die Detektion erfolgte über einen UV-Detektor.

Zum einen sind hier die Rückstände des Edukts **124** mit ihrer Auftrennung in die einzelnen Enantiomere zu sehen. Andererseits ist das Substitutionsprodukt **125** zu erkennen, welches eine deutlich kürzere Retentionszeit, selbst unter der stark unpolaren Eluentenmischung, besitzt. Außerdem erscheinen die beiden Enantiomere als ein gemeinsamer Peak. Die Kombination aus niedriger Retentionszeit und wenigen funktionellen Gruppen, welche mit der chiralen stationären Phase wechselwirken können, verhindern eine Auftrennung, sodass das Verhältnis der Enantiomere hier nicht quantifiziert werden kann. Ebenso ist eine NMR spektroskopische Untersuchung aufgrund der fehlenden Möglichkeit zur Wechselwirkung mit chiralen Reagenzien nicht trivial. Daher sollten für die Studien an rein siliciumstereogenen Systemen organische Substituenten verwendet werden, welche eine weitere Funktionalität zur Erleichterung der Enantiomerenanalytik enthalten.

- Die SMP-basierte asymmetrische Synthese von N,O-funktionalisierten stereogenen Silanen^[54] bietet nach stereokontrollierter Abspaltung des chiralen Rückgrats^[54] Zugang zu transformierbaren rein Si-stereogenen Systemen.
- Die reagenzinduzierte Desymmetrisierung von Dimethoxysilan **70** mit Li-SMP **48** liefert einen *d.r.* Wert von 71:29, welcher über die Silanalyse mit Ph_3SiOH unter Disiloxanbildung konserviert wird.
- Die Umsetzung der verbleibenden Methoxyfunktionalität mit *n*BuLi findet chemo-selektiv unter vollständigem Erhalt der Disiloxanbindung statt.
- Rein siliciumstereogene Organosilane bedürfen einer funktionalisierten Seitenkette, welche die Enantiomerenanalytik erleichtert.

Die folgenden Unterkapitel werden sich mit Syntheserouten beschäftigen, die zum Aufbau verschiedener DHF-haltiger Moleküle dienen sollten, an denen fortführende Transformationsstudien möglich sind.

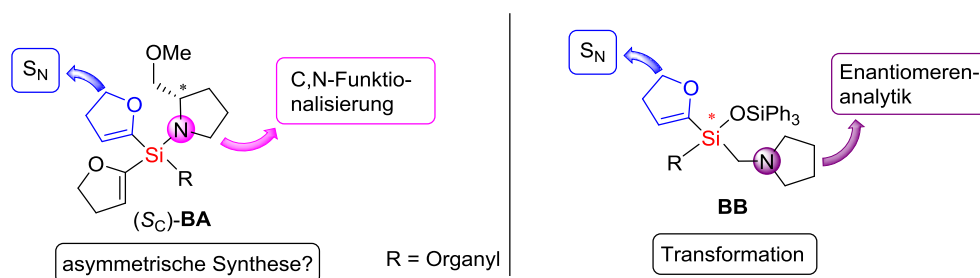


Abbildung 4.57: Strukturen der polyfunktionalen Zielmoleküle dieses Arbeitsblocks.

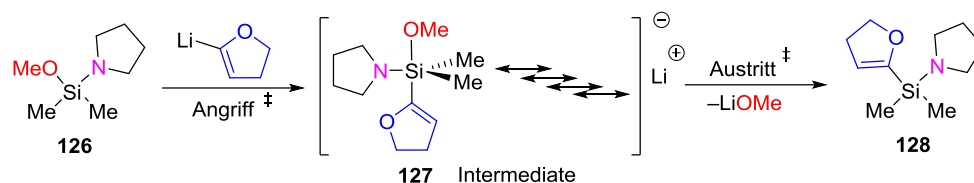
Einerseits stellt sich die Frage, ob an diastereotopen DHF-Gruppen in einem C,N-funktionalisierten Silan (S_C)-**BA** auch eine asymmetrische Synthese durch die Induktion des chiralen SMP-Rückgrats möglich ist (Abbildung 4.57 links). Andererseits wäre die Untersuchung des Transformationsprozesses der DHF-Gruppe an einem rein Si-stereogenen Silan **BB** von Interesse (Abbildung 4.57 rechts). Um Aussagen über die Stereochemie treffen zu können, soll eine Aminofunktion in die Molekülperipherie integriert werden, welche die Enantiomerenanalytik vereinfacht. Eine elegante Verknüpfung der beiden Fragestellungen könnte erreicht werden, wenn das Silan (S_C)-**BA** zur asymmetrischen Synthese bereits mit dem entsprechenden funktionalisierten Rest präpariert würde, um nach der Desymmetrisierung und Si–N-Transformation direkt in **BB** überzugehen. Da die Synthesen der analogen Methoxysilane bereits erprobt sind, liegt es nahe, erst diese zu synthetisieren, um anschließend durch Substitution mit Li-DHF die Zielverbindungen bereitzustellen.

4.4.1 Vorstudien zu multifunktionalen Silanen

Der Aufbau von C,N-funktionalisierten Silanen soll ausgehend von den entsprechenden N,O-Silanen durch nucleophile Substitution erfolgen. Dabei kommt es während des Substitutionsprozesses zu einer Kombination von drei funktionellen Gruppen direkt am Siliciumzentrum. Über die Reaktivität solcher mehrfach funktionalisierter Silane und die kontrollierte Reaktionsführung ist bisher wenig bekannt. Da an anderer Stelle bereits Probleme mit der Kombination der Methoxy- und der DHF-Gruppe aufgetreten sind, soll das Zusammenspiel von C- und N-Funktionalisierung im Vorfeld anhand quantenchemischer Berechnungen und Experimente an einfachen achiralen Systemen überprüft werden.

Als Modellmolekül soll das N,O-Silan **126** dienen, welches mit Li-DHF zur Reaktion gebracht wird und unter Abspaltung von Lithiummethanolat zu C,N-Silan **128** führt (Schema 4.62). Innerhalb des mechanistischen Verlaufs können verschiedene Stationen über das Gelingen und die Selektivität der Reaktion entscheiden. Dies können die Barrieren des nucleophilen

Angriffs und des nucleofugen Austritts sein, sowie die relative Lage der pentavalenten Intermediate.



Schema 4.62: Hypothetischer Reaktionsverlauf der Si–OMe- zu Si–DHF-Transformation in Anwesenheit einer Si–N-Funktion.

Damit die Reaktion stattfinden kann, muss die Angriffsbarriere in einem problemlos überwindbaren Energiebereich liegen, was sie vor dem Hintergrund der Theoriestudien aus Kapitel 4.1 und den vorhandenen elektronegativen Substituenten auch tun sollte und daher keiner Berechnung unterzogen wurde. Weiterhin werden nur die anionischen Komponenten betrachtet, da nicht klar ist, zu welchem Zeitpunkt sich das Lithiumatom an welcher Position befindet und damit Einfluss auf den Mechanismus ausübt. Da Anionenrechnungen in der Gasphase jedoch problematisch sein können, wie unter 4.1.1 bereits erwähnt, wurde das PCM Solvensmodell des Lösungsmittels THF verwendet.

Unter der Annahme, dass sich die am wenigsten elektronegativen Methylsubstituenten bevorzugt in den äquatorialen Positionen der pentavalenten Spezies befinden, ergeben sich drei isomere Anordnungen der funktionellen Gruppen. Zur Berechnung wurde das M062X Funktional mit dem 6-31+G(d) Basissatz verwendet. Die Molekülstrukturen, sowie die berechneten relativen Energien der Anionen sind in Abbildung 4.58 zusammengefasst.

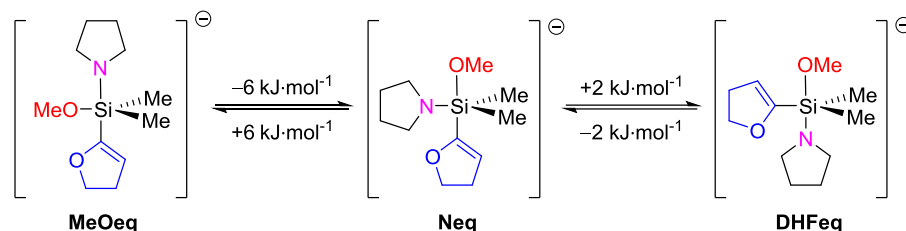


Abbildung 4.58: Vergleich der Energien der isomeren pentavalenten Spezies. Die Berechnung wurde auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau unter Verwendung des Lösungsmittels THF im PCM Modell ausgeführt.

Die relativen Anordnungen der Substituenten zueinander machen nur einen geringen Energieunterschied aus. Intermediat **Neq** ist lediglich um 2 kJ/mol günstiger als **DHFeq**, und liegt gleichzeitig 6 kJ/mol niedriger als **MeOeq**. Diese Intermediate sind sich so ähnlich, dass ihnen eine Gleichgewichtslage zugeschrieben werden kann, in der keine Anordnung mit Bevorzugung eingenommen wird.

Als nächstes wurden die Energiebarrieren der nucleofugen Austritte kalkuliert. Unter der Annahme, dass diese jeweils aus axialer Position erfolgen und die anderen beiden nicht Methylsubstituenten jeweils zwei unterschiedliche Anordnungen einnehmen können, ergeben

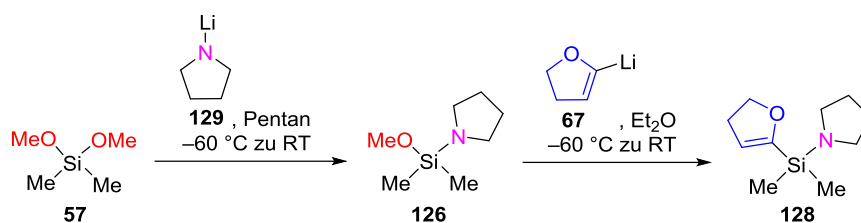
sich sechs zu vergleichende Übergangszustände. Zur Verdeutlichung der Bewegung innerhalb des Übergangszustands wurde diese durch einen Pfeil anstelle der Bindung dargestellt.

Tabelle 4.16: Strukturen und relative Energien der pentavalenten Übergangszustände auf dem M062X/6-31+G(d) Niveau unter Verwendung des Lösungsmittels THF im PCM Modell.

Struktur						
E_{rel}	NeqO	DHFeqO	NeqC	MeOeqC	DHFeqN	MeOeqN
kJ/mol	1	0	3	4	36	41

Der Vergleich der relativen Energien der nucleofugen Austritte zeigt, dass die Anordnung der verbleibenden Reste nur sehr wenig Einfluss auf die Barrieren nimmt. Die Abspaltung der Methoxy- und der DHF-Gruppe unterscheiden sich energetisch nur minimal voneinander, während der Austritt des Pyrrolidins mit ca. 40 kJ/mol deutlich mehr Energie kostet. Daraus folgt, dass die Anwesenheit einer Si–N-Funktion den Methoxy- zu DHF-Austausch bei tiefen Temperaturen nicht stören sollte und die geplante Reaktionsfolge prinzipiell möglich ist.

Zum experimentellen Beleg dieser These wurde das N,O-funktionalisierte Silan **126** ausgehend von Dimethoxysilan **57** über die etablierte Reaktionsführung^[55] bereitgestellt. Aufgrund des geringen Molekulargewichts von **126** und des sauberen Gaschromatogramms wurde auf eine destillative Reinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt im Anschluss mit Li-DHF in Et₂O bei –60 °C versetzt.



Schema 4.63: Einstufige Synthese des N,O-funktionalisierten Modellmoleküls **126** und anschließende selektive Substitution der Methoxygruppe mit Li-DHF.

Die Untersuchung des Rohproduktes erfolgte nach 20 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur und Aufarbeitung über inerte Filtration. Das Gaschromatogramm ist in Abbildung 4.59 dargestellt. Das Massenspektrum der Hauptkomponente kann eindeutig dem gewünschten Produkt zugeordnet werden. Als Nebenkomponenten wurden minimale Reste des Edukts **126**, das Disiloxan **130**, welches nach Hydrolyse der Si–N-Bindung des Produkts entsteht und Di-DHF-silan **61** identifiziert. Letzteres kann sowohl durch eine Si–N- zu Si–C-Substitution, oder durch doppelten Methoxy- zu DHF-Austausch an verbliebenem Eduktmaterial der Vorstufe entstanden sein.

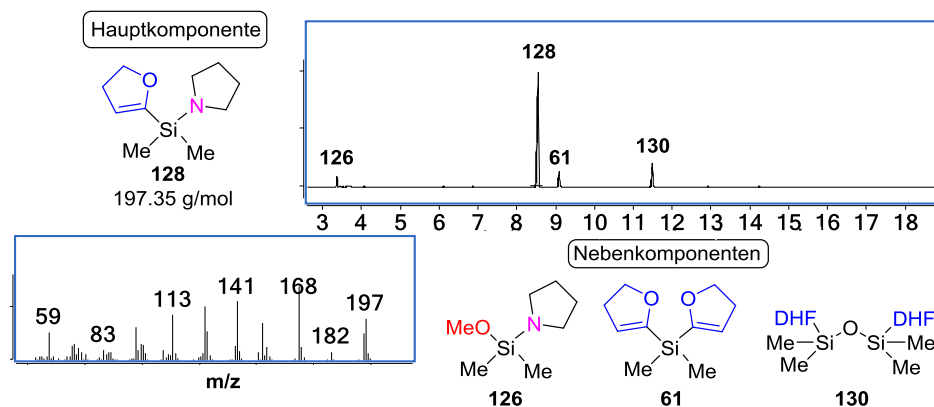
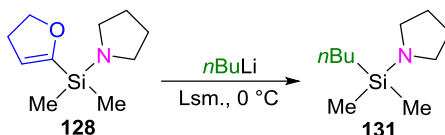


Abbildung 4.59: Gaschromatogramm des Rohprodukts aus der Herstellung des C,N-Silans **128**, sowie Massenspektrum der Hauptkomponente, welche als das gewünschte Produkt identifizierbar ist.

Es lässt sich festhalten, dass entsprechend der Prognose aus der quantenchemischen Rechnung, die Substitution der Methoxyfunktion am gemischt funktionalisierten N,O-Silan **126** durch Li-DHF gegenüber der Pyrrolidinsubstitution stark bevorzugt abläuft und diese Reaktion zur Synthese von C,N-Silanen nutzbar ist.

Im weiteren Verlauf sollen Si-stereogene C,N-Silane für Transformationsstudien des Dihydrofuranylrestes eingesetzt werden. Dafür sind Reaktionsbedingungen von Vorteil, welche eine chemoselektive Si-C- zu Si-C-Substitution erlauben. Zunächst wurde mit *n*BuLi als Kohlenstoffnucleophil die Lösungsmittelabhängigkeit der erhaltenen Produktgemische nach Reaktion mit C,N-Silan **128** untersucht.



Schema 4.64: Untersuchung der Chemoselektivität der Si-C- zu Si-C-Substitution gegenüber der Si-N-Transformation in Abhängigkeit des Lösungsmittels.

Es wurden THF, Et₂O und Pentan als Lösungsmittel verwendet. Die Gaschromatogramme der Reaktionslösungen nach Zugabe von je 1.0 Äquivalenten Lithiumalkyl bei 0 °C und einer Reaktionszeit von 1 h (Et₂O und Pentan), bzw. 3 h (THF) sind in Abbildung 4.60 dargestellt. In allen drei Lösungsmitteln läuft die Umsetzung nicht vollständig chemoselektiv ab. Die Identifizierung der Nebenprodukte über ihre Massenspektren zeigt jedoch, dass in Pentan und Et₂O der Anteil der konkurrierenden Si-N-Substitution höher ist als in THF. Dafür wird dort auch die Doppelsubstitution beobachtet. Da sich dieses Produkt in der Retentionszeit stärker von der Zielverbindung unterscheidet als **133**, sollte es über Destillation besser abtrennbar sein, sodass dessen Bildung eher in Kauf genommen wird und THF als geeignetes Lösungsmittel hervorhebt.

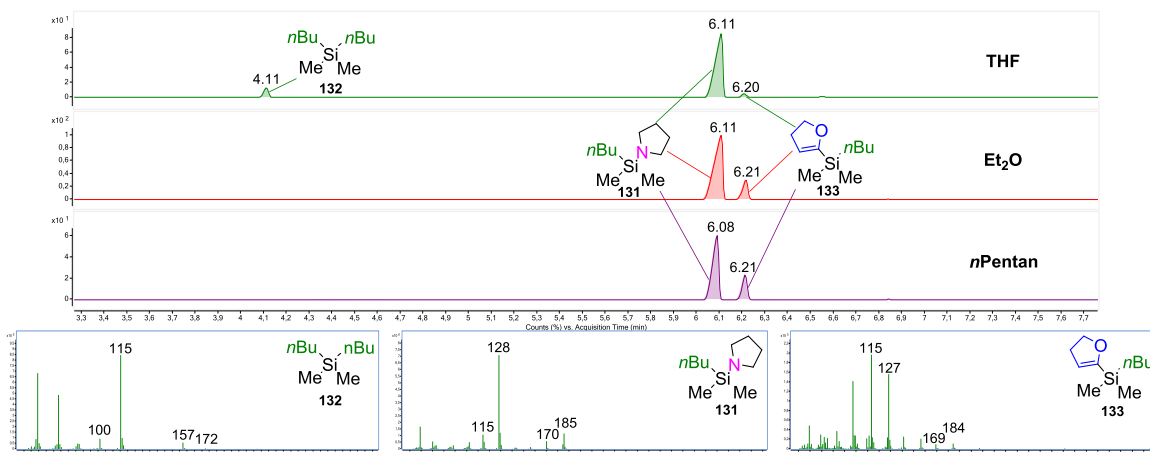
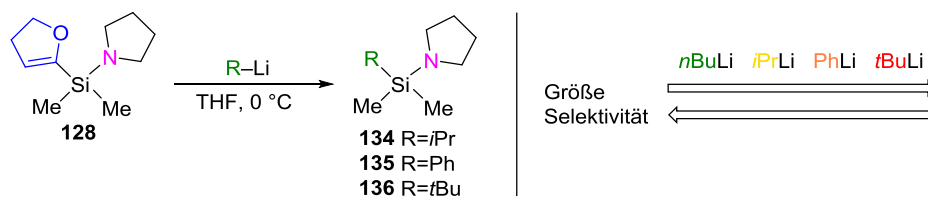


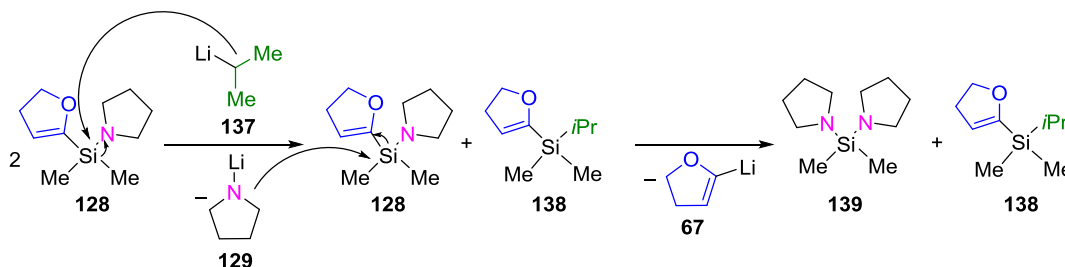
Abbildung 4.60: Gaschromatogramme der Reaktionslösungen zur Evaluierung des Lösemiteleinflusses auf die Chemoselektivität der Substitution mit *n*BuLi am C,N-funktionalisierten Silan **128**.

Letztlich sollten noch sterisch anspruchsvollere Lithiumalkyle in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber des C,N-Silans **128** betrachtet werden. Dazu wurden *i*PrLi, PhLi und *t*BuLi zur Vergleichbarkeit mit *n*BuLi ebenfalls bei 0 °C in THF als Nucleophile eingesetzt.



Schema 4.65: Untersuchung der Chemoselektivität der Si–C- zu Si–N-Substitution gegenüber der Si–N-Transformation in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des Lithiumalkyls.

Die Gaschromatogramme der Reaktionslösungen enthalten sehr viele Komponenten und werden daher nicht im Einzelnen aufgeführt. Generell wurde beobachtet, dass der Umsatz des Edukts gering war. Die Reaktion von *i*PrLi und PhLi zeigte die Bildung des gewünschten Produkts, sowie deutliche Anteile der Si–N- zu Si–C-Konkurrenzreaktion und der Doppelsubstitution. Eine unerwartete Beobachtung ist das Auftreten des Diaminosilans **139**, welches nur durch *in situ* Generierung einer aktiven Lithiumamidspezies **129** und der folgenden Substitution der DHF-Gruppe am Silan **128** gebildet werden kann (vgl. Schema 4.66).



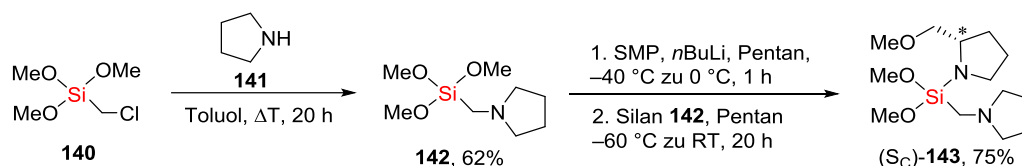
Schema 4.66: Erklärungsansatz zur Bildung des beobachteten Diaminosilans **139** durch *in situ* Generierung einer aktiven Lithiumamidspezies **129** und erneuter Substitution am N,C-funktionalisierten Silan **128**.

Die geringste Selektivität zeigte die Umsetzung von **128** mit *t*BuLi. Hier wurde das gewünschte Produkt **136** nicht detektiert. Lediglich das Ergebnis der Si–N-Konkurrenzsubstitution und das Diaminosilan **139** konnte als Ergebnis der Reaktion des Lithiumalkyls mit dem C,N-Silan identifiziert werden. Hinzu kommen noch Produkte aus der Reaktion von *t*BuLi mit dem Lösungsmittel, welche bei entsprechender Temperatur nicht zu vermeiden sind. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass *n*BuLi in THF eine geeignete Kombination zur chemoselektiven Umsetzung der Dihydrofuranylgruppe in Anwesenheit einer Si–N-Bindung ist.

- Quantenchemische Berechnungen an anionischen pentavalenten Intermediaten, welche sowohl die Methoxy-, also auch die Pyrrolidin- und die DHF-Gruppe enthalten, zeigen dass sich die Anordnung der Gruppen energetisch kaum unterscheidet und diese in einem Gleichgewicht liegen müssten.
- Die Barrieren der entsprechenden axialen Austritte der Methoxy- und der DHF-Gruppe liegen energetisch im selben Bereich, während die Abspaltung der Aminofunktion ca. 40 kJ/mol höher liegt.
- Die chemoselektive Si–OMe- zu Si–DHF-Substitution in Anwesenheit einer Si–N-Funktion ist theoretisch plausibel und experimentell belegt.
- Die Kombination aus *n*BuLi als Kohlenstoffnucleophil im Lösungsmittel THF erscheint für die weiterführende gezielte Si–C- zu Si–C-Transformation am C,N-funktionalisierten Silan am sinnvollsten.

4.4.2 Aufbau von (silicium-)stereogenen C,N-Silanen über Methoxysilane

Aufbauend auf den theoretischen und experimentellen Vorstudien zur Reaktion an polyfunktionalisierten Silanen, sollen nun die von J. O. BAUER etablierten N,O-Silane, welche mit SMP ein chirales Rückgrat enthalten, als Startpunkt zur Herstellung von stereogenen Dihydrofuranylsilanen bieten. Im Vorfeld wurde daher über die bekannte Reaktionsabfolge das Dimethoxysilan (S_C)-**143** zur Verfügung gestellt.



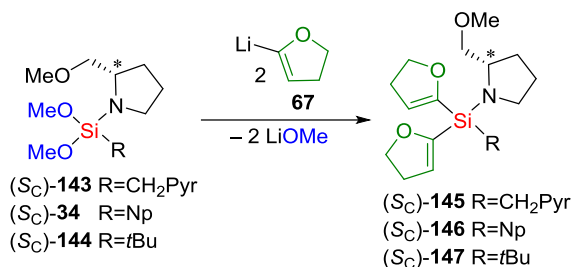
Schema 4.67: Zweistufige Synthese des Si-prostereogenen Silans (S_C)-**143** nach der Vorgehensweise von J. O. BAUER.

Ausgehend von Trimethoxychloromethylsilan (**140**) wird über nucleophile Substitution des Chloratoms die Aminofunktion eingeführt, welche für die Enantiomerenanalytik an einem rein Si-stereogenen System von Vorteil wäre. Der anschließende Austausch einer Methoxygruppe mit der lithiierten SMP-Spezies liefert das siliciumprostereogene Dimethoxysilan (S_C)-**143** mit einer Ausbeute von 47% über zwei Stufen. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation lag das

hydrolyseempfindliche N,O-Silan (S_C)-**143** in spektroskopischer Reinheit vor und wurde in verschiedenen Folgesynthesen verwendet.

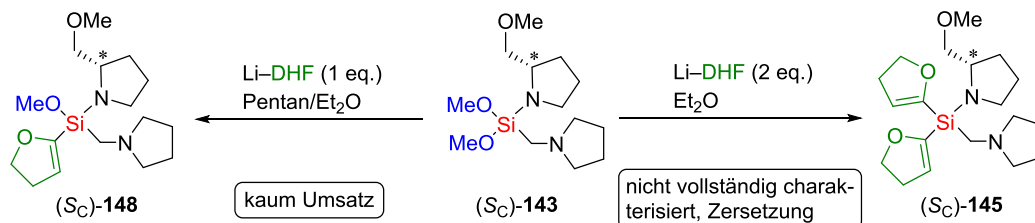
4.4.2.1 Syntheseversuche zum Aufbau Si-prostereogener C,C,N-Silane aus der Methoxyvorstufe

Die nächsten Seiten beschäftigen sich mit den Syntheseversuchen zum Aufbau von C,C,N-funktionalisierten Silanen ausgehend von den Dimethoxysilanen über nucleophile Substitution durch lithiiertes Dihydrofuran.



Schema 4.68: Allgemeines Syntheschema der im Folgenden konkret vorgestellten Reaktionen.

Zunächst sollte am Silan (S_C)-**143** unter Beibehalt des SMP-Substituenten der Austausch beider Methoxygruppen zum Si-prostereogenen Silan (S_C)-**145** getätigt werden. Außerdem wurde zusätzlich der Versuch unternommen, nur eine der diastereotopen Methoxygruppen im Sinne der substratinduzierten asymmetrischen Synthese von J. O. BAUER zu ersetzen.



Schema 4.69: Umsetzung des prostereogenen Dimethoxysilans (S_C)-**143** mit 1 bzw. 2 Äquivalenten Li-DHF.

Die Umsetzung von (S_C)-**143** mit einem Äquivalent Lithiumdihydrofuran (frisch hergestellte Lösung in THF) wurde sowohl in Pentan, als auch in Et₂O ausgeführt. Im unpolaren Lösungsmittel Pentan wurde keine Umsetzung verzeichnet. In Et₂O als koordinierendem Reaktionsmedium konnte nach kurzer Reaktionszeit eine geringe Menge des gewünschten C,N,O-funktionalisierten Silans (S_C)-**148** über GC/MS detektiert werden, war jedoch zu späterem Zeitpunkt nicht mehr vorhanden, was für die im Vorherigen schon vermutete Instabilität der DHF-Methoxykombination spricht. Nach der Verwendung der doppelten Menge der lithiierten Dihydrofuranylspezies fand laut GC/MS der vollständige Umsatz des Dimethoxysilans zum Zielmolekül (S_C)-**145** statt. Nach Aufarbeitung und Isolierung eines Öls über Kugelrohrdestillation deutete das NMR-Spektrum bereits auf das Vorliegen weiterer DHF-haltiger Substanzen hin. Nach Lagerung unter Argonatmosphäre bei -30 °C über zehn Tage wurde

das kondensierte Disiloxan **149** nach hydrolytischer Spaltung der Si–N-Bindung zum Silanol in kristalliner Form vorgefunden und über Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.

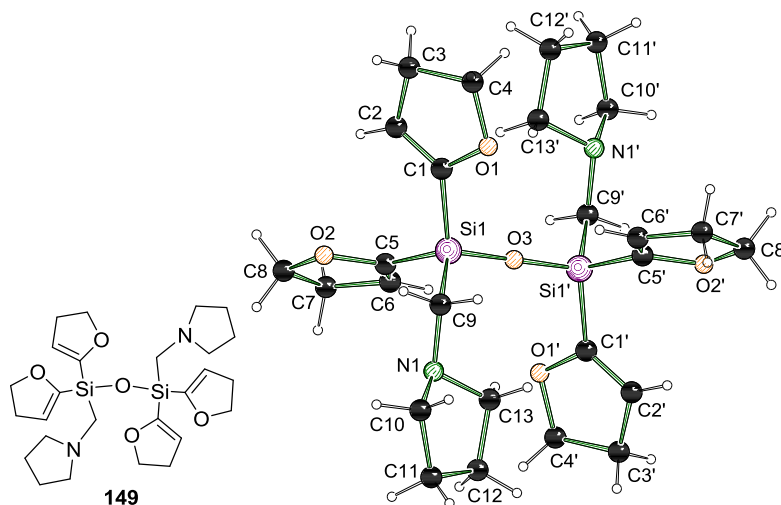


Abbildung 4.61: Molekülstruktur von **149** im Kristall. Es befindet sich nur eine Molekülhälfte in der asymmetrischen Einheit, die verwendete Symmetrieoperation zur Erzeugung des ganzen Moleküls lautet $1-x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O3 1.6197(5), Si1–C1 1.8628(16), Si1–C5 1.8548(16), Si1–C9 1.8695(18), C5–C6 1.324(2), C7–C8 1.526(2), C1–C2 1.330(2), C3–C4 1.521(3), O3–Si1–C1 110.34(6), C1–Si1–C9 107.11(8), C5–Si1–C1 108.54(7), Si1–O3–Si1' 180.000(9).

Das Disiloxan **149** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form farbloser Plättchen. Es befindet sich nur eine Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit, welche über ein Inversionszentrum in der Atomlage von O3 zur Abbildung der zweiten Hälfte führt. Die Geometrie um die Siliciumzentren entspricht einer gängigen Tetraederform, ebenso liegen die Si–C- und die Si–O-Bindungslängen in dafür typischen Bereichen. Die Lage der Doppelbindungen innerhalb der Dihydrofuranylsubstituenten wird über die C–C-Bindungslängen deutlich, welche für C1–C2 [1.330(2) Å] und C5–C6 [1.324(2) Å] dem Wert für Doppelbindungen, und für C7–C8 [1.526(2) Å] und C3–C4 [1.521(3) Å] für Einfachbindungen entsprechen. Eher unüblich ist der C1–O3–C1' Bindungswinkel mit 180.000(9)°, welcher einer ideal linearen Anordnung entspricht, was einen sehr hohen ionischen Bindungsanteil indizieren würde. Hier wird jedoch vermutet, dass die extreme Winkelaufweitung den Symmetriezwecken dient und nicht auf elektronischen Gründen basiert.

In einem analogen Syntheseversuch von (S_C)-**145** wurde während der Destillation eine niedriger siedende Fraktion isoliert. Hier konnten aus Lösung in Pentan ebenfalls messbare Einkristalle bei -30 °C präpariert werden. Das Tri-DHF-Silan **150** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form farbloser Blöcke. Es handelt sich um ein Tetraorganosilan ohne Auffälligkeiten in Bindungslängen oder -winkeln. Im Vergleich zu der Molekülstruktur von **62** im Kristall (vgl. Kapitel 4.1.7.1), welche ebenfalls drei Dihydrofuranylgruppen enthielt, fällt auf, dass die relative Anordnung dieser zueinander hier anders ist. Eine der DHF-Gruppen bricht aus der propellerartigen Ausrichtung aus und zeigt mit dem Sauerstoffatom auf die Unterseite des Moleküls (vgl. O2-enthaltende DHF-Gruppe

Abbildung 4.62). Dies kann mit der Anwesenheit des Aminohenkels erklärt werden, dessen elektronenreiches Stickstoffatom anderenfalls dem Sauerstoffatom sehr nahe käme.

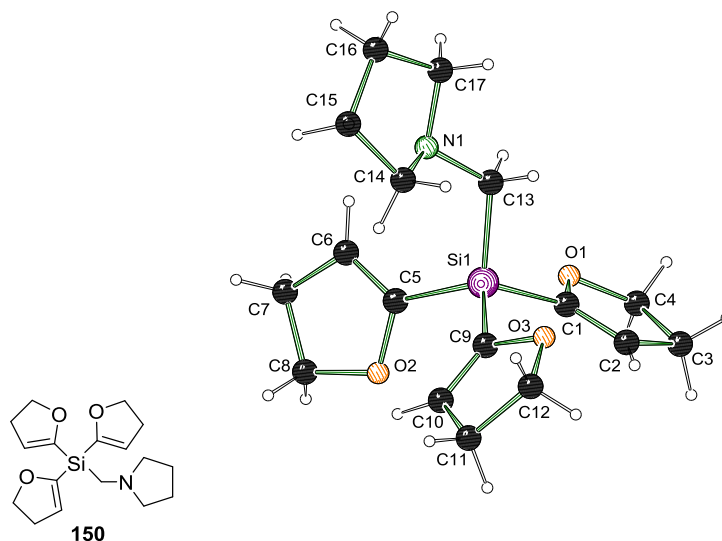
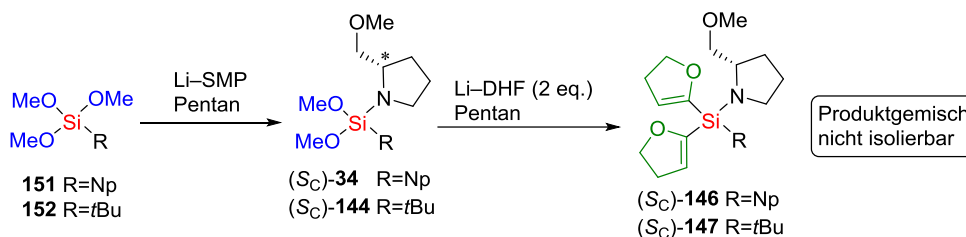


Abbildung 4.62: Molekülstruktur von **150** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8682(12), Si1–C5 1.8641(12), Si1–C9 1.8717(13), Si1–C13 1.8799(13), C1–C2 1.3313(17), C5–C6 1.3269(18), C9–C10 1.3281(18).

Das eigentlich interessante an dieser Struktur ist jedoch, dass sie in signifikanten Mengen gebildet wird, was aus den Rechnungen und Experimenten der Vorstudien weniger zu erwarten war. Die Isolierung des Tri-DHF-Silans **150** deutet auf eine ernstzunehmende Labilität der Si–N-Bindung gegenüber der Li-DHF Spezies (unter den hier verwendeten Synthesebedingungen) hin. Durch die vielen koordinativen Gruppen innerhalb von Silan (S_C)-**143** wäre denkbar, dass ein Lithiumalkyl bei tiefen Temperaturen von diesen chelatartig gebunden wird, was anhand eines ähnliche Systems bereits beobachtet wurde.^[93] Ausgehend von solch einer Position ist es dem carbanionischen Zentrum des Lithiumalkyls nicht möglich nucleophil am Silicium anzugreifen. Ein Aufbrechen dieser Koordination bei höherer Reaktionstemperatur und daher unselektiver Substitution könnte diese Beobachtung erklären.

Daher erschien eine Variation des prostereogenen Dimethoxysilans als sinnvoll, welche auf den zusätzlich koordinierenden Aminosubstituenten verzichtet. Ausgehend von den Trimethoxysilanen **151** und **152** wurde zunächst entsprechend der Vorschriften von J. O. BAUER über Lithiumamidbildung des SMPs, gefolgt von der Substitution einer Methoxygruppe, das jeweilige Si-prostereogene N,O-Silan (S_C)-**34** und (S_C)-**144** hergestellt.



Schema 4.70: Reaktionsabfolge zur Herstellung der Si-prostereogenen Silane (Sc)-34 und (Sc)-144 nach BAUER, sowie deren Umsetzung zu den gewünschten C,C,N-Silanen (Sc)-146 und (Sc)-147.

Anschließend wurden die Silane (Sc)-34 und (Sc)-144 mit je zwei Äquivalenten Li-DHF versetzt, wobei die Naphthylverbindung (Sc)-34 in Pentan, und das *tert*Butylsilan (Sc)-144 in Et₂O vorgelegt wurde. In beiden Fällen wurde ein Produktgemisch erhalten, welches über GC/MS untersucht wurde. Die Dimethoxysilane waren nur noch in geringen Mengen zu erkennen. Die C,C,N-Silane (Sc)-146 und (Sc)-147 (bestimmt über die Massenspektren) konnten in signifikanten Mengen detektiert werden. Die Zuordnung des Signals zur Verbindung wird anhand von *tert*Butylsilan (Sc)-147 erläutert.

Bei der Identifizierung der gewünschten Produkte trat das Problem zum Vorschein, dass von SMP-haltigen Silanen nur selten Molekülionen im Massenspektrum auftreten, und das auf den ersten Blick massenhöchste Fragment (–C₂H₅O) in seinem m/z Wert (292) dem Molekülion des Nebenprodukts 153 entspricht (Abbildung 4.63). Dennoch lassen sich die Verbindungen unterscheiden. Zum einen zeigen die Si–N-Silane eine höhere Retentionszeit, und zum anderen enthält ihr Massenspektrum zusätzlich das (–C₂H₄O) Fragment, dessen relative Intensität zu hoch für eine Verwechslung mit dem potentiellen Isotopenpeak ist.

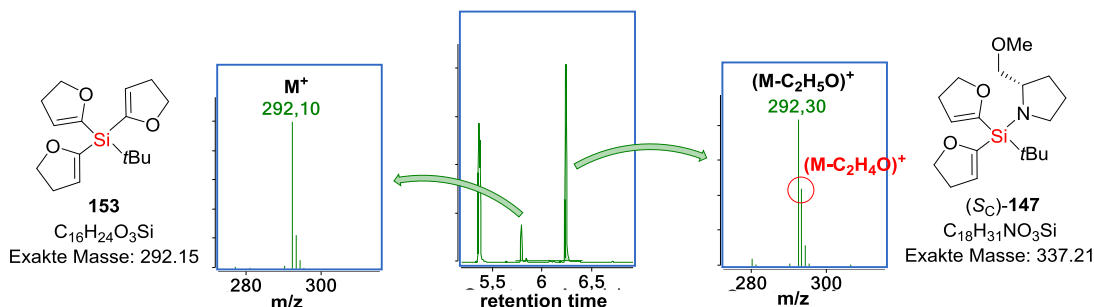


Abbildung 4.63: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm des Produktgemisches aus der Synthese von (Sc)-147 (Mitte); Ausschnitt aus dem Massenspektrum zur Retentionszeit der Verbindung 153, welcher deren Molekülion zeigt (links), sowie Ausschnitt aus dem Massenspektrum zur Retentionszeit von (Sc)-147 (rechts), der die beiden massenhöchsten nicht-isotopen Fragmente der Verbindung zeigt, worüber sie von 153 unterschieden werden kann.

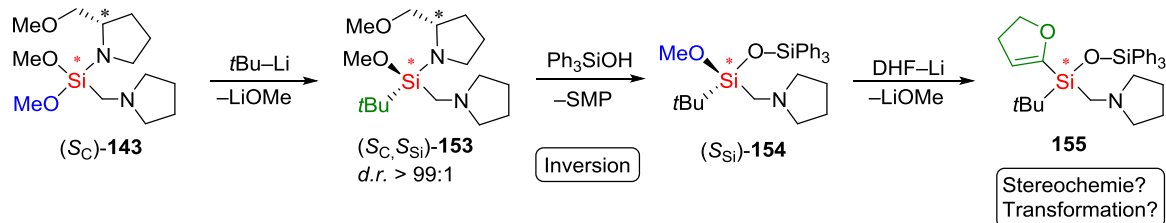
Weitere Nebenprodukte konnten nicht eindeutig bestimmt werden. Die destillative Trennung der Produktgemische gelang aufgrund der hohen Siedepunkte und der vielen anderen Komponenten, ebenso wie eine Kristallisation, nicht. Die gewählten Reaktionsbedingungen führen somit teilweise zur Bildung der Zielverbindungen, jedoch nicht in selektiver Weise, was eine Isolierung der Reinsubstanzen verwehrt.

- Die selektive Monosubstitution nur einer Methoxygruppe durch Li-DHF zu C,N,O-funktionalisierten Silanen stellt auch hier ein Problem dar.

- Die Synthese des C,C,N-Silans (S_C)-**145** mit zusätzlicher Aminofunktion gelingt, ist jedoch scheinbar sehr instabil.
- Das Kondensationsprodukt **149** nach Si–N-Hydrolyse, sowie das Tri-DHF-Silan **150** als Konkurrenzprodukt durch zusätzliche Si–N- zu Si–C-Substitution werden als Festkörperstrukturen erhalten.
- Die Herstellung von C,C,N-Silanen ohne zusätzliche Aminofunktion verläuft nicht chemoselektiv. Die Substanzen lassen sich über Gaschromatographie observieren, jedoch nicht isolieren.
- Der Syntheseweg über die Dimethoxyaminosilane erscheint nicht geeignet um Si-prostereogene C,C,N-funktionalisierte Siliciumverbindungen zu generieren.

4.4.2.2 Syntheseveruche zum Aufbau Si-stereogener Si–C-Silane über Si–O-Substitution nach Si–N-Hydrolyse

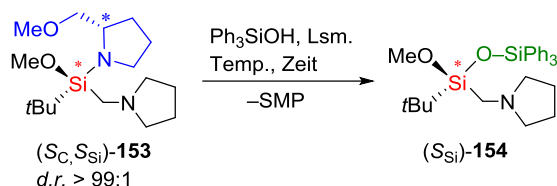
Der zweite synthetische Arbeitsblock sollte zum Aufbau rein Si-stereogener Methoxysilane dienen, welche eine Aminofunktion zur Erleichterung der Enantiomerenanalytik beinhalten. Die dafür notwendigen Syntheseschritte der Desymmetrisierung am Si-prostereogenen Dimethoxysilan (S_{Si})-**143** und der Alkohol- bzw. Silanolyse der Si–N-Bindung wurden von J. O. BAUER erarbeitet und sollen hier in analoger Weise durchgeführt werden. Ausgehend von Methoxysilan (S_{Si})-**154** sollte der Zugang zum Si-stereogenen Dihydrofuranylsilan **155** möglich sein, da hier die Problematik der Konkurrenzreaktion, welche zuvor durch zusätzliche Methoxy- oder Si–N-Funktionalitäten auftrat, umgangen wird. Mittels dieser Transformation könnten zum einen Informationen über die Stereochemie der Methoxysubstitution mit Lithiumalkylen ohne den koordinativen Einfluss eines chiralen Rückgrats erhalten werden und zum anderen entsprechende Transformationsstudien am Si–C-aktivierten Silan ermöglicht werden.



Schema 4.71: Geplante Synthesesequenz zum Aufbau des rein Si-stereogenen Methoxysilans (S_{Si})-**154** und des daraus zugänglichen Dihydrofuranylsilans **155**, inklusive einer funktionalisierten Seitenkette zur Erleichterung der Enantiomerenanalytik.

Die Desymmetrisierung von (S_C)-**143** mit *tert*Butyllithium liefert (S_C, S_{Si})-**153** in diastereomerenreiner Form, wie J. O. BAUER zeigen konnte. Daher wurde dieses System genutzt, um in

die Si–N-Transformationsversuche einzufließen. Als erstes wurden die bewährten Bedingungen zur Silanolyse mit Triphenylsilanol verwendet, welche die Si–N-Bindung unter Ausbildung eines in der Regel sehr stabilen Disiloxans bricht.



Schema 4.72: Silanolyse der Si–N-Bindung in $(S_C, S_{Si})\text{-153}$ unter Bildung des Disiloxans $(S_{Si})\text{-154}$. Die verwendeten Synthesevarianten waren einerseits Toluol, Reflux, 4 h, andererseits Et₂O, RT, 4 d.

Es wurden zwei Reaktionsansätze mit unterschiedlichen Bedingungen getätigt. Die erste Variante bestand im Erhitzen der Reaktanden in Toluol über vier Stunden, welche erfolgreich verlief. Hier wurde nach säulenchromatographischer Reinigung eine Ausbeute von lediglich 53% erzielt. Außerdem erwies sich die Abtrennung des überschüssigen Triphenylsilanols als problematisch, sodass es als Verunreinigung in den Produktspektren zu beobachten war. Als zweite Synthesevariante wurden die Komponenten in Diethylether bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von vier Tagen zur Reaktion gebracht. Bereits nach einem Tag wurde das Ausfallen eines weißen Feststoffes beobachtet, was sich über den Reaktionsverlauf hinweg noch vermehrte. Die Reaktionskontrolle per GC/MS ließ auch nach vier Tagen noch deutliche Anteile der Edukte erkennen. Eine Isolierung und Quantifizierung des gewünschten Disiloxans war weder über Säulenchromatographie möglich, noch über Kristallisation. Offenbar überwog hier die Konkurrenzreaktion, welche in Form des weißen Feststoffes optisch zu beobachten war. Es konnte eine Untersuchung der Substanz über Einkristallröntgenstrukturanalyse getätigt werden.

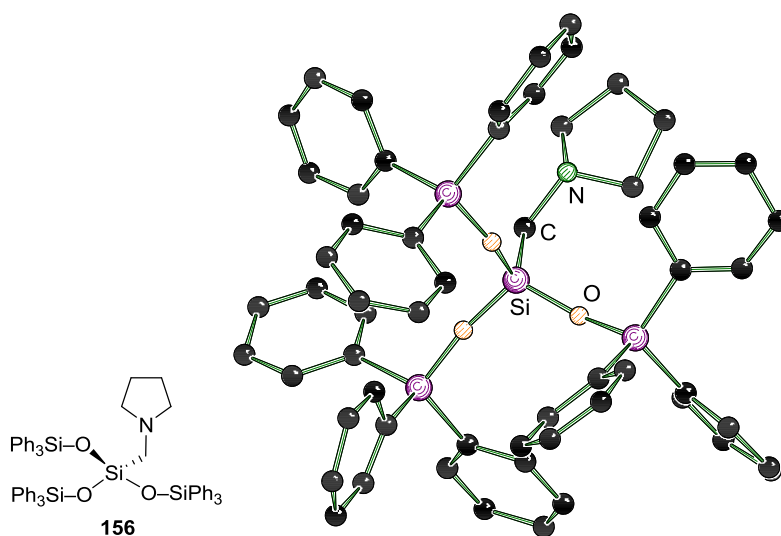
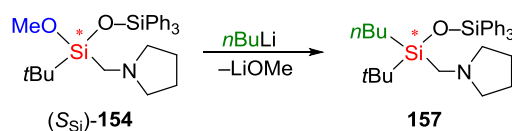


Abbildung 4.64: Molekülstruktur von **156** im Kristall. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Dargestellt ist nur eines der zwei Moleküle in der Elementarzelle. Es lagen viele Fehlordnungen vor, die nicht aufgelöst werden konnten, und eine hohe Restelektronendichte, sodass hier keine Diskussion von Bindungslängen und –winkeln sinnvoll ist.

Die Verbindung **156** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$ in Form farbloser Plättchen. Die Zellbestimmung und das Lösen der Struktur verlaufen problemlos. Allerdings gestaltet sich das Verfeinern als problematisch, da sehr viele Fehlordnungen in den zahlreichen Phenylringen vorliegen, welche sich keinen definierten Lagen zuordnen lassen. Zudem ist eine hohe Restelektronendichte vorhanden, welche nicht chemisch sinnvoll verfeinert werden kann. Daher werden hier lediglich Atomkonnectivitäten diskutiert. Zur Erhöhung der Übersicht ist hier nur eins von zwei in der Elementarzelle befindlichen Molekülen dargestellt, und es wird auf die Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Molekülstruktur zeigt ein zentrales Siliciumatom, welches über drei gleiche Disiloxanbindungen an Triphenylsilyl-einheiten geknüpft ist. Den vierten Bindungspartner stellt der Pyrrolidinomethylhenkel dar, welcher bereits im Edukt (S_C, S_{Si})-**153** vorhanden war. Die dreifache Kondensation von Triphenylsilanol an das zentrale Silicium war aus verschiedenen Gründen nicht zu erwarten: Einerseits entspricht es nicht der Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen. Weiterhin wird die Kombination vieler sterisch sehr anspruchsvoller Gruppen als eher unüblich eingestuft. Letztlich überrascht auch, dass hier nicht nur die labile Si–N-Bindung ersetzt wird, sondern auch die stabilere Methoxyfunktion und sogar der *tert*Butylsubstituent zugunsten von Disiloxanbindungen aus dem Molekül verdrängt wurde. Im Einzelnen ist die erhöhte Hydrolyselabilität von aminomethylfunktionalisierten Methoxysilanen,^[72,94] ebenso wie die Spaltung von Si–C-Bindungen in Anwesenheit eines Aminohenkels^[95] bekannt. Allerdings besteht die Triebkraft dort in der Ausbildung zwitterionischer Spezies. Anderenfalls können saure oder basische Bedingungen diese Reaktionsart unterstützen. Unter den hier verwendeten Konditionen waren diese Reaktionstypen jedoch nicht zu erwarten.

Die Substitution der verbliebenen Methoxyfunktion in Silan (S_{Si})-**154** sollte zunächst mit *n*BuLi als nucleophiles Lithiumalkyl mit geringem sterischen Anspruch getestet werden. Dazu wurde das Disiloxan (S_{Si})-**154** in Diethylether bei tiefer Temperatur mit *n*BuLi versetzt und das Produktgemisch nach 20 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur mittels GC/MS untersucht.



Schema 4.73: Nucleophile Substitution der verbliebenen Methoxyfunktion in (S_{Si})-**154** durch *n*BuLi.

Durch die Umsetzung mit *n*BuLi wurden im Gaschromatogramm der Reaktionslösung mehrere Komponenten vorgefunden, welche nicht im Detail identifiziert und hier besprochen werden. Allerdings sei zu erwähnen, dass neben dem gewünschten Produkt **157** auch noch signifikante Mengen der Ausgangsverbindung (S_{Si})-**154** in Erscheinung treten.

Ergebnisse und Diskussion

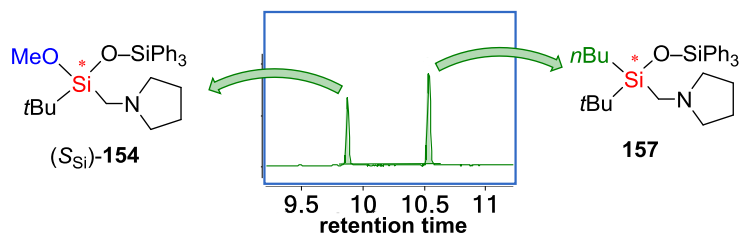
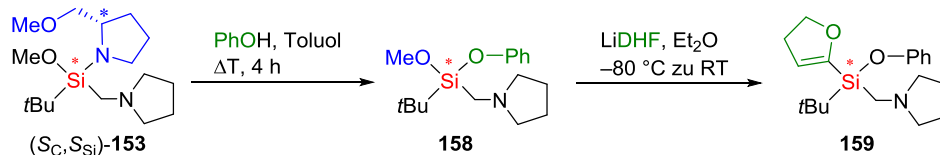


Abbildung 4.65: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm der Reaktionslösung von Methoxysilan $(S_{Si})\text{-154}$ mit $n\text{BuLi}$.

Somit kann festgehalten werden, dass die Methoxysubstitution an $(S_{Si})\text{-154}$ prinzipiell möglich ist, jedoch nicht chemoselektiv und unvollständig verläuft. Es ist denkbar, dass die sterische Überfrachtung am Siliciumzentrum einen Angriff des Lithiumalkyls bei tiefen Temperaturen erschwert. Bei höherer Temperatur kommt es dann allerdings auch zu ungewünschten Nebenreaktionen.

Die Verwendung von Phenol als ein sterisch weniger anspruchsvoller Alkohol auf der Stufe der Si-N-Transformation, sollte zur besseren Zugänglichkeit des Siliciumzentrums im weiteren Syntheseverlauf für nucleophile Angriffe von Lithiumalkylen dienen. Die Synthese von Phenoxysilan **158** gelang über Erhitzen von Phenol und $(S_C, S_{Si})\text{-153}$ in Toluol für vier Stunden. Nach destillativer Reinigung stand **158** bereit für den Umsatz mit Li-DHF.



Schema 4.74: Entfernung des chiralen Rückgrats aus $(S_C, S_{Si})\text{-153}$ durch Alkoholyse der Si-N-Bindung mit Phenol und Folgereaktion von Li-DHF mit dem Silan **158**.

Nach frischer Präparation der lithiierten DHF-Spezies wurde diese in der Kälte zu Silan **158** in Et_2O gegeben. Die Untersuchung über GC/MS nach 20 Stunden Reaktionszeit lässt die Bildung von zwei Hauptkomponenten erkennen, welche jedoch beide in ihrem Massenspektrum nicht dem Zielsilan **159** zuzuordnen sind.

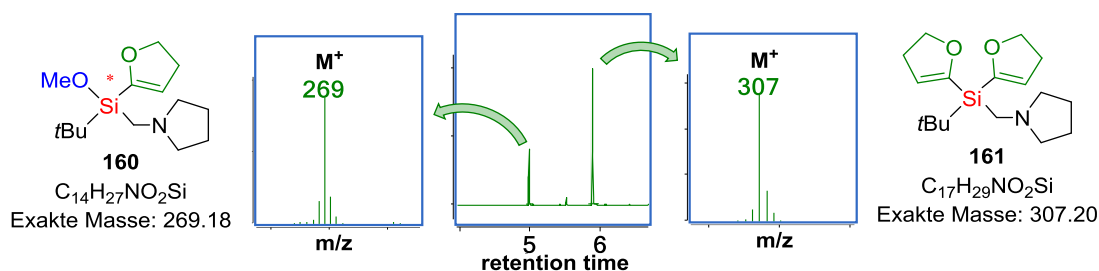


Abbildung 4.66: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm der Umsetzung von **158** mit Li-DHF. Die massenhöchsten Signale der beiden Hauptkomponenten, sowie die dazu passenden Moleküle sind ebenfalls aufgeführt.

Die Fragmente der Zerfallsspektren deuten stark darauf hin, dass die Doppelsubstitution beider Si-O-Bindungen (**161**) vorzugsweise stattfindet. Außerdem wurde bei dem monosubstituierten Produkt **160** die Phenoxy- statt der Methoxy-Gruppe ersetzt. Dies deutet darauf hin,

dass auch mit anderen Alkoxysilanen (in abgestufter Reaktivität) die Monosubstitution durch Li-DHF problematisch ist. Weiterhin kann hieraus entnommen werden, dass die Phenoxygruppe gegebenenfalls eine bessere Abgangsgruppe für Transformationen mit Lithiumalkylen darstellt. Letztlich gilt jedoch auch, dass sich die hier verwendeten Systeme nicht eignen, um Si–O- und Si–C-Funktionen bezüglich ihrer Stereochemie während der Substitution mit Kohlenstoffnucleophilen zu untersuchen.

- Die Silanalyse des diastereomerenreinen N,O-Silans (S_C, S_{Si})-**153** liefert das rein siliciumstereogene Methoxydisiloxan (S_{Si})-**154** in moderater Ausbeute.
- Unter milderen Synthesebedingungen wird eine eher ungewöhnliche Reaktivität unter Spaltung sowohl von Si–N-, als auch Si–O- und der Si–C-Bindung zugunsten jeweils einer Disiloxanbindung beobachtet.
- Die Substitution der verbliebenen Methoxygruppe mit *n*BuLi ist weder vollständig noch chemoselektiv.
- Die Alkoholyse von (S_C, S_{Si})-**153** mit Phenol verringert die sterische Überfrachtung des Siliciumzentrums.
- Die Reaktion von Silan **158** mit Li-DHF ergibt ein Gemisch aus Einfach- und Zweifachsubstitution, bei der die Transformation der Phenoxy- gegenüber der Methoxygruppe extrem bevorzugt wird, da letztere gar nicht beobachtet wird.

Hier wird deutlich, wie hoch die synthetischen Anforderungen an Systeme für solche Studien sind: Es bedarf einer guten Methode zur Generierung möglichst hoher Isomerenüberschüsse während der Desymmetrisierung am Siliciumzentrum. Diese muss mit funktionellen Gruppen möglich sein, welche sich in ihrer Reaktivität genug unterscheiden um die gewünschte Folgechemie zu betreiben. Außerdem ist eine funktionelle Gruppe zur Enantiomerenanalytik von großem Vorteil, ebenso wie eine geeignete Stabilität der Verbindungen zur chromatographischen Reinigung oder eine geringe Molmasse, welche eine saubere Destillation erlaubt. Mit den bisher in diesem Kapitel vorgestellten Methoxysilanen wurden einige dieser limitierenden Faktoren sehr deutlich, und konnten durch keine Kombination von Substituenten gänzlich überwunden werden und zur Beantwortung der Fragestellungen führen. Da die meisten Komplikationen während der Einführung der DHF-Gruppe über ihre lithiierte Spezies entstanden, sollte in Betracht gezogen werden diesen Schritt zu vermeiden, indem die Dihydrofuranylgruppe als erste Funktion am Silicium angebracht wird. Diese alternative Syntheseroute wird im nachfolgenden Kapitel besprochen.

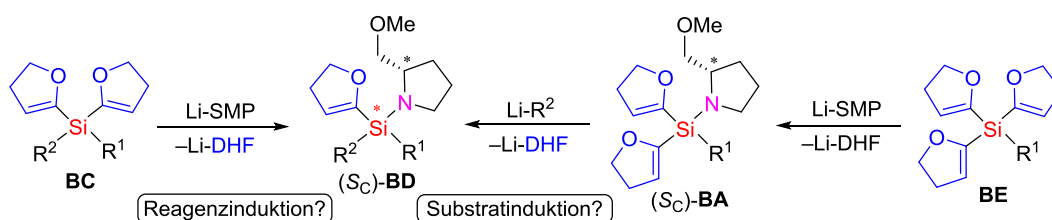
Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.17: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **149**, **150** und **156**.

Verbindung	149	150	156
Empirische Formel	C ₂₆ H ₄₀ N ₂ O ₅ Si ₂	C ₁₇ H ₂₅ NO ₃ Si	C ₁₁₈ H ₁₀₉ N ₂ O ₆ Si ₈
Formelmass [g·mol ⁻¹]	516.78	319.47	1875.79
Temperatur [K]	99.99	100	100
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	8.128(2)	17.3477(7)	11.7892(4)
<i>b</i> [Å]	9.2111(18)	9.4961(3)	20.1194(7)
<i>c</i> [Å]	9.433(2)	10.5697(3)	23.1373(8)
α [°]	79.805(9)	90	102.103(2)
β [°]	74.353(9)	107.5230(10)	103.274(2)
γ [°]	78.691(9)	90	102.640(2)
Zellvolumen [Å ³]	661.0(3)	1660.41(10)	5012.9(3)
Formeleinheit pro Zelle	1	4	2
Berechnete Dichte ρ g/cm ³	1.298	1.278	1.243
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.173	1.349	1.461
<i>F</i> (000)	278	688	1982
Kristallgröße [mm ³]	0.237 × 0.123 × 0.09	0.16 × 0.114 × 0.04	0.152 × 0.128 × 0.124
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54178)	CuK α (λ = 1.54178)
Messbereich 2 θ [°]	4.524 bis 60.53	5.342 bis 145.032	4.08 bis 161.246
	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Index-Breite	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Gemessene Reflexe	23378	40889	50369
Unabhängige Reflexe	3914 [R _{int} = 0.0365, R _{sigma} = 0.0271]	3300 [R _{int} = 0.0431, R _{sigma} = 0.0191]	20804 [R _{int} = 0.0655, R _{sigma} = 0.0787]
Daten/Restraints/Parameter	3914/0/160	3300/0/199	20804/0/1087
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.024	1.024	2.069
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0509, wR ₂ = 0.1334	R ₁ = 0.0330, wR ₂ = 0.0838	R ₁ = 0.1994, wR ₂ = 0.5214
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0602, wR ₂ = 0.1408	R ₁ = 0.0346, wR ₂ = 0.0852	R ₁ = 0.2417, wR ₂ = 0.5533
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.40/-0.33	0.47/-0.20	5.96/-1.20

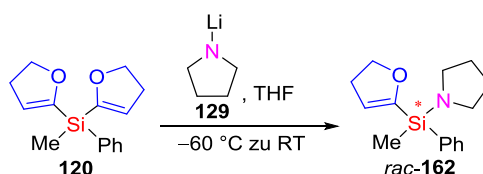
4.4.3 Direktsynthese von C,N-Silanen aus höherwertigen DHF-Silanen

Der Zugang zu (siliciumstereogenen) C,N-funktionalisierten Silanen, welche das chirale SMP-Rückgrat enthalten, gestaltet sich über die Syntheseroute der Methoxysilane in Anlehnung an J. O. BAUER als schwierig. Die Veränderung der Synthesestrategie zu einer Direktmethode unter Vermeidung von Methoxysilanen würde die Komplexität der Funktionalisierungen verringern und könnte somit die Selektivität der Reaktionen steigern. Dies bedeutet, dass mehrwertige Dihydrofuranylsilane direkt als Elektrophile genutzt werden sollen, in die das chirale Si–N-Rückgrat eingeführt wird.



Schema 4.75: Direktsynthese von C,N-funktionalisierten (pro)stereogenen Silanen durch selektive sukzessive Substitution von Dihydrofuranylgruppen durch die Lithiumamidspezies von SMP.

Die theoretischen Studien aus Kapitel 4.1.6 deuteten darauf hin, dass eine sukzessive Substitution von Dihydrofuranylsilanen mit Lithiumalkylen möglich sein sollte. Nun ist zu überprüfen, ob dies im Experiment auch auf Lithiumamide zutrifft. Dazu wurde das prochirale DHF-Silan **120**, welches zuvor aus dem entsprechenden Dichlorsilan synthetisiert wurde (vgl. Kapitel 4.3.4), mit lithiiertem Pyrrolidin **129** zur Reaktion gebracht.



Schema 4.76: Selektive Monosubstitution an Di-DHF-Silan **120** durch ein Lithiumamid **129**.

Die Untersuchung der Reaktionslösung mittels GC/MS zeigt, dass nach nur 2.5 Stunden Reaktionszeit ein nahezu vollständiger Umsatz des C,C-Silans **120** zum monosubstituierten C,N-Silan *rac*-**162** stattfindet.

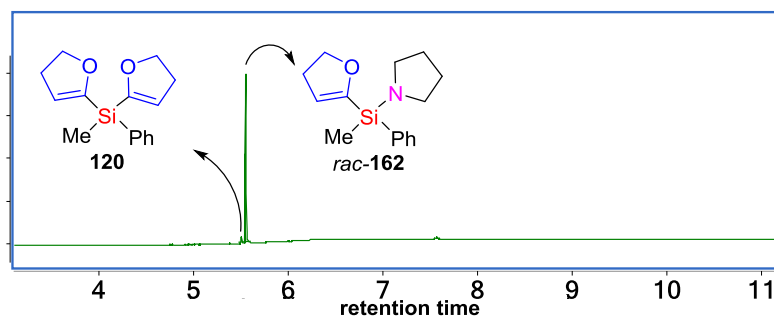
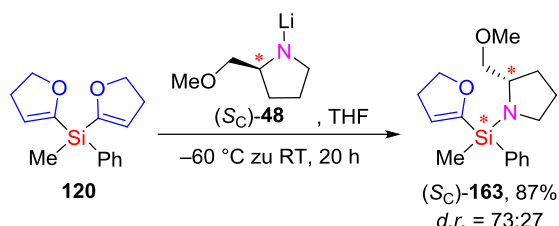


Abbildung 4.67: Gaschromatogramm der Reaktion von Di-DHF-Silan **120** mit lithiiertem Pyrrolidin unter selektiver Monosubstitution hin zum C,N-Silan *rac*-**162**.

Aufgrund der geringen Massenunterschiede der beiden Komponenten war eine Abtrennung der Eduktreste über Destillation nicht möglich, sodass in den NMR-Spektren von *rac*-**162** auch schwache Signale von **120** zu erkennen sind. Dennoch zeigt die Testreaktion deutlich, dass der Weg einer Direktsynthese von stereogenen C,N-funktionalisierten Silanen über den Si–C- zu Si–N-Austausch unter hoher Chemoselektivität möglich sein sollte.

Im Anschluss wurde die racemische Reaktionsführung ausgeweitet, indem SMP als chirales Lithiumamid mit Stereoinduktion zur Desymmetrisierung des DHF-Silans **120** eingesetzt wurde.



Schema 4.77: Reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von C,N-Silan (*Sc*)-**163** durch Desymmetrisierung von Di-DHF-Silan **120** mit Li-SMP (*Sc*)-**48**. Die Quantifizierung der Diastereomere geschah aus dem ¹H-NMR-Spektrum.

Der Si–C- zu Si–N-Austausch verläuft hier ebenfalls selektiv unter Monosubstitution und liefert das gewünschte Si-stereogene C,N-Silan (*Sc*)-**163** mit einer hohen Ausbeute von 87%. Während dieser reagenzinduzierten asymmetrischen Synthese übt das lithiierte SMP eine Stereoinduktion aus, welche in einem Diastereomerenverhältnis von 73:27 resultiert. Die Quantifizierung der Isomere ist über Integration geeigneter Signale aus dem ¹H-NMR Spektrum möglich.

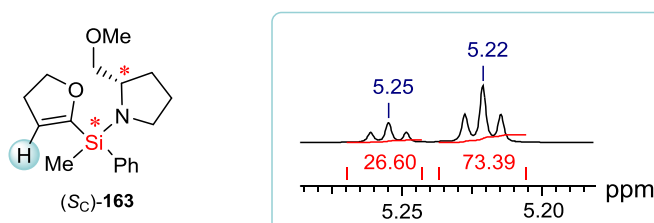
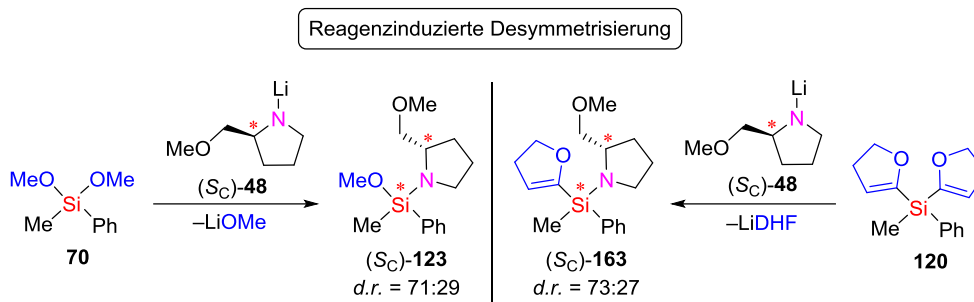


Abbildung 4.68: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR Spektrum von (*Sc*)-**163** welches zur Bestimmung des *d.r.* Wertes über Integration der basisliniengetreten Signale dient.

Die anderen Gruppen, welche im ¹H-NMR in Form von Singulets in Erscheinung treten und damit für eine quantitative Bestimmung prädestiniert wären, weisen hier leider keine Basislinientrennung auf, sodass auf die vinyllischen Protonen im Tieffeld zurückgegriffen wurde. Diese asymmetrische Synthese ist unseres Wissens nach die erste derartige, welche Übergangsmetallkatalysefrei über Unterscheidung eines chiralen Reagenzes zwischen zwei stereotopen organischen Abgangsgruppen abläuft. Die organischen Reste Methyl und Phenyl sind dieselben, welche im prochiralen Dimethoxysilan **70** in der analogen reagenzinduzierten Desymmetrisierung vorhanden waren, die unter 4.4.1 vorgestellt wurde. Vergleichend kann hier festgestellt werden, dass sowohl für das Dimethoxysilan **70** als auch das Di-DHF-Silan **120** über

nucleophile Substitution mit Li-SMP nahezu identische *d.r.* Werte der Si-stereogenen Produkte erhalten werden.

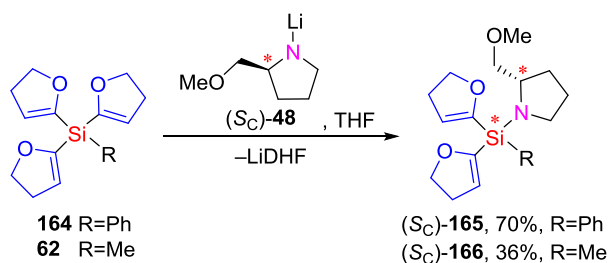


Schema 4.78: Vergleich der Si-OMe- und Si-DHF-Funktion im Ergebnis der Stereoinduktion während der reagenzinduzierten Desymmetrisierung mit Li-SMP.

Diese Ähnlichkeit in der Stereochemie spricht dafür, dass die Substitution von Methoxy- und Dihydrofuranylgruppen durch Li-SMP auch nach einem ähnlichen Mechanismus abläuft. Wenn es sich dabei zusätzlich um eine kinetisch kontrollierte Reaktion handelt, so würde dies die postulierten Reaktionsmechanismen aus Kapitel 4.1 stark untermauern. Die mögliche Analogie der Methoxy- und DHF-Abgangsgruppe in Transformationsreaktionen ist an mehreren Stellen dieser Arbeit in Erscheinung getreten und ist definitiv ein interessanter Aspekt für weitere Studien.

In der Dissertation und daraus entstandenen hochrangigen Veröffentlichungen von J. O. BAUER wurde nachgewiesen, dass die substratinduzierte asymmetrische Synthese mit Hilfe des SMP-Rückgrats über viele Permutationsschritte des pentavalenten Intermediates von statten geht. Nun soll überprüft werden, ob solche prostereogenen DHF-Silane ebenfalls über eine Direktsynthese durch Si-C- zu Si-N- Substitution zugänglich sind und ob diese in einem weiterführenden Desymmetrisierungsschritt mittels Si-C- zu Si-C-Transformation verwendet werden können.

Dazu wurden die DHF-Silane **62** und **164** in THF mit je einem Äquivalent Li-SMP zur Reaktion gebracht. Das benötigte Phenylsilan **164** wurde zuvor (ebenso wie die Methylverbindung) ausgehend vom Chlorsilan hergestellt.



Schema 4.79: Selektive Monosubstitution nur einer von dreien Dihydrofuranylgruppen der Silane **62** und **164** durch lithiiertes SMP. Über nur zwei Syntheseschritte werden die Si-prostereogenen C,C,N-Silane (*Sc*)-**165** und (*Sc*)-**166** ausgehend vom entsprechenden Chlorsilan erhalten. Der zweite Reaktionsschritt wurde in THF mit frisch hergestelltem Lithiumamid **48** ausgeführt. Die Temperatur bei Zugabe von **62** betrug $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei **164** $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Synthese von (S_C)-**165** und (S_C)-**166** wurde jeweils in THF durch Lithierung von SMP, und Zugabe des Silans in der Kälte durchgeführt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und 20 h Reaktionszeit wurde über GC/MS Analyse der vollständige Umsatz der Tri-DHF-Silane ausschließlich zu den gewünschten Produkten (S_C)-**165** und (S_C)-**166** festgestellt. Beide konnten nach Reinigung über Kugelrohrdestillation erhalten und charakterisiert werden. Die geringe Ausbeute (84 mg) von Methylsilan (S_C)-**166** ist auf die Ansatzgröße zurückzuführen, welche im Grenzbereich der Durchführbarkeit der Aufarbeitungs- und Reinigungsmethoden lag. Die gute Ausbeute des Phenylsilans (S_C)-**165** von 70% (804 mg) stellt einen realistischeren Wert für diesen Reaktionstyp dar. Somit ist hier festzuhalten, dass der alternative Syntheseweg über den direkten Si–C- zu Si–N-Austausch zur erfolgreichen Herstellung und Isolierung von prostereogenen C,C,N-Silanen genutzt werden kann. Sie sind folglich über nur zwei Stufen ausgehend von kommerziellen Chlorsilanen in ausreichenden Mengen zugänglich und können in Folgereaktionen eingesetzt werden.

Allerdings ist dieser Verbindungstyp extrem empfindlich gegenüber der Hydrolyse der Si–N-Bindung, was für einen anderen Vertreter dieser Verbindungsklasse im vorigen Teilkapitel bereits beschrieben wurde. Für (S_C)-**165** und (S_C)-**166** wurde selbst bei der Lagerung unter Schutzgas bei –30 °C nach vier Wochen die Veränderung der Substanz von einem zähflüssigen Öl hin zu einem Feststoff (der auch bei Raumtemperatur bestehen bleibt) beobachtet. Der minimale Luftkontakt beim Öffnen der Probe zur Elementaranalyse von (S_C)-**165** reichte aus, um die Hydrolyse in Gang zu setzen, was durch Bildung eines kristallinen Feststoffes deutlich wurde. Bei der Substanz handelte es sich um das Disiloxan **167**, welches aus der Kondensation der hydrolytisch entstandenen Silanole hervorgeht. Diese konnte über Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig identifiziert werden (Abbildung 4.69).

Das Disiloxan **167** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1 in form farbloser Blöcke. Analog zur Disiloxanstruktur **149** befindet sich nur eine Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit, welche über ein Inversionszentrum in der Atomlage von O3 zur Abbildung der zweiten Hälfte führt. Die Geometrie um die Siliciumzentren entspricht einer gängigen Tetraederform, ebenso liegen die Si–C- und die Si–O-Bindungslängen in dafür typischen Bereichen. Der Dihydrofuranyling, welcher das O2 Sauerstoffatom enthält, liegt in einer Fehlordnung vor, die vollständig aufgelöst werden konnte. Hier dargestellt ist Part 1 mit einer Besetzung von 79%. In der zweiten Fehlordnungslage ist der DHF-Ring um 180° gedreht und zeigt dann in Richtung des O1 Sauerstoffatoms des zweiten DHF-Substituenten. Der Siloxanbindungswinkel Si1–O3–Si1' weist mit 180.0000(19)° eine lineare Anordnung auf, was im Einklang mit der Struktur von **149** steht und die Erklärung dieser Geometrie über die Symmetrieerhöhung bekräftigt.

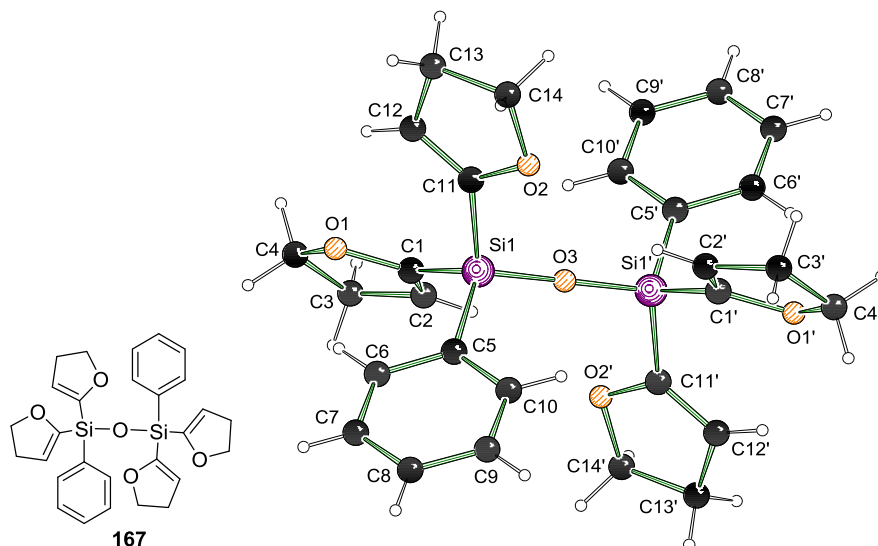
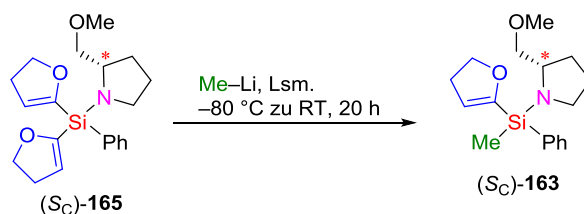


Abbildung 4.69: Molekülstruktur von **167** im Kristall. Es befindet sich nur eine Molekülhälfte in der asymmetrischen Einheit, die verwendete Symmetrieoperation zur Erzeugung des ganzen Moleküls lautet $1-x, 1-y, 1-z$. Von der Fehlordnung innerhalb des O2 enthaltenden DHF-Ringes ist Part 1 mit 79% Besetzung dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8628(16), Si1–C5 1.8562(16), Si1–C11 1.8604(15), Si1–O3 1.6124(4), C1–C2 1.338(2), C3–C4 1.535(3), C11–C12A 1.359(4), C13A–C14A 1.523(7), O3–Si1–C1 109.13(5), O3–Si1–C5 109.63(5), O3–Si1–C11 108.91(5), C5–Si1–C1 109.40(7), C5–Si1–C11 109.73(7), C11–Si1–C1 110.03(7), Si1–O3–Si1' 180.0000(19).

Letztlich sollte noch die kontrollierte Monosubstitution nur einer der diastereotopen Dihydrofuranylgruppen mit einem Lithiumalkylreagenz untersucht werden, wie sie für eine substratinduzierte Desymmetrisierung des prostereogenen Siliciumzentrums nötig ist. In diesem Rahmen wurde DHF-Silan (S_C)-**165** mit Methyllithium zur Reaktion gebracht.



Schema 4.80: Desymmetrisierung des prostereogenen Di-DHF-Silans (S_C)-**165** mit Methyllithium. Als Lösungsmittel wurden THF und Et_2O verwendet. Die Auswertung erfolgte über Analyse der GC/MS Spektren der Produktgemische.

Die Gaschromatogramme der Reaktionsgemische in THF und Et_2O , sowie die Strukturen der Komponenten, welche aufgrund der Massenspektren vermutet werden, sind in Abbildung 4.70 zusammengefasst. Das Lösungsmittel THF, welches sich in den Vorstudien zur chemoselektiven Substitution bewährt hatte, zeigt hier ein Multikomponentengemisch. Zwar ist das gewünschte Produkt dem größten Peak zuzuordnen, dennoch findet auch die Einfachsubstitution des SMP-Substituenten, sowie verschiedene Doppelsubstitutionen statt. Aufgrund der Stöchiometrie verbleibt durch die Mehrfachsubstitutionen auch ein Anteil des eingesetzten Edukts unverändert zurück. Im Gaschromatogramm der etherischen Reaktionslösung sind weniger unterschiedliche Verbindungen zu erkennen. Die gewünschte Einfachsubstitution einer diastereotopen DHF-Gruppe scheint hier favorisiert zu sein. Da es sich um sehr kleine

Ergebnisse und Diskussion

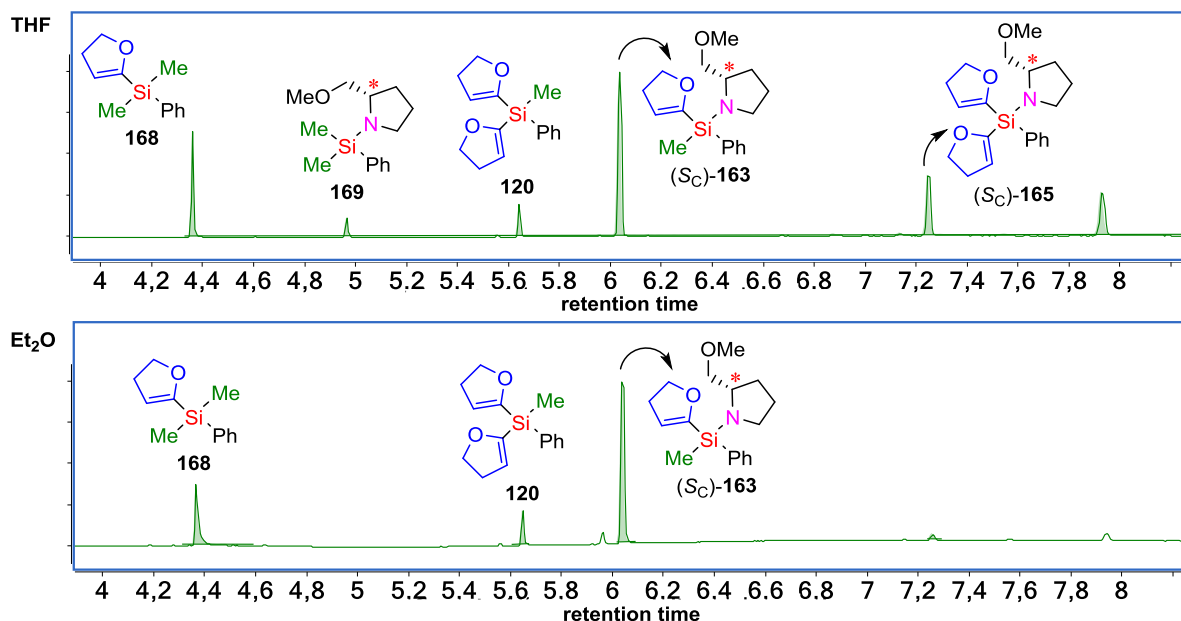


Abbildung 4.70: Gaschromatogramme inklusive Komponentenzuordnung der Reaktionsgemische der Desymmetrisierungsversuche von (Sc)-165 mit Methyllithium in den Lösungsmitteln THF und Et₂O.

Testreaktionen handelte, wurde auf eine Aufarbeitung und Isolierung der Si-stereogenen Spezies verzichtet. Damit geht einher, dass keine Aussage über die erzeugten Diastereomerenverhältnisse getätigt werden kann, da diese im Gaschromatogramm nicht getrennt erscheinen. Dennoch ist die Reaktion in Diethylether ein aussichtsreicher Ansatzpunkt für weiterführende Studien zur Syntheseführung einer substratinduzierten Desymmetrisierung an siliciumprostereogenen C,C,N-Silanen dieser Art. Gegebenenfalls lässt sich die Bildung der Konkurrenzprodukte durch leichte Variation der Synthesebedingungen in Zukunft weiter eingrenzen.

- Höherwertige Dihydrofuranylsilane lassen sich in einer Direktsynthese mit Lithiumamiden unter kontrollierter Monosubstitution zu C,N-funktionalisierten Silanen umsetzen.
- Die reagenzinduzierte Desymmetrisierung von Di-DHF-Silan **120** liefert das Si-stereogene C,N-Silan (Sc)-**163** in sehr guter Ausbeute und einem *d.r.* Wert von 73:27.
- Die analoge asymmetrische Synthese des N,O-Silans (Sc)-**123** weist eine vergleichbare Stereoinduktion auf, was auf einen ähnlichen Mechanismus der Substitution von OMe und DHF-Gruppen hindeutet.
- Si-prostereogene C,C,N-Silane sind ebenfalls über die Direktsynthese in guter Ausbeute zugänglich.
- Diese Verbindungen zeigen eine extrem hohe Hydrolyseempfindlichkeit.
- Erste Untersuchungen deuten auf die Möglichkeit zur substratinduzierten Desymmetrisierung des prostereogenen C,C,N-Silans durch Si–C- zu Si–C-Transformation in Et₂O als Reaktionsmedium hin.

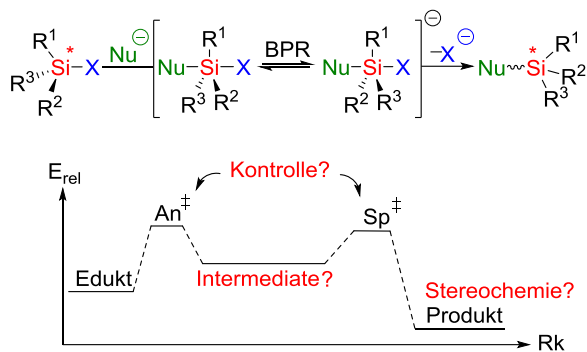
Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde eine elegante Synthesemethode entwickelt, die zum direkten Aufbau von Si-stereogenen DHF-Silanen genutzt werden kann. Mit der selektiven Monosubstitution mehrwertiger DHF-Silane durch Lithiumamide wurde ein neues Feld für eine Vielzahl von Variationen erschlossen. Die Alternanz organischer Reste und Lithiumamidreagenzien auf die Stereoinduktion könnte sowohl Aufschlüsse über die ablaufenden Mechanismen, als auch die Ähnlichkeit der DHF- zur Methoxyfunktion geben. Die Silazanbindung in (pro)-stereogenen Silanen ist zudem sehr wertvoll um den Zugang rein Si-stereogener Systeme zu ermöglichen. Somit wurde hier der Grundstein gelegt, die hochpotente Synthesemethode Si-stereogener Methoxysilane von J. O. BAUER auf Si-stereogene Si-C-aktivierte Silane auszuweiten.

Tabelle 4.18: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **167**.

Verbindung	167
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₀ O ₅ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	502.7
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	8.0040(5)
<i>b</i> [Å]	8.4799(6)
<i>c</i> [Å]	10.8673(7)
α [°]	87.578(3)
β [°]	69.543(2)
γ [°]	66.000(2)
Zellvolumen [Å ³]	627.02(7)
Formeleinheit pro Zelle	1
Berechnete Dichte ρ g/cm ³	1.331
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.179
<i>F</i> (000)	266
Kristallgröße [mm ³]	0.262 × 0.226 × 0.071
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.294 bis 67.482
	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Index-Breite	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	0 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	4978
Unabhängige Reflexe	4978 [R _{int} = 0.0337, R _{sigma} = 0.0354]
Daten/Restrains/Parameter	4978/0/197
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.109
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0597, wR ₂ = 0.1393
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0762, wR ₂ = 0.1459
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.57/-0.45

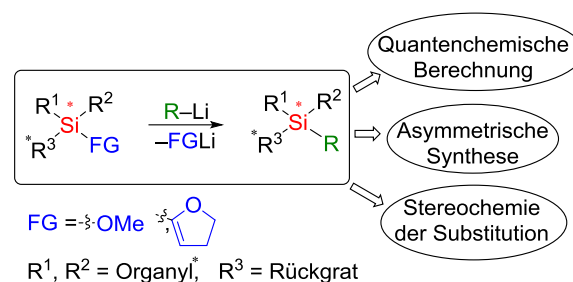
5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit sollte das grundlegende Verständnis von Substitutionsreaktionen an funktionalisierten stereogenen Siliciumzentren im Hinblick auf die Chemoselektivität und den stereochemischen Verlauf erweitern. Dabei nimmt die Kombination aus Fluchtgruppe und



Schema 5.1: Nucleophile Substitution am Silicium.

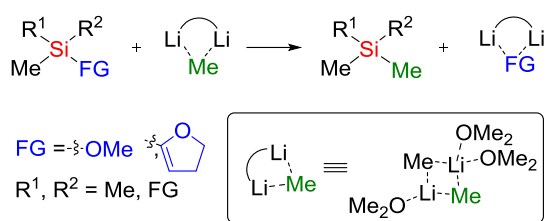
Nucleophil einen großen Einfluss auf die ablaufenden Prozesse. Sie bestimmen die relative energetische Lage der stationären Punkte der Transformation und damit auch die Stereochemie des Produkts. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich auf die Untersuchung der Methoxyfunktion als etabliertes elektronegatives Nucleofug, sowie der Dihydrofuranylgruppe als Vertreter möglichst elektropositiver substituierbarer funktioneller Gruppen beschränkt. Die Reaktivität dieser Funktionen in der Substitution mit Lithiumalkylreagenzien wurde experimentell sowie quantenchemisch untersucht. Die Berechnungen der Transformation an mehrfachfunktionalisierten Silanen steigert das mechanistische Verständnis der Desymmetrisierung prostereogener Silane und damit deren Eignung zur asymmetrischen Synthese. Die weiterführende nucleophile Substitution einer einzelnen Fluchtgruppe am stereogenen Siliciumzentrum wurde quantenchemisch durch vereinfachte monofunktionalisierte Systeme beschrieben und die erwarteten Stereoüberläufe mit den experimentellen Befunden verglichen. Die erzielten Resultate gliedern sich in die theoretischen Studien sowie drei experimentelle Blöcke, welche nach Art des chiralen Rückgrats aufgeteilt sind, das zum Aufbau des stereogenen Siliciumzentrums verwendet wurde.



Schema 5.2: Aufgabenstellung dieser Arbeit.

5.1 Theoretische Studien zur Berechnung von Reaktionspfaden

Der erste Arbeitsbereich bestand aus der quantenchemischen Untersuchung der Substitutionsreaktionen an Methoxy- und Dihydrofuranylsilanen mit Methyllithium als einfachstes Lithiumalkyl. Dabei wurde die Unterscheidung zwischen einfach-, zweifach- und dreifachfunktionalisierten DHF- und Methoxysilanen getroffen, sodass insgesamt sechs Mechanismen berechnet wurden. Die Beschreibung des Methyllithiums geschah in seiner dimeren Form



unter Beachtung der ersten Etherkoordinations-sphäre. Die Fluchtgruppe besetzt eine Koordinationsstelle am Metallzentrum, woraus der axiale Angriff (**An**) des Methanids bezüglich eines Restes erfolgt, der nicht an der Metallkoordination

beteiligt ist. Aus dem so entstandenen Intermediat (**IM1**) wird über einen Schritt der **BPR** ein zweites Intermediat (**IM2**) erzeugt, welches die Lithium-kordinierende Fluchtgruppe in axialer Position enthält. Nach dem Austritt der Fluchtgruppe wird das weniger funktionalisierte, wiederum tetraedrische Organosilan (**Pr**) erhalten. Folgend sind die allgemeinen Geometrien der stationären Punkte dargestellt (Abbildung 5.1). Die Bewegung von Gruppen in Übergangszuständen (**An** und **BPR**) ist durch Pfeile angedeutet. Die Energien der einzelnen Berechnungen sind in Reaktionsschemata zusammengefasst (Schema 5.3 und Schema 5.5).

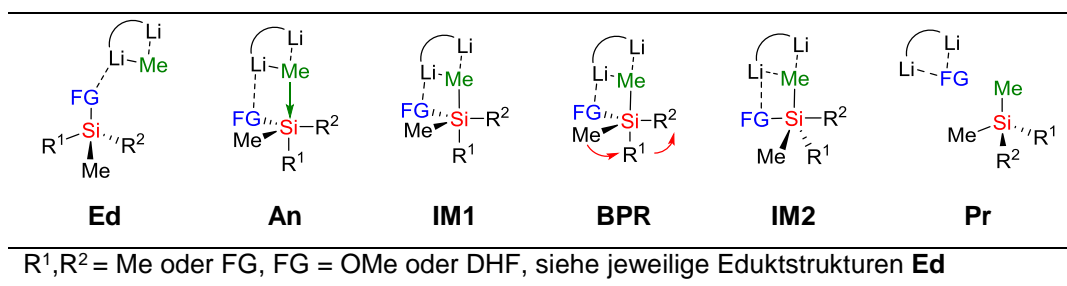
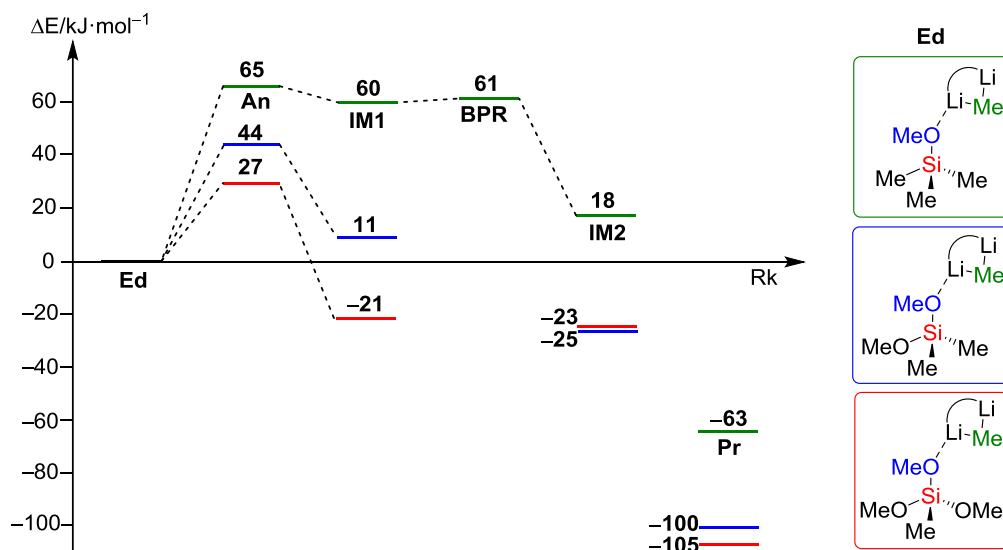


Abbildung 5.1: Allgemeine Geometrien der stationären Punkte der berechneten Reaktionsmechanismen.

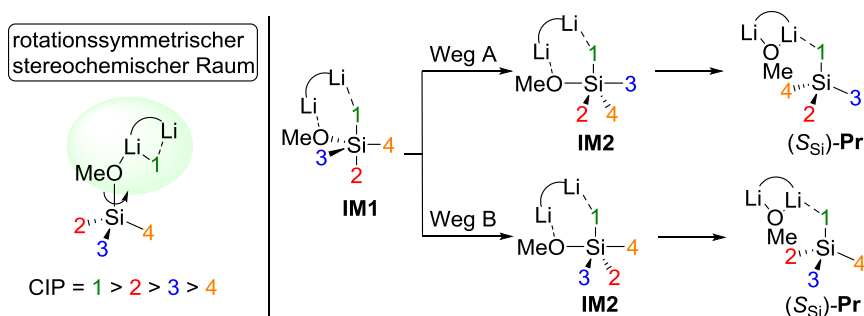


Schema 5.3: Reaktionsverläufe der nucleophilen Substitution an Me_3SiOMe (grün), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ (blau) und $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ (rot) durch Methyllithium. Niveau: M062X/6-31+G(d).

Zunächst werden die Ergebnisse der Berechnungen an den Methoxysilanen vorgestellt. Bei allen drei Reaktionen stellt der nucleophile Angriff den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Ebenso liegt **IM1** jeweils höher als **IM2**, welches noch deutlich über dem Produkt liegt. Mit steigender Anzahl der Methoxygruppen findet eine energetische Absenkung aller stationärer

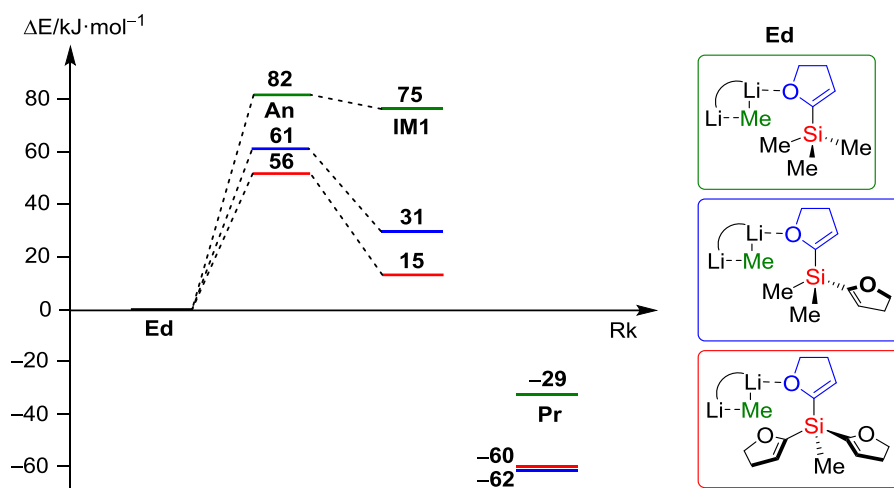
Punkte, sowie eine Angleichung der Energien von **IM1** und **IM2** innerhalb eines Mechanismus statt. Die axialen Austritte scheinen barrierefrei zu verlaufen, da sie während der Berechnungen auftraten, jedoch nicht als eindeutige Übergangszustände ausfindig gemacht werden konnten. Der Übergangszustand der **BPR** konnte nur für das Monomethoxysystem mit einer extrem niedrigen Barriere von nur 1 kJ/mol lokalisiert werden und stellt einen irreversiblen Prozess im Verlauf der Reaktion dar.

Unter der Annahme, dass es sich bei dem Monomethoxysilan um ein stereogenes Siliciumzentrum handelt, zeigt die Betrachtung des BPR-Prozesses, dass dieser keinen Einfluss auf die Stereochemie nimmt. Die Möglichkeiten zur Permutation sind durch die Metallkoordination stark eingeschränkt. Da zuvor der nucleophile Angriff aufgrund der Vorkoordination über das Lithiumzentrum aus demselben stereochemischen Raum der Abgangsgruppe erfolgt, kann der berechnete Mechanismus die Beobachtung des Stereoverlaufs von Si-OMe-Substitutionen mit Lithiumalkylen unter Retention erklären.



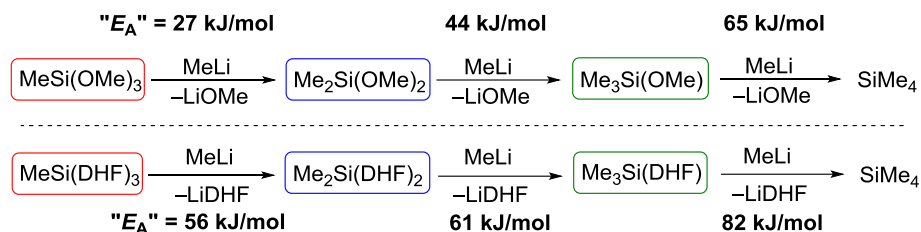
Schema 5.4: Darstellung des stereochemischen Raums, aus dem der nucleophile Angriff erfolgt (links), sowie Erklärung der Permutationseinschränkung durch die Lithiumkoordination (rechts).

Die Berechnung der Substitutionsreaktionen von Methyllithium an Mono-, Di-, und Tri-DHF-Silanen gestaltete sich durch die hohe Anzahl an Rotationsisomeren deutlich aufwändiger. Es konnten neben den Edukten **Ed** und Produkten **Pr** die Barrieren der nucleophilen Angriffe **An**, sowie die daraus folgenden pentavalenten Intermediate **IM1** berechnet werden (s. o.). Analog zu den Methoxysilanen findet eine energetische Absenkung der relativen Energien mit steigender Anzahl funktioneller Gruppen statt. Hier liegen jedoch alle Intermediate energetisch höher als das jeweilige Edukt. Da keine BPR-Barrieren sowie weiteren Intermediate **IM2** bestimmt werden konnten, kann über deren relative energetische Lage und Reversibilität der Umwandlung keine Aussage getroffen werden. Bezüglich eines hypothetischen stereochemischen Verlaufs ist festzuhalten, dass der Angriff hier ebenfalls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und aus demselben stereochemischen Raum erfolgt, in dem sich die Abgangsgruppe befindet.



Schema 5.5: Reaktionsverläufe der nucleophilen Substitution an Me_3SiDHF (grün), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{DHF})_2$ (blau) und $\text{MeSi}(\text{DHF})_3$ (rot) durch Methyllithium. Niveau: M062X/6-31+G(d).

Der Vergleich der Angriffsbarrieren an den mono-, di-, und trifunktionalisierten Silanen erlaubt die Einordnung der Chemoselektivität der Substitution mit Lithiumalkylen.



Schema 5.6: Sukzessive Substitution an mehrwertigen Methoxy- und DHF-Silanen mit Methyllithium unter Angabe der Energiebarrieren des jeweils geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes.

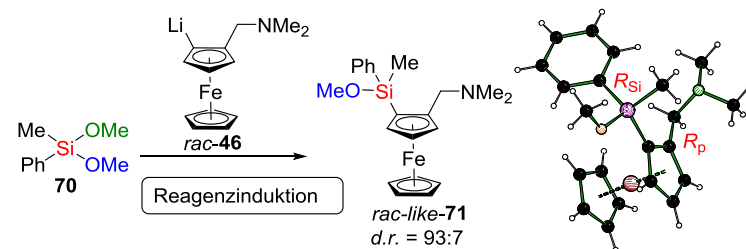
Sowohl für Methoxysilane als auch DHF-Silane steigt die Angriffsbarriere mit sinkendem Funktionalisierungsgrad. Dies spricht für eine bevorzugte sukzessive Substitution der Fluchtgruppen. Dabei ist der Energieunterschied zwischen der Einfach- und Zweifachsubstitution (ausgehend von einem trifunktionalisierten Silan) geringer als die Differenz zum dritten Transformationsschritt. Außerdem unterscheiden sich die Barrieren der Methoxysilane stärker als die der DHF-Silane, sodass letztere eine geringere Selektivität in der sukzessiven Transformation zeigen sollten. Mittels experimenteller Untersuchungen an Methyltrisdihydrofuranylsilan (**62**) mit $n\text{BuLi}$ als Nucleophil wurden entsprechende Übereinstimmungen beobachtet.

Die Theoriestudien zeigen den nucleophilen Angriff eines Methanidanions sowohl an OMe- als auch DHF-Silanen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Der Angriff findet aus demselben stereochemischen Raum statt, in dem sich die Abgangsgruppe befindet. Ein einzelner Schritt der BPR gefährdet, sofern er irreversibel ist, die stereochemische Integrität am Siliciumzentrum nicht, da die Permutationsmöglichkeiten durch die Metallkoordination stark eingeschränkt sind. Somit sollte für Monomethoxysilane ein stereochemisch definierter Mechanismus unter Retention ablaufen, was im Einklang mit bisherigen Beobachtungen aus der Literatur steht. Mit erhöhter Funktionalisierung senken sich die Intermediate energetisch ab

und gleichen sich einander an, was einen klaren Stereoverlauf gefährdet. Rein Si-C-funktionalisierte Silane zeigen ebenfalls Intermediate, welche denselben Trends unterliegen, eine klare Stereochemie jedoch nur vermuten lassen. Die sukzessive Transformation der Methoxyfunktion wird durch die unterschiedlichen Angriffsbarrieren erklärt und tritt bei den DHF-Silanen in etwas weniger ausgeprägter Form auf. Aufgrund der Rechnungen sollten sowohl Dimethoxy- also auch Di-DHF-Silane als gute prochirale Bausteine zur Desymmetrisierung dienen, und die jeweiligen monofunktionalisierten Methoxy- und DHF-Silane in der Umsetzung mit Lithiumalkylen einen definierten Substitutionsmechanismus unter Retention durchlaufen.

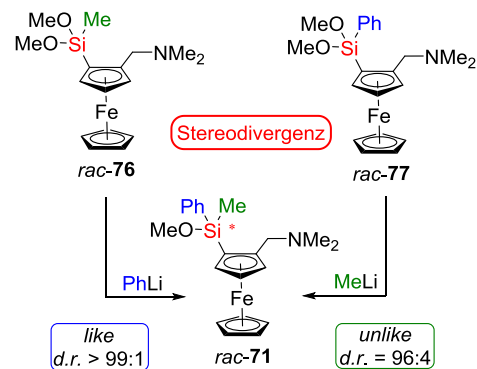
5.2 Studien zum Aufbau und Transformation Si-stereogener Methoxysilane mit Hilfe eines planarchiralen Ferrocenrückgrats

Der erste von insgesamt drei synthetischen Arbeitsblöcken beinhaltet Untersuchungen zum Aufbau und der Transformation siliciumstereogener Methoxysilane mit einem planarchiralen Ferrocenrückgrat. Die reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von Monomethoxysilan **71**



unter Verwendung der *ortho*-lithiierten Ferrocenspezies **46** führt zur Bildung des *like*-Isomers von *rac-71* im Überschuss von 93:7. Die wechselseitig komplementäre

substratinduzierte asymmetrische Synthese von *rac-71* zeigt eindeutige Stereodivergenz, da sie einerseits das *like*-, andererseits das *unlike*-Paar als Hauptkomponente mit exzellenten *d.r.*-Werten hervorbringt. Diese experimentellen Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den zuvor gezeigten Berechnungen, welche für die Substitution an Dimethoxysilanen mit Lithiumalkylen einen stereochemisch klaren kinetisch kontrollierten Reaktionsverlauf signalisieren. Es liegt nahe, dass die planare Chiralität des Ferrocens zur Differenzierung der Seiten für den nucleophilen Angriff führt und so die resultierende Stereochemie bestimmt. Im Weiteren wurde das Si-stereogene Methoxysilan *rac-71* der Substitution mit einer Reihe gängiger Alkylolithiumreagenzien unterzogen. Die Ausbeuten korrelieren mit der Nucleophilie des Carbanions und nehmen dementsprechend mit steigendem sterischen Anspruch stark ab. Als Konkurrenzreaktion wurde anhand der Reaktion mit $t\text{BuLi}$ die zweite *ortho*- bzw. die 1'-Deprotonierung identifiziert. Über die Substitutionsreaktion hinweg wurde die Stereoinformation am Silicium größtenteils konserviert, konnte jedoch nicht in allen Fällen quantifiziert werden. Die Identifizierung des *like*-Isomers als Hauptkomponente gelang anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (R_P)-**71** und *rac-72* nach Borierung



eindeutig. Weitere Molekülstrukturen im Kristall zeigten ebenfalls das *like*-Isomer. So ist festzuhalten, dass die Si–OMe-Substitution mit Lithiumalkylen unter Retention am stereogenen Siliciumzentrum verläuft. Die Verhältnisse der Diastereomere bleiben nahezu erhalten, was für einen sehr definierten Reaktionspfad spricht. Die experimentellen Ergebnisse korrelieren gut mit der Mechanismushypothese aus der Berechnung.

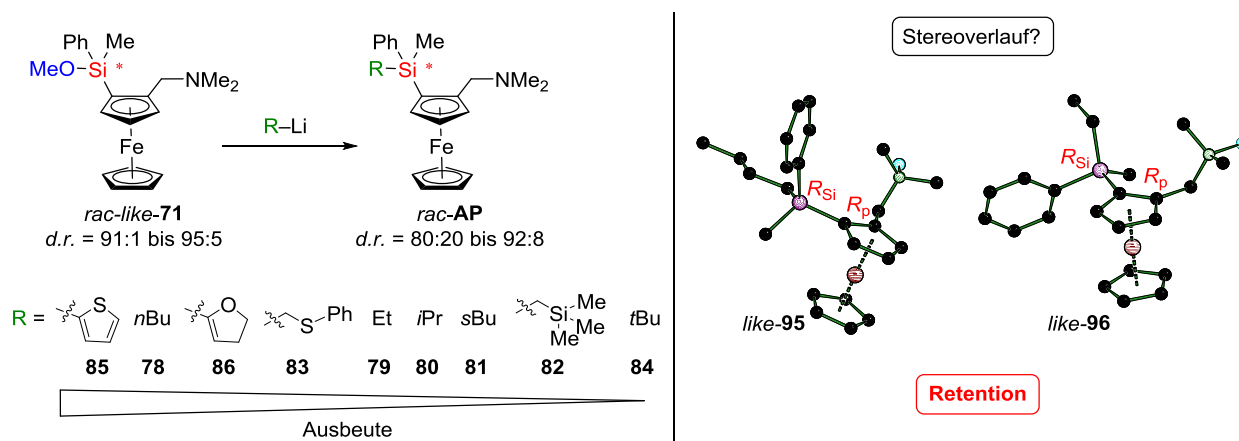
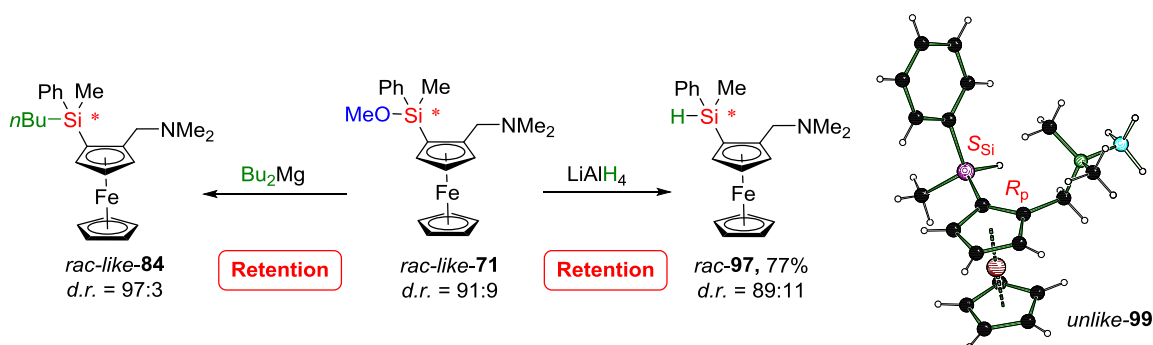


Abbildung 5.2: Übersicht der Transformationen an Methoxysilan *rac-like-71* (links), Molekülstrukturen im Kristall, welche zur Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der Si–OMe zu Si–R Substitution dienten (rechts).

Die Umsetzung von Methoxysilan *rac-71* mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte das Si-stereogene Hydridosilan *rac-97* in sehr guter Ausbeute. Über die borierte Form wurde die Retention der Konfiguration bestätigt, welche für diese Reagenzienkombination laut Literatur zu erwarten war. Die Variation des Metalls in der nucleophilen Spezies hin zu Magnesium erlaubte ebenfalls den klaren Verlauf unter Retention am stereogenen Siliciumzentrum, war jedoch mit geringem Umsatz und Nebenreaktionen verbunden.



Schema 5.7: Transformationen des stereogenen Silans **71** mit einem Dibutylmagnesium und Lithiumaluminiumhydrid (links), sowie Molekülstruktur im Kristall, welche zur Konfigurationsaufklärung des Hydridosilans diente (rechts).

Sowohl die reagenz- als auch die substratinduzierte asymmetrische Synthese des Si-stereogenen Monomethoxysilans *rac-71* verläuft mit sehr hoher Stereoinduktion. Da letztere im wechselseitig komplementären Experiment unter Stereodivergenz stattfindet, kann die Annahme eines kinetisch kontrollierten Reaktionsmechanismus, wie er zuvor berechnet wurde, belegt werden. Die fortführende Substitution der verbleibenden Methoxygruppe mit Lithiumalkylen bestreitet einen definierten Reaktionspfad, welcher in Retention der Konfiguration resultiert. Dies steht ebenfalls in bestem Einklang mit der quantenchemischen Mechanismushypothese. Der Einsatz von Lithiumaluminiumhydrid und Dibutylmagnesium als

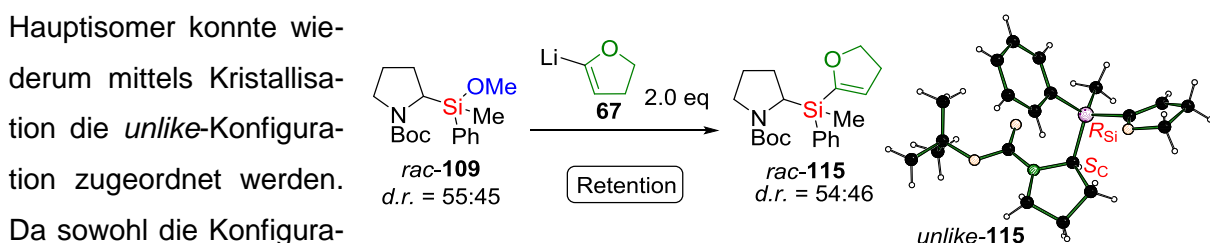
alternative metallhaltige Reagenzien lassen erste Vermutungen einer Ausweitung der Mechanismushypothese zu, da sie dieselbe Stereochemie aufweisen.

Das Ferrocensystem erwies sich als äußerst wertvoll für die Studien bezüglich der Si-OMe-Funktion, da es mit seiner Planarchiralität ein einflussreiches Chiralitätselement in direkter Nähe zum Siliciumzentrum trägt und über die periphere Aminofunktion die Isomerenanalytik sowohl quantitativ (NMR) als auch qualitativ (Kristallisation, ggf. per Borierung) erheblich erleichtert. Ein Nachteil des Systems besteht jedoch in der Unreaktivität der Si-C-aktivierten Tetraorganosilane in weiterführenden Substitutionsstudien, welche möglicherweise mit der koordinierenden Eigenschaft eben dieser Aminofunktion zusammenhängen könnte. An dieser Stelle wird zum ersten Mal innerhalb dieser Arbeit deutlich, wie anspruchsvoll das Design geeigneter Molekülsysteme zur Untersuchung der stereochemischen Fragestellungen für Substitutionen am Silicium ist.

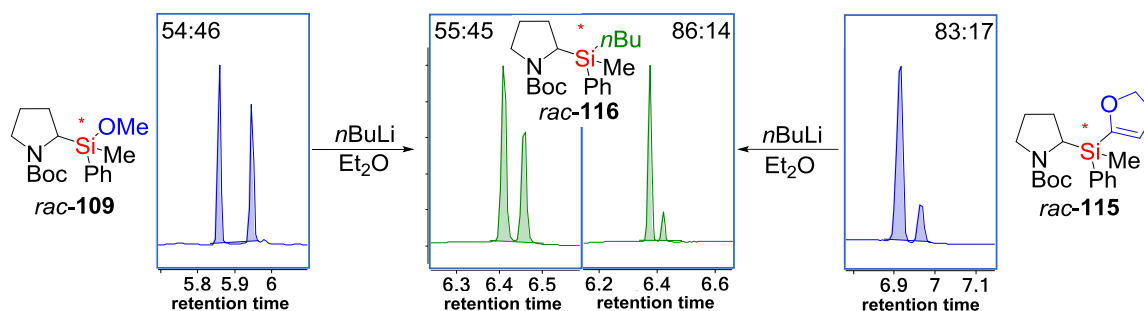
5.3 Aufbau von Si-stereogenen Silylpyrrolidinen und Folgesubstitution der funktionellen Gruppen am Silicium

Das zweite experimentell untersuchte Molekülsystem basiert auf *N*-Boc-geschütztem Pyrrolidin als chiralem Substituenten am Silicium. Eine Änderung der literaturbekannten Synthesbedingungen zur Generierung der lithiierten BP-Spezies **47** mittels *i*PrLi und (*R,R*)-TMEDA führte zur Ausbeutensteigerung, lieferte das Hauptisomer jedoch nur in geringem Überschuss.

Die Analytik dieses Systems gestaltete sich schwierig. Die NMR-Spektroskopie und (chirale) HPLC sind ungeeignet, sodass lediglich die Gaschromatographie und Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden, welche jedoch zur eindeutigen Konfigurationsaufklärung führten. Das *unlike*-Isomer stellt die Hauptkomponente dar. Die verbliebene Methoxyfunktion an *rac*-**109** wurde mittels Li-DHF substituiert und lieferte das Si-stereogene Tetraorganosilan *rac*-**115** mit einer Si-C-aktivierten DHF-Funktion. Dem bei vollständigem Umsatz erhaltenen Hauptisomer konnte wiederum mittels Kristallisation die *unlike*-Konfiguration zugeordnet werden. Da sowohl die Konfiguration als auch das Isomerenverhältnis während der Si-OMe- zu Si-DHF-Transformation am BP-System erhalten bleibt und damit unter Retention verläuft, entspricht auch diese dem berechneten Mechanismus. Zusätzlich wurde die Substitution der Si-OMe-Funktion in *rac*-**109** mit *n*BuLi durchgeführt und selbiges Nucleophil auch mit Tetraorganosilan *rac*-**115** umgesetzt. Beide Fluchtgruppen werden unter Erhalt des *d.r.*-Wertes und zugunsten desselben Isomers



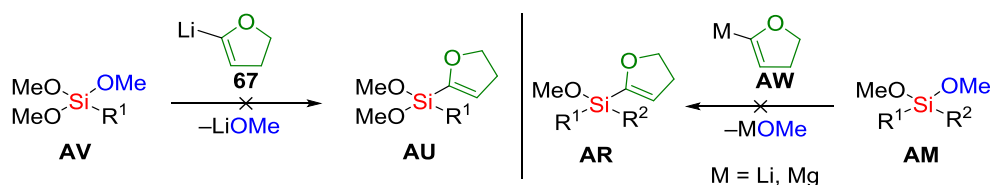
substituiert. Die Konfigurationsaufklärung an *rac*-**116** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht, sodass anhand der GC/MS-Daten nur vermutet werden kann, dass der Stereoverlauf den berechneten Reaktionsmechanismen folgt.



Schema 5.8: Die Transformation der OMe- und DHF-Funktion mit *n*BuLi an den siliciumstereogenen Silylpyrrolidinen **109** und **115** führt unter Erhalt des Diastereomerenverhältnisses zum Tetraorganosilan **116**.

Hier wurde die erste erfolgreiche Transformation der Si–C-aktivierten DHF-Gruppe an einem stereogenen Siliciumzentrum beschrieben. Die Koordination des Metalls scheint eine tragende Rolle zu spielen, was in den entgegengesetzten Stereoverläufen in Et₂O als polarem und Pentan als unpolarem Lösungsmittel deutlich wird.

Es wurden Versuche unternommen, gemischtfunktionalisierte C,O-Silane herzustellen, welche als Elektrophile in die Reaktion mit lithiiertem *N*-Boc-Pyrrolidin *rac*-**47** einfließen könnten, um eine alternative Syntheseroute von *rac*-**109** und *rac*-**115** zu erschließen. Weder Trimethoxysilane noch Dimethoxysilane reagierten mit metalliertem Dihydrofuran unter selektiver Monosubstitution. Denkbare Begründungen sind einerseits, dass die Kombination der Funktionalitäten nicht stabil ist, und/oder, dass sie sich elektronisch ähnlicher sind als erwartet, sodass sich andere Reaktionsprofile ergeben als zu Beginn dieser Arbeit angenommen.

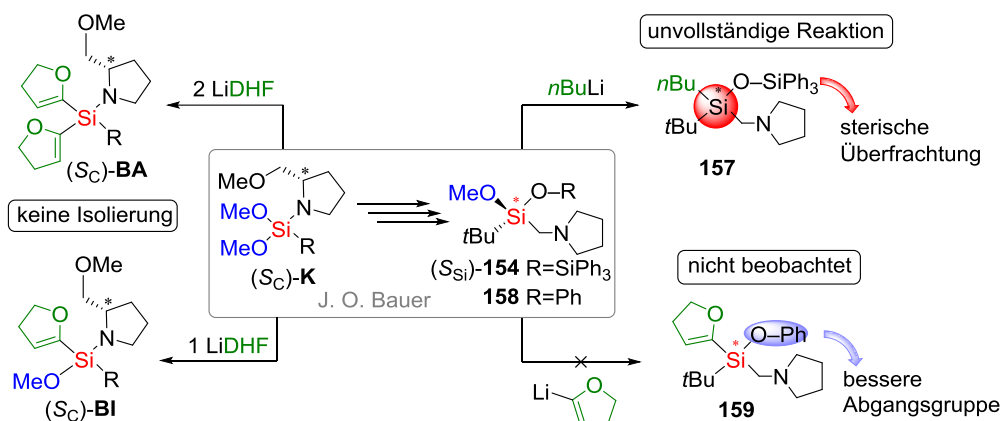


Schema 5.9: Darstellung der Syntheseveruche von gemischtfunktionalisierten C,O-Silanen.

Die Stereoinduktion während der asymmetrischen Synthese mittels lithiiertem *N*-Boc-Pyrrolidin ist sehr viel geringer als unter Verwendung des planarchiralen Ferrocens. Allerdings ist die Einführung, ebenso wie die nachfolgende Substitution der Dihydrofuranylegruppe, an diesem System erfolgreich. Die Bereitstellung, Konfigurationsaufklärung, sowie Möglichkeit zur Isomerenanreicherung der Si-stereogenen OMe- und DHF-funktionalisierten Silane *rac*-**109** und *rac*-**115** konnte hier erarbeitet werden. Erste Untersuchungen zum Stereoverlauf der DHF-Substitution deuten auf einen den Berechnungen entsprechenden Mechanismus hin. Aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen sollten zukünftig Folgestudien zur klaren Identifizierung des stereochemischen Verlaufs, sowie des Einflusses der Boc-Koordination und des Lösemittels möglich sein, welche das mechanistische Verständnis der stereogenen Si–C-Transformationen extrem bereichern würden.

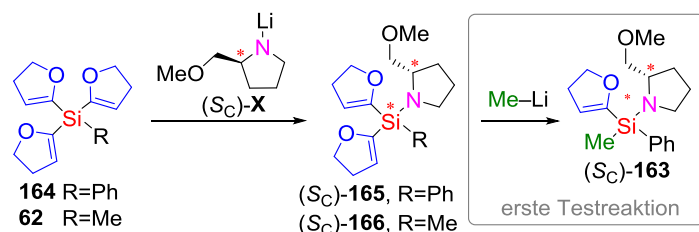
5.4 Nutzen und Grenzen von hochfunktionalisierten C,N,O-Silanen

Der letzte Syntheseblock stützt sich stark auf die exzellenten Resultate, die während der Dissertation von J. O. BAUER durch die Verwendung des zentral chiralen Aminosubstituenten SMP für stereochemisch kontrollierte Transformationsprozesse an Methoxysilanen entstanden sind. Die Nutzung dort etablierter Methoxysilane als Ausgangspunkte zur Bereitstellung der DHF-Analoga über Si-OMe-Substitution mit Li-DHF stellte allerdings erhebliche Probleme dar. Wie schon im Kapitel der BP-Systeme beschrieben, konnte wiederum keine gezielte Monosubstitution unter Erhalt von **BI** beobachtet werden. Das Si-prostereogene Silan der Art **BA** konnte über OMe-Substitution mit lithiiertem DHF zwar gebildet werden, zeigte sich jedoch als sehr kondensationslabil. Auch die angestrebte Transformation rein Si-stereogener Systeme nach Alkohololyse der Si-N-Bindung blieb erfolglos. So zeigte schon die Substitution mit *n*BuLi an Disiloxan **154** nur Teilumsatz, der vermutlich durch die sterische Überfrachtung des Siliciumzentrums begründbar ist. Der Si-OMe- zu Si-DHF-Austausch am sterisch zugänglicheren Alkoxysilan **158** fand nicht in gewünschter Weise statt, da vorzugsweise Phenolat ersetzt wurde.



Scheme 5.10: Übersicht der Syntheseveruche von C,N-funktionalisierten Silanen (links) und Substitutionsstudien an rein Si-stereogenen Methoxysilanen (rechts) aufbauend auf etablierten Methoxyvorstufen von J. O. BAUER.

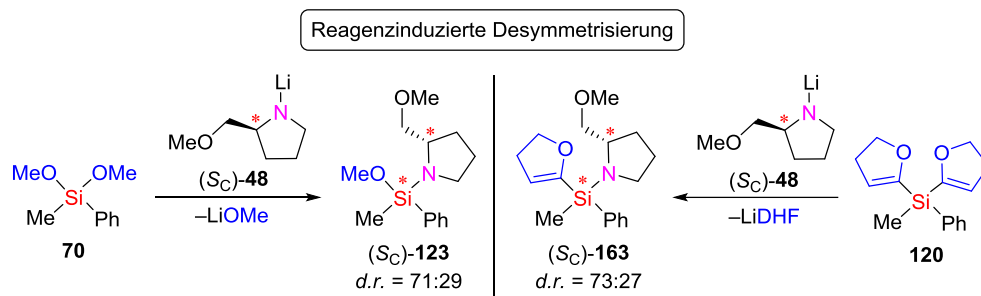
Die Anhäufung der Misserfolge im Versuch der kontrollierten Si-OMe- zu Si-DHF-Substitution in Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen am Siliciumzentrum bekräftigt den Verdacht der hohen Ähnlichkeit dieser Funktionen. Daher scheint ein direkter Vergleich der stereochemischen Eigenschaften als höchst interessant. Die Änderung der Synthesestrategie ermöglichte



letztlich den Aufbau der gewünschten Si-prostereogenen DHF-Silane **165** und **166**. Ein erster Testansatz zur substratinduzierten Desymmetrisierung von **165** mit Methyllithium wurde

unternommen, zeigte jedoch keine vollständige Chemoselektivität, sodass hier noch Optimierungsbedarf der Reaktionsbedingungen besteht. Über die reagenzinduzierte asymmetrische

Synthese mit Li-SMP konnte eine direkte Gegenüberstellung der Desymmetrisierung von Methoxysilan **70** und DHF-Silan **120** erfolgen. Beide Fluchtgruppen führen zu einem vergleichbaren *d.r.*-Wert des Si-stereogenen Produkts. Damit wird die These der hohen Ähnlichkeit von OMe- und DHF-Silanen in Substitutionsreaktionen stark untermauert.



Schema 5.11: Vergleich der asymmetrischen Synthese funktionalisierter stereogener Silane (S_C)-123 und (S_C)-163 mit (S_C)-48 ausgehend von einem prostereogenen Dimethoxysilan **70** und dem analogen Di-DHF-Silan **120**.

In diesem Kapitel wurde die Komplexität und die hohen Anforderungen an geeignete Moleküle zur Untersuchung stereochemischer Fragestellungen an Siliciumzentren sehr deutlich. Der Einsatz der bereits etablierten Synthesemethoden Si-stereogener N,O-Silane für den konsekutiven Aufbau entsprechender N,C-Silane ist zusammenfassend als nicht geeignet zu bezeichnen. Allerdings wurde eine elegante Direktsynthese durch den selektiven Si-C- zu Si-N-Austausch entwickelt. Dadurch wurde der Grundstein gelegt, die Belastbarkeit dieser Synthese zu evaluieren und die resultierenden Si-stereogenen, Si-C-aktivierten Verbindungen zur Untersuchung des Substitutionsmechanismus anhand der Stereochemie des Siliciumzentrums einzusetzen.

Welche neuen zentralen Kernaussagen über die Substitutionsprozesse an funktionalisierten stereogenen Silanen lassen sich nun formulieren?

1. Die Substitution der Methoxygruppe an stereogenen Monomethoxysilanen mit Lithiumalkylen verläuft unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum.
2. Das mechanistische Modell für die Substitution von koordinationsfähigen Abgangsgruppen mit Lithiumorganlyen an Siliciumzentren schreibt dem koordinierten Metall Lithium eine tragende Rolle zu. Es bestimmt durch Vorkoordination die Trajektorie des nucleophilen Angriffs, der geschwindigkeitsbestimmend ist. Außerdem schränkt es die Möglichkeiten zur Permutation so stark ein, dass sie die stereochemische Information konserviert, sofern es sich um einen irreversiblen Prozess handelt.
3. An Dimethoxysilanen ist ebenfalls ein kinetisch kontrollierter stereochemisch definierter Substitutionsprozess einer Methoxygruppe mit Lithiumorganlyen möglich, welcher zur asymmetrischen Synthese genutzt werden kann.
4. Für die Transformation der Dihydrofuranlyfunktion mit lithiumhaltigen Nucleophilen werden sehr ähnliche Abläufe vermutet und teilweise bereits beobachtet.

6 Experimentelles

6.1 Arbeits- und Messtechniken

6.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

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

6.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen mit Metallorganyleen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, Pentan, Toluol und THF wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt.

6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH* und *Acros Organics*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natrium- und Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor und das verwendete Wasser war entionisiert. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel waren Produkte der Firmen *Deutero* und *Eurisotop*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetal GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*.

6.1.1.4 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Säulenmaterial des Typs Kieselgel 60 (0.040–0.075 nm) der Firma *Merck* verwendet. Es wurden technische Lösungsmittel eingesetzt, welche vor Gebrauch abrotiert wurden. Die Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen ($v : v$) bzw. Volumenprozent ($v : v + x$ Vol-%) angegeben. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in den einzelnen Arbeitsvorschriften angegeben.

6.1.1.5 Dünnschichtchromatographie

Es wurden DC-Aluminiumplatten des Typs Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Die Lösungsmittelgemische des Laufmittels sind in Volumenanteilen (v : v) bzw. Volumenprozent (v : v + x Vol-%) angegeben.

6.1.1.6 Kugelrohrdestillation

Es wurde mit einer *Glass Oven B-585* Kugelrohrdestille der Firma *Büchi* gearbeitet. Die Ofentemperaturen und Drücke sind im Einzelnen angegeben.

6.1.2 Analytische Methoden und Messtechniken

6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*₆ (C₆D₆, $\delta = 7.16 \text{ ppm}$); Messtemperatur ca. 24 °C. Die Signalzuordnungen der ¹H-NMR-Spektren wurden z.T. durch HSQC-Messungen unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurden durch Vergleich der Integrale bestimmt.

¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*₆ (C₆D₆, $\delta = 128.39 \text{ ppm}$); Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H breitbandentkoppelt (¹H) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ¹³C-NMR-Spektren wurden durch 2D-Experimente (HSQC, DEPT-135) unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz). Locksubstanzen (externer Standard): Tetramethylsilan [Si(CH₃)₄, $\delta = 0.0 \text{ ppm}$]; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulettsignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung (¹H).

¹¹B-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz). Locksubstanzen (externer Standard): Trifluorboretherat; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ¹¹B NMR-Spektren wurden ¹H breitbandentkoppelt (¹H) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben (ⁿ*J*_{XY}: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ-Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, dd = Dublett vom Dublett, q = Quartett.

Die Kohlenstoffatome sowie Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_{ipso} = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position, C_{ortho} = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C_{meta} = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C_{para} = Kohlenstoffatom in *para*-Position.

6.1.2.2 Elementaranalyse

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

6.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter Flächenzähler-CMOS-Detektor: *Photon100* von *Bruker AXS GmbH* [*rac-like-72*, *rac-like-95*, *rac-like-96*]; verwendeter CPAD-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH* [**62**, (*R_p*,*R_{Si}*)-**71**, **149**, *rac-like-85*·HCl, *rac-like-82*, *rac-unlike-109*, *rac-unlike-115*, **150**, **156**, *rac-like-85*, *rac-101*, **167**, *rac-unlike-97*]; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle *l_μS* [und Mikrofokusquelle *l_μS 3.0* (*R_p*,*R_{Si}*)-**71**] Cu bzw. Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Verwendete Programme zur Datensammlung: *APEX3 Suite* (v2015.9-RC6) und integrierte Programme *SAINT* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*^[96], die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*^[96]. Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX2*.^[97]

Für die Selektion luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle wurde das *X-TEMP 2 System*^[98] in Kombination mit einem *SMZ1270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH*

verwendet. Für die Montage wurden *MicroMounts*, *MicroLoops* oder *MicroGrippers* der Firma *MiTeGen* eingesetzt.

6.1.2.4 Massenspektrometrie (GC/EI-MS-Kopplung)

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*; HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Die Temperaturprogramme sind im Einzelnen angegeben; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülonen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{32}S , ^{56}Fe).

6.1.2.5 Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (FID)

Gaschromatograph: Modell Focus GC der Firma *Thermo Scientific*, Kapillarsäule Chrompack CP SIL 5 CB (25 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Beschichtungsdicke 0.12 μm); Trägergas: Argon. Die Chromatogramme wurden mit dem Programm *Chrom-Card data system* der Firma *Thermo Scientific* ausgewertet

6.1.2.6 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)








Das HPLC Gerät hat eine Smartline Pumpe 1000 mit 10 mL Pumpenkopf. Es wurde der UV-Detektor 2600 benutzt. Für die stationäre Phase wurden unterschiedliche Säulen für unterschiedliche Verbindungen verwendet: *Cellulose-2*-Säule (250 mm), *PerfectChrom 60 Si*-Säule (250 x 4.6 mm, 5 μm) und chirale Säule *Cell-1* (250 mm) eingesetzt. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Heptan und Isopropanol. Bei der Software handelt es sich um *Clarity Chrom Version 7.2.0.73*. Die Retentionszeiten (t_R) der Enantiomere wurden bei den jeweiligen analytischen Daten angegeben.

6.1.2.7 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian Version G09, Revision E.02* durchgeführt, und die Molekülkoordination zuvor mittels *Gaussview* erstellt.^[99] Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (ZPE) umgerechnet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben. Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen, bei Übergangszuständen lag genau eine imaginäre Frequenz vor. Aus Übersichtsgründen

erfolgte die Visualisierung der meisten energieoptimierten Strukturen in Form von Lewis-Formeln. Zur Erfassung der dreidimensionalen Anordnung wurde das Programm *Molekel V. 4.3* verwendet^[100] (s. Kapitel 4.2.1.14.3.1, Anhangs-CD).

Farblegende für Molekeldarstellungen

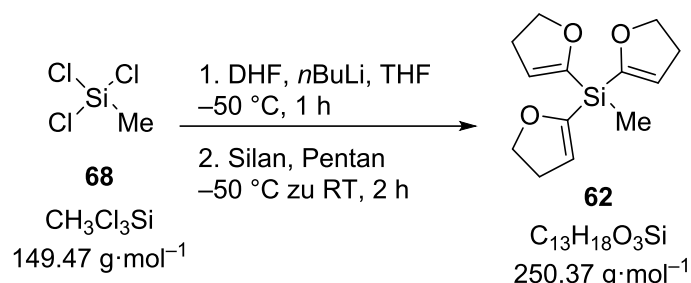
 Wasserstoff (0.7/0.7/0.7)	 Lithium (1.0/0.0/0.0)
 Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25)	 Stickstoff (0.0/0.5/0.0)
 Sauerstoff (1.0/0.570.0)	 Silicium (0.5/0.0/0.5)
 Eisen (0.5/0.0/0.0)	

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

6.2 Synthesen

6.2.1 Theoretische Studien zur Berechnung von Reaktionspfaden

6.2.1.1 Synthese von Tris(4,5-dihydrofuran-2-yl)(methyl)silan (**62**)^[65]



Zu einer Lösung von DHF (6.19 g, 88.3 mmol, 3.3 eq) in THF (30 mL) wurde bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 35.3 mL, 88.3 mmol, 3.3 eq) zugegeben und die Reaktionslösung für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das lithiierte Reagenz per Transferkanüle zu einer $-50\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von Methyltrichlorsilan (**68**, 4.00 g, 26.7 mmol, 1.0 eq) in Pentan (40 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde über 2 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Beendigung der Reaktion durch Zugabe von wässriger gesättigter NH_4Cl -Lösung (20 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde **62** als farbloser kristalliner Feststoff (4.40 g, 17.57 mmol, 66%) isoliert.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.65$ (s, 3H; SiCH_3), 2.25 [dt, $^3J_{\text{HH}}=9.66$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=2.57$ Hz, 6H; $\text{Si}(\text{COCH}_2\text{CH}_2)_3$], 4.06 [t, $^3J_{\text{HH}}=9.66$ Hz, 6H; $\text{Si}(\text{COCH}_2)_3$], 5.59 [t, $^3J_{\text{HH}}=2.57$ Hz, 3H; $\text{Si}(\text{CCH})_3$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.7$ (1C; SiCH_3), 31.4 [3C; $\text{Si}(\text{COCH}_2\text{CH}_2)_3$], 70.9 [3C; $\text{Si}(\text{COCH}_2)_3$], 115.6 [3C; $\text{Si}(\text{CCH})_3$], 157.5 (3C; 3x SiC) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (79 MHz, C_6D_6): $\delta = -36.65$ (s, 1Si; $\text{Si}(\text{DHF})_3$) ppm.

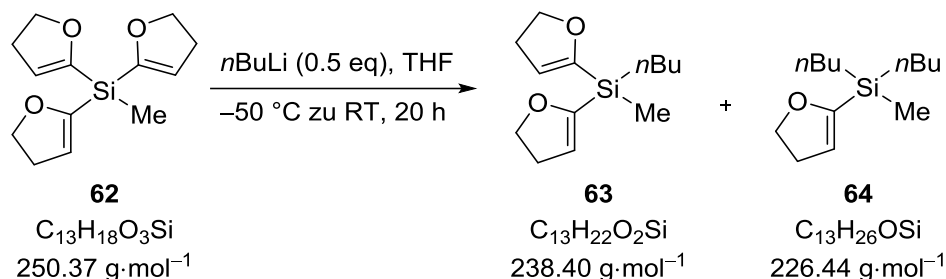
GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 5.40$ min [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $270\text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min)]; m/z (%): 250 (100) [M^+], 207 (4) [$(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O})^+$], 121 (56) [$(\text{DHFSiCCH})^+$], 97 (13) [$(\text{DHFSi})^+$].

Kristallstruktur: s. Kapitel 4.1.7.1, Abbildung 4.15

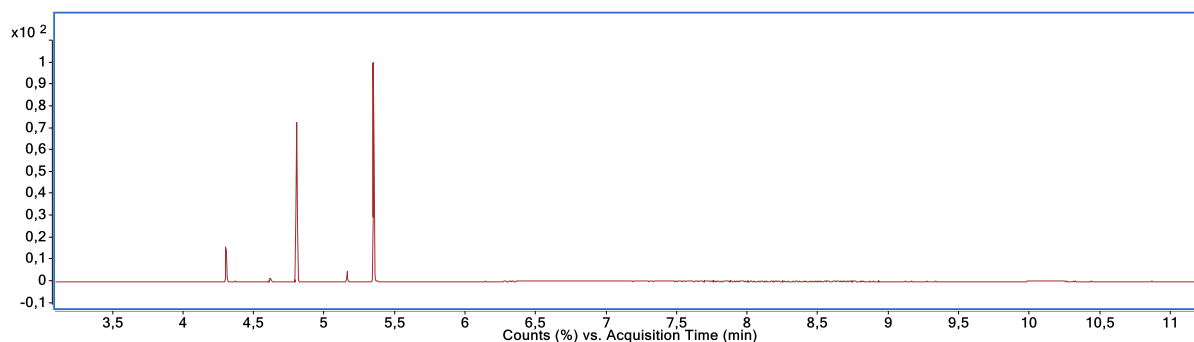
Elementaranalyse berechnet: C: 62.4% H: 7.3%
gemessen: C: 60.5% H: 7.2%

6.2.1.2 Substitution von Tri-DHF-silan **62** mit *n*BuLi

Es wurde Tris(4,5-dihydrofuran-2-yl)methylsilan (**62**) in THF (5 mL) gelöst und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde *n*BuLi zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Rohprodukte wurden mittels GC/MS analysiert.

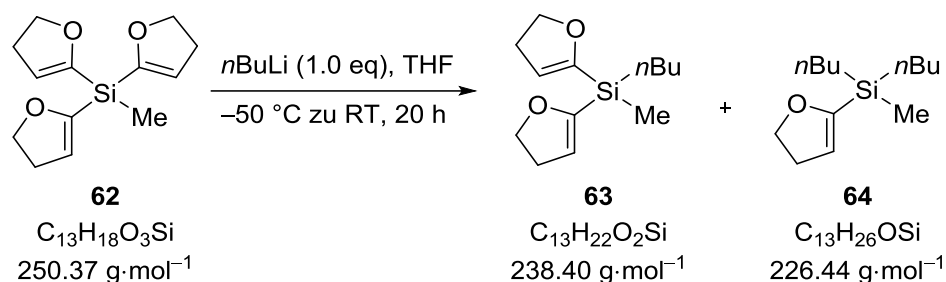


Eingesetzte Mengen: Tris(4,5-dihydrofuran-2-yl)methylsilan (**62**, 122 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.1 mL, 0.24 mmol, 0.5 eq).

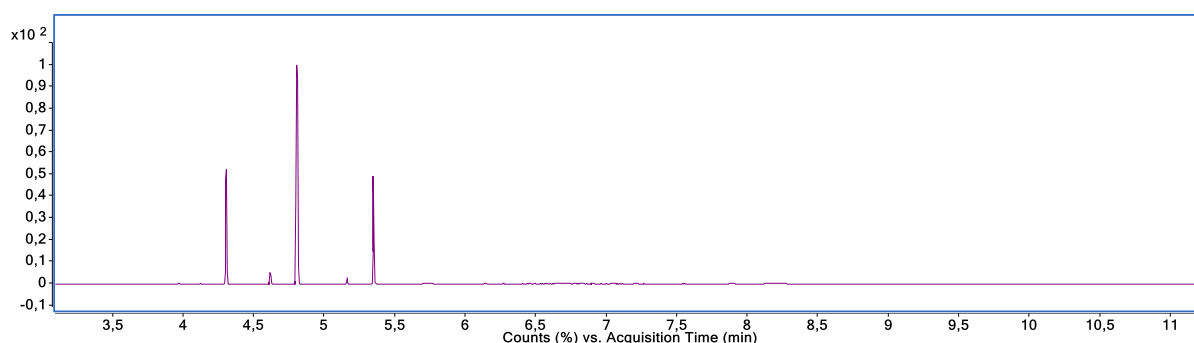


GC/EI-MS: $t_R = 4.30\text{ min}$ [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5.5 min)]; m/z (%): 226 (3) [(M)⁺], 198 (4) [(M–C₂H₄)⁺], 183 (8) [(M–C₂H₃O)⁺], 170 (35) [(M–C₄H₈)⁺], 113 (100) [(SiDHFMeH)⁺], 97 (13) [(DHF₂Si)⁺], 83 (70) [(SiC₄H₇)⁺].

$t_R = 4.80\text{ min}$ [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5.5 min)]; m/z (%): 238 (17) [(M)⁺], 210 (6) [(M–C₂H₄)⁺], 195 (8) [(M–C₂H₃O)⁺], 182 (48) [(DHF₂SiMeH)⁺], 167 (27) [(DHF₂SiH)⁺], 111 (100) [(DHF₂SiC)⁺], 83 (73) [(SiC₄H₇)⁺].

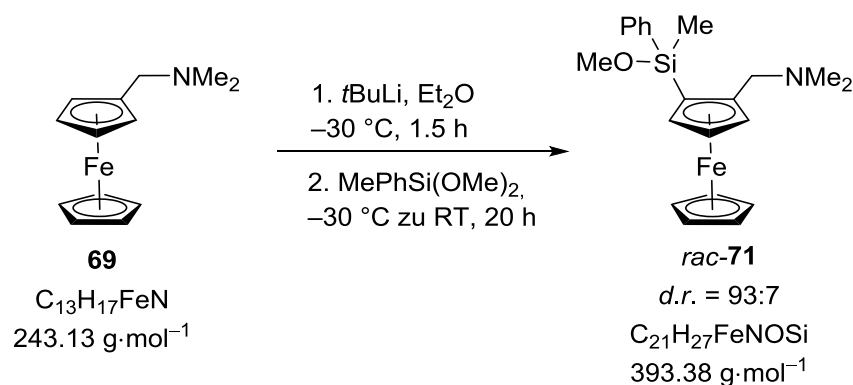


Eingesetzte Mengen: Tris(4,5-dihydrofuran-2-yl)methylsilan (**62**, 106 mg, 0.42 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.17 mL, 0.42 mmol, 1.0 eq).



6.2.2 Studien zum Aufbau und Transformation Si-stereogener Methoxysilane mit Hilfe eines planarchiralen Ferrocenrückgrats

6.2.2.1 Synthese von Methoxysilan *rac-like-71*^[80]

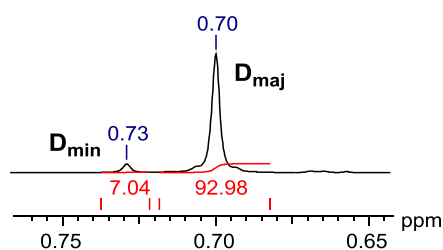


Es wurde *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**69**, 1.00 g, 4.11 mmol, 1.0 eq) in 10 mL Et₂O bei -30 °C gelöst, *t*BuLi (1.9 M in *n*Pentan, 2.40 mL, 4.50 mmol, 1.1 eq) zugegeben und für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei -30 °C Phenylmethyldimethoxysilan (1.12 g, 4.52 mmol, 1.5 eq) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Es wurde H₂O (ca. 5 mL) zugegeben und die organische Phase

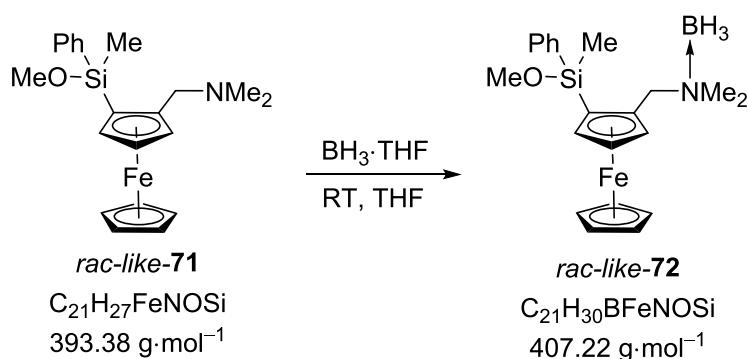
Experimentelles

abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zuletzt wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 10% Vol. Et₃N) gereinigt. Das gewünschte Produkt *rac-like-71* wurde als dunkelrotes Öl erhalten (969 mg, 2.46 mmol, 60 %). Die Bestimmung und Zuordnung der Isomere geschah rückwirkend aus der Festkörperstruktur von *rac-72*, und (*R_p*, *R_{Si}*)-**71**.

R _f	D _{min} = 0.79, D _{maj} = 0.64. (<i>n</i> Pentan/Et ₂ O = 5/1 + 10% Vol. Et ₃ N)			
¹ H-NMR	(400.25 MHz, C ₆ D ₆): δ = D _{maj} 0.70, D _{min} 0.73 (s, 3H; SiCH ₃), D _{min} 1.97, D _{maj} 2.07 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], D _{min} 2.70, D _{maj} 2.82 (AB-System, ² J _{HH} =12.23 Hz, 1H; CpCH ₂ N), D _{min} 3.48, D _{maj} 3.49 (s, 3H; OCH ₃), 3.63 (AB-System, ² J _{HH} =12.23 Hz, 1H; CpCH ₂ N), D _{maj} 4.00, D _{min} 4.09 (s, 5H; Cp-CH), D _{maj} 4.05–4.07, D _{min} 4.13–4.15, 4.24 (m, 1H; Cp-CH), 4.10–4.12 (m, 1H; Cp-CH), D _{min} 4.18–4.20, D _{maj} 4.23–4.24 (m, 1H; Cp-CH), 7.21–7.31 (m, 3H; Ph- <i>H_{ortho,para}</i>), D _{min} 7.78–7.82, D _{maj} 7.87–7.91 (m, 2H; Ph- <i>H_{meta}</i>) ppm.			
{ ¹ H} ¹³ C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = D _{min} -1.9, D _{maj} -1.7 (1C; SiCH ₃), D _{min} 45.2, D _{maj} 45.5 [2C; N(CH ₃) ₂], 51.5 (1C; OCH ₃), 60.0 (1C; CpCH ₂ N), 69.2 (1C, SiCCCH ₂), 70.0 (5C; Cp-CH), 70.9 (1C; Cp-CH), 74.7 (1C; Cp-CH), 76.1 (1C, Cp-CH), 91.0 (1C, Cp-CCH ₂ N), 128.2 (2C; Ph- <i>C_{meta}</i>), 130.0 (1C; Ph- <i>C_{para}</i>), 135.2 (2C; Ph- <i>C_{ortho}</i>), 138.7 (1C; Ph- <i>C_{Si}</i>) ppm.			
{ ¹ H} ²⁹ Si-NMR	(79.52 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.42 (1Si; SMePh) ppm.			
GC/EI-MS:	D _{min} t _R = 7.46 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 393 (100) [M ⁺], 349 (8) [(M-NMe ₂) ⁺], 317 (69) [(M-Ph) ⁺], 242 (90) [(M-PhMeSiOMe) ⁺]. D _{maj} t _R = 7.54 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 393 (95) [M ⁺], 349 (7) [(M-NMe ₂) ⁺], 317 (67) [(M-Ph) ⁺], 242 (100) [(M-PhMeSiOMe) ⁺], 121 (59) [(FeCp) ⁺].			
Elementaranalyse:	theoretisch:	C: 64.12%	H: 6.92%	N: 3.56%
	gemessen:	C: 64.2%	H: 7.0%	N: 3.6%



6.2.2.2 Bildung des Boranaddukts *rac-like-72*



Es wurde Ferrocenylsilan *rac-like-71* (300 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq) in THF (4 mL) gelöst und bei 0 °C BH_3 (1.0 M in THF, 1.25 mL, 1.25 mmol, 1.6 eq) zugegeben und für 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O (10 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der feste Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und so viel Et_2O zugegeben, bis er gerade gelöst war. Nach vier Tagen kristallisierte *rac-like-72* aus. Die Kristalle wurden mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde *rac-like-72* in fester Form mit kristallinen Anteilen erhalten (310 mg, 0.76 mmol, >99%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.53$ (s, 3H; SiCH_3), 2.13 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.18 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.35–3.05 (br. s. 3H; BH_3), 3.39 (s, 3H; OCH_3), 3.87 (s, 5H; Cp-CH), 3.89 (m, 1C; Cp-CH), 3.90 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.06$ Hz, 1H; Cp- CH_2N), 4.08–4.10 (m, 2H; Cp-CH), 4.28 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.06$ Hz, 1H; Cp- CH_2N), 7.17–7.20 (m, 3H; Ph- $\text{CH}_{\text{ortho,para}}$), 7.49–7.56 (m, 2H; Ph- CH_{meta}) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.2$ (1C; SiCH_3), 49.8 [1C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 50.1 [1C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 51.5 (1C; OCH_3), 63.5 (1C; Cp- CH_2N), 70.1 (5C; Cp-CH), 71.0 (1C; Cp-C-Si), 72.9 (1C; Cp-CH), 76.1 (1C; Cp-CH), 76.6 (1C; Cp-CH), 83.2 (1C; Cp-C- CH_2N), 128.5 (2C; Ph- C_{meta}), 130.2 (1C; Ph- C_{para}), 134.4 (2C; Ph- C_{ortho}), 138.4 (1C; Ph-CSi) ppm.

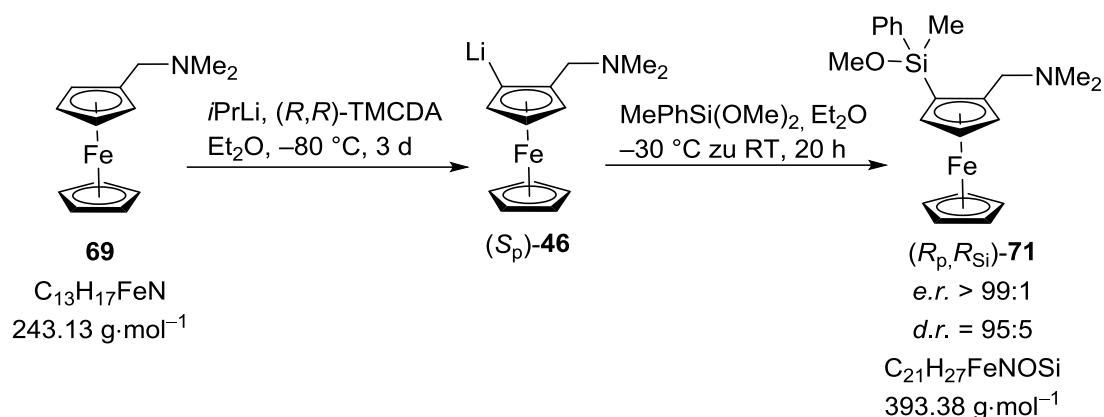
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.94$ (1Si; SiMePh) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.87$ (1B; NBH_3) ppm.

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 7.32$ min [Standard]; m/z (%): 393 (100) $[(\text{M}-\text{BH}_3)^+]$, 349 (8) $[(\text{M}-\text{NMe}_2\text{BH}_3)^+]$, 317 (68) $[(\text{M}-\text{OHNMe}_2\text{BH}_3)^+]$, 242 (85) $[(\text{M}-\text{PhMeSiOMeBH}_3)^+]$, 121 (37) $[(\text{Cp-Fe})^+]$.

Kristallstruktur: s. Kapitel 4.2.1.1, Abbildung 4.20

Elementaranalyse: theoretisch: C: 61.9% H: 7.4% N: 3.4%
 gemessen: C: 61.8% H: 7.4% N: 3.5%

6.2.2.3 Synthese von Methoxysilan (R_p, R_{Si})-71


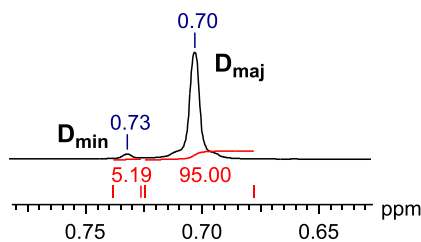
Es wurde (R,R)-TMEDA (1.40 g, 8.22 mmol, 2.0 eq) in Et_2O (5 mL) bei -80°C mit $i\text{PrLi}$ (0.7 M in n Pentan; 7.04 mL, 4.93 mmol, 1.2 eq) versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde N,N -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**69**, 1.00 g, 4.11 mmol, 1.0 eq) zugegeben und das Gemisch für 3 Tage bei -80°C zur Kristallisation aufbewahrt.^[85] Nach Abnahme der Mutterlauge wurden die Kristalle von (S_p)-**46** mit kaltem n Pentan (2 x 5 mL) und kaltem Et_2O (5 mL) gewaschen und in Et_2O (5 mL) aufgenommen. Bei -65°C wurde Phenylmethylmethoxydimethylsilan (974 mg, 10.7 mmol, 1.3 eq) zugegeben und unter Auftauen auf Raumtemperatur für 20 h gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von H_2O (5 mL) wurde die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (n Pentan/ Et_2O = 5/1 + 10% Vol. Et_3N) wurde das Produkt (R_p, R_{Si})-**71** als dunkelrotes viskoses Öl erhalten (635 mg, 1.61 mmol, 39%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}}$ 0.70, D_{min} 0.73 (s, 3H; SiCH_3), D_{min} 1.97, D_{maj} 2.07 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.82 (AB-System, $^2J_{\text{HH}} = 12.23$, 1H; CpCH_2N), D_{min} 3.48, D_{maj} 3.49 (s, 3H; OCH_3), 3.63 (AB-System, $^2J_{\text{HH}} = 12.23$, 1H; CpCH_2N), D_{maj} 4.00, D_{min} 4.09 (s, 5H; Cp-CH), 4.05–4.07 (m, 1H; Cp-CH), 4.10–4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.23–4.24 (m, 1H; Cp-CH), 7.23–7.31 (m, 3H; $\text{Ph-}H_{\text{ortho,para}}$), D_{min} 7.78–7.82, D_{maj} 7.86–7.91 (m, 2H; $\text{Ph-}H_{\text{meta}}$) ppm.

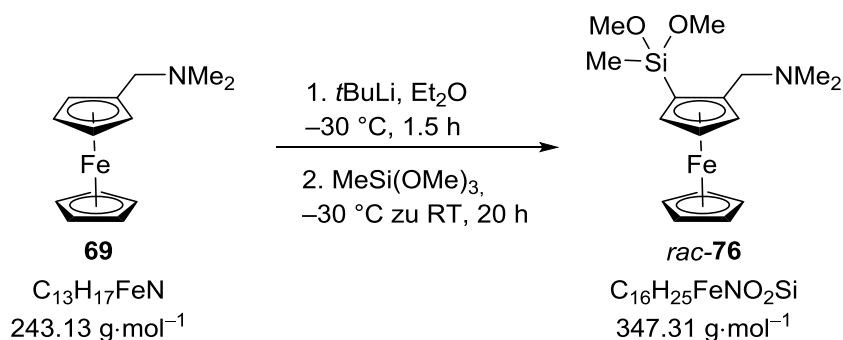
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.7$ (1C; SiCH_3), 45.5 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 51.5 (1C; OCH_3), 60.0 (1C; CpCH_2N), 69.2 (1C; SiCCCH_2), 69.8 (5C; Cp-CH), 70.9 (1C; Cp-CH), 74.7 (1C; Cp-CH), 76.1 (1C; Cp-CH), 91.0 (1C; $\text{Cp-CCH}_2\text{N}$), 128.2 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 130.0 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 135.2 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 138.67 (1C; Ph-CSi) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.52 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.43$ (1Si; SiMePh) ppm.

GC/EI-MS:	D _{maj} t _R = 7.53 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%) : 393 (80) [M ⁺], 349 (6) [(M–NMe ₂) ⁺], 317 (61) [M–Ph] ⁺ , 242 (100) [(M–PhMeSiOMe) ⁺], 121 (87) [(FeCp) ⁺].			
Spez. Drehwert:	[α] _D ²⁰ = +48.0° mL g ⁻¹ dm ⁻¹ (C ₆ H ₆ , 56.5 mg/10mL)			
Kristallstruktur:	siehe Kapitel 4.2.1.1, Abbildung 4.24			
Elementaranalyse:	theoretisch:	C: 64.12%	H: 6.92%	N: 3.56%
	gemessen:	C: 64.2%	H: 6.8%	N: 3.5%



6.2.2.4 Synthese von Dimethoxysilan *rac*-76^[80,82]



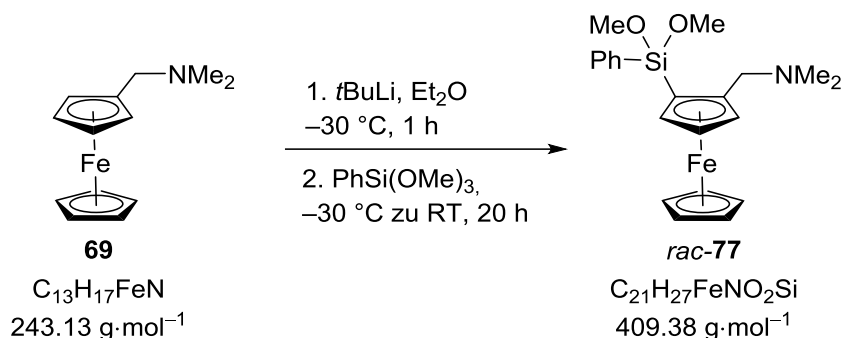
Es wurde *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**69**, 2.00 g, 8.23 mmol, 1.0 eq) in 40 mL Et₂O gelöst und bei –50 °C *t*BuLi (1.9 M in *n*Pentan, 4.76 mL, 9.05 mmol, 1.1 eq) zugegeben und für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei –30 °C Methyltrimethoxysilan (1.35 mg, 9.88 mmol, 1.2 eq) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Es wurde gesättigte wässrige NaCl Lösung (ca. 20 mL) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zuletzt wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (EtOAc/Cy/Et₃N = 2/1/1) gereinigt. Das gewünschte Produkt *rac*-**76** wurde als dunkelrotes Öl erhalten (1.15 g, 3.31 mmol, 40%).

R_f 0.71 (EtOAc/Cy/Et₃N = 2/1/1)

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = 0.47 (s, 3H; SiCH₃), 2.12 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.87 (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), 3.53 [s, 3H; Si(OCH₃)₂], 3.55 [s, 3H; Si(OCH₃)₂], 3.74 (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), 4.08

	(s, 5H; Cp-CH), 4.13–4.15 (m, 1H; Cp-CH), 4.20–4.22 (m, 1H; Cp-CH), 4.23–4.25 (m, 1H; Cp-CH) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.0$ (1C; SiCH_3), 45.5 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 51.7 [1C; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 50.8 [1C; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 60.0 (1C; CpCH_2N), 67.0 (1C; Cp-C Si), 70.0 (5C; Cp-CH), 70.8 (1C; Cp-CH), 74.5 (1C; Cp-CH), 75.5 (1C; Cp-CH), 91.1 (1C; Cp-C CH_2N) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.52 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.56$ [1Si; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$] ppm.
GC/EI-MS:	$t_{\text{R}} = 5.86$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min $^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 347 (100) [M^+], 303 (44) [($\text{M}-\text{NMe}_2$) $^+$], 273 (73) [($\text{M}-\text{CH}_2\text{NMe}_3$) $^+$], 242 (89) [($\text{M}-\text{MeSi}(\text{OMe})_2$) $^+$], 121 (31) [FeCp^+].
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 55.33% H: 7.26% N: 4.03% gemessen: C: 55.3% H: 7.1% N: 3.9%

6.2.2.5 Synthese von Dimethoxysilan *rac-77*^[80,82]



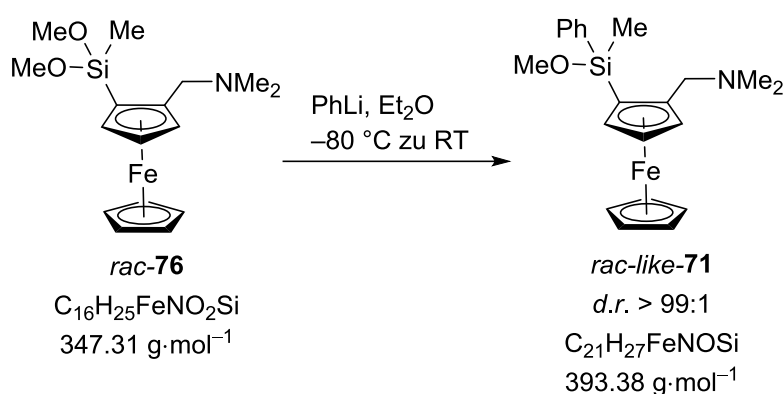
Es wurde *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**69**, 2.00 g, 8.23 mmol, 1.0 eq) in 40 mL Et_2O gelöst und bei -30 °C $t\text{BuLi}$ (1.9 M in $n\text{Pentan}$, 4.75 mL, 9.05 mmol, 1.1 eq) zugegeben und für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei -30 °C Phenyltrimethoxysilan (1.96 g, 9.88 mmol, 1.2 eq) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Es wurde H_2O (ca. 10 mL) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (4 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zuletzt wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch ($n\text{Pentan}/\text{Et}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N} = 6/2/1$) gereinigt. Das gewünschte Produkt *rac-77* wurde als dunkelrotes Öl erhalten (1314 mg, 3.21 mmol, 39%).

R_f 0.80 ($\text{EtOAc}/\text{Cy}/\text{Et}_3\text{N} = 2/1/1$)

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.09$ [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.84 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=12.29$ Hz, 1H; CpCH_2N), 3.59 [s, 3H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.62 [s, 3H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.71 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=12.29$ Hz, 1H; CpCH_2N), 4.06 (s, 5H; Cp-CH), 4.11–4.13 (m, 1H; Cp-CH), 4.18–4.20 (m, 1H; Cp-CH), 4.24–

	4.25 (m, 1H; Cp-CH), 7.24–7.30 (m, 3H; Ph- <i>H</i> _{ortho,para}), 7.99–8.01 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{meta}) ppm.
¹ H/ ¹³ C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 45.5 [2C; N(CH ₃) ₂], 51.3 [1C; SiOCH ₃], 51.5 [1C; SiOCH ₃], 59.8 (1C; CpCH ₂ N), 66.0 (1C; Cp-CSi), 70.1 (5C; Cp-CH), 71.1 (1C; Cp-CH), 74.7 (1C; Cp-CH), 76.2 (1C; Cp-CH), 91.2 (1C; Cp-CCH ₂ N), 128.3 (2C; Ph-C _{meta}), 130.5 (1C; Ph-C _{para}), 135.4 (1C; Ph-CSi), 135.8 (2C; Ph-C _{ortho}) ppm.
¹ H/ ²⁹ Si-NMR	(79.52 MHz, C ₆ D ₆): δ = –23.19 [1Si; SiPh(OCH ₃) ₂] ppm.
GC/EI-MS:	t _R = 7.65 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 409 (100) [M ⁺], 394 (2) [(M–Me) ⁺], 365 (15) [(M–NMe ₂) ⁺], 333 (58) [(M–CH ₂ NMe ₃) ⁺], 242 (60) [(M–PhSi(OMe) ₂) ⁺], 121 (21) [FeCp ⁺].
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 61.61% H: 6.65% N: 3.42%
	gemessen: C: 61.6% H: 6.5% N: 3.5%

6.2.2.6 Substratinduzierte Synthese von *rac-like-71*

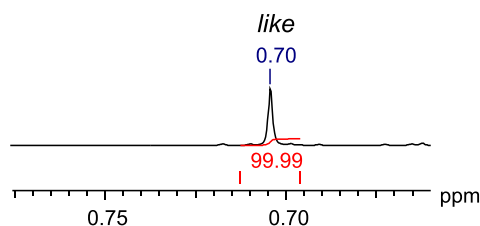


Es wurde Dimethoxysilan *rac-76* (241 mg, 0.69 mmol, 1.0 eq) in 7 mL Et₂O gelöst und bei einer Temperatur von –80 °C PhLi (1.9 M in Bu₂O, 0.36 mL, 0.69 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Es wurde H₂O (ca. 5 mL) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zuletzt wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 10% Vol. Et₃N) gereinigt. Das gewünschte Produkt wurde als dunkelrotes Öl erhalten (119 mg, 0.30 mmol, 44%). Die Isomerenzuordnung erfolgte über NMR-Spektroskopie.

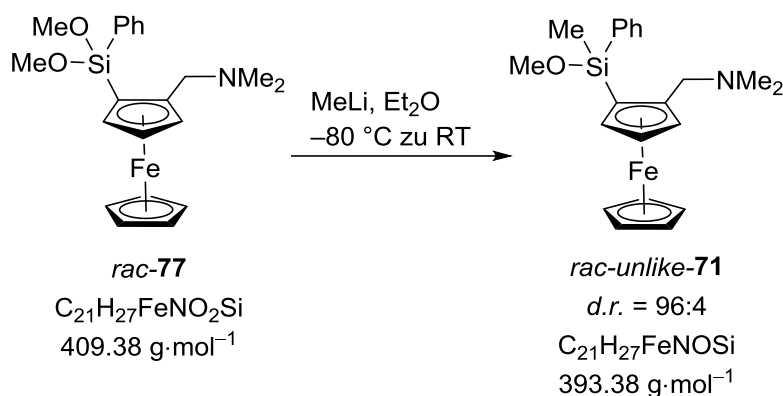
Die NMR-Daten entsprechen *rac-like-71*.

R_f 0.72 (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 10% Vol. Et₃N)

GC/EI-MS: D_{maj} t_R = 7.54 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 393 (95) [M⁺], 349 (7) [(M–NMe₂)⁺], 317 (67) [(M–Ph)⁺], 242 (100) [(M–PhMeSiOMe)⁺], 121 (59) [FeCp⁺].



6.2.2.7 Substratinduzierte Synthese von *rac-unlike-71*



Es wurde Dimethoxysilan *rac-77* (265 mg, 0.65 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Et₂O gelöst und bei –80 °C MeLi (1.6 M in Et₂O, 0.40 mL, 0.65 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Es wurde H₂O (ca. 5 mL) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zuletzt wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 10% Vol. Et₃N) gereinigt. Das gewünschte Produkt *rac-unlike-71* wurde als dunkelrotes Öl erhalten (126 mg, 0.32 mmol, 49%). Die Isomerenzuordnung erfolgte über NMR-Spektroskopie.

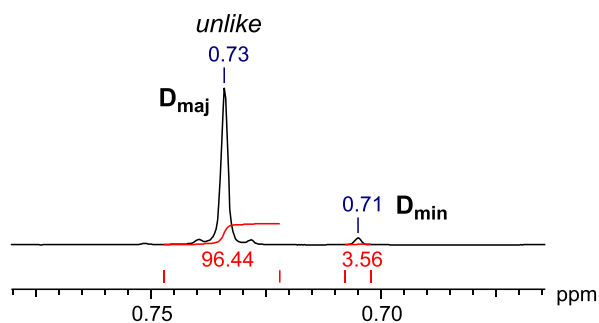
R_f 0.82 (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 10% Vol. Et₃N)

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = 0.73 (s, 3H; SiCH₃), D_{min} [s, 6H; N(CH₃)₂], D_{min} 2.70, (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), 3.48 (s, 3H; OCH₃), 3.63 (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), 4.09 (s, 5H; Cp-CH), 4.10-4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.13–4.15 (m, 1H; Cp-CH), 4.18–4.20 (m, 1H; Cp-CH), 7.23–7.29 (m, 3H; Ph-*H*_{ortho,para}), D_{min} 7.78–7.82 (m, 2H; Ph-*H*_{meta}) ppm.

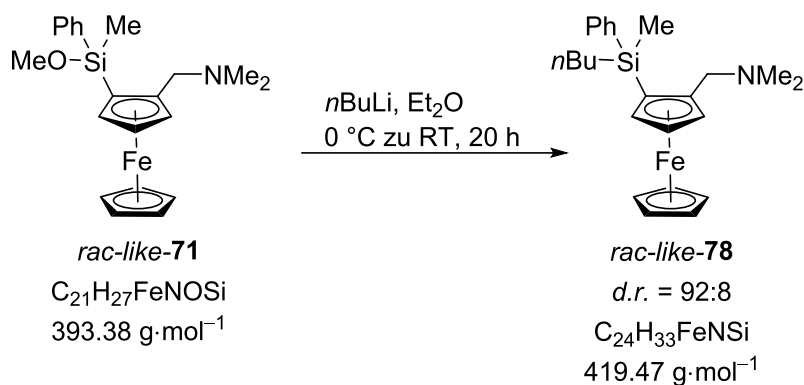
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = –2.0 (1C; SiCH₃), 45.2 [2C; N(CH₃)₂], 51.4 (1C; OCH₃), 60.0 (1C; CpCH₂N), 69.6 (1C, Cp-CSi), 69.9 (5C; Cp-CH), 70.5 (1C; Cp-CH), 74.5 (1C; Cp-CH), 76.1 (1C, Cp-CH), 91.0 (1C, Cp-CCH₂N), 128.3 (2C; Ph-C_{meta}), 129.9 (1C; Ph-C_{para}), 134.9 (2C; Ph-C_{ortho}), 138.7 (1C; Ph-CSi) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, C₆D₆): δ = 1.47 (1Si; SiMePh) ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 7.46$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 393 (100) [M⁺], 349 (8) [(M–NMe₂)⁺], 317 (69) [(M–Ph)⁺], 242 (90) [(M–PhMeSiOMe)⁺], 121 (49) [(FeCp)⁺].



6.2.2.8 Synthese von *n*Butylsilan *rac*-like-78



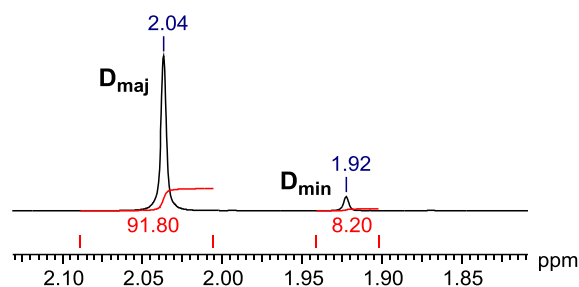
Es wurde Methoxysilan *rac*-like-71 (200 mg, 0.51 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.41 mL, 1.02 mmol, 2.0 eq) versetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit H₂O beendet und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 10/1 + 10% Vol. Et₃N) wurde *rac*-like-78 als dunkelrotes hochviskoses Öl erhalten (149 mg, 0.36 mmol, 70%). Die Konfigurationsbestimmung und Isomerenzuordnung erfolgte rückwirkend mit Hilfe der Festkörperstruktur von *rac*-95.

R_f 0.83 (*n*Pentan/Et₂O = 10/1 + 10% Vol. Et₃N)

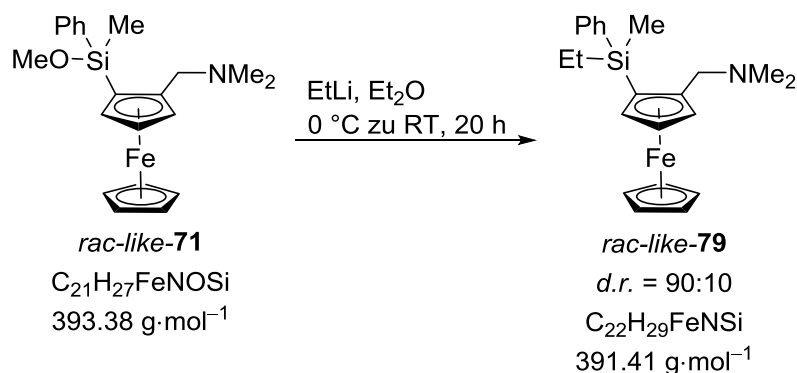
¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.69$ (s, 3H; SiCH₃), 0.91 (t, ³J_{HH}=7.09 Hz, 3H; CH₂CH₃), 1.17–1.30 (m, 2H; SiCH₂CH₂), 1.38–1.52 (m, 4H; SiCH₂CH₂CH₂CH₃), D_{min} 1.92, D_{maj} 2.04 [s, 6H; N(CH₃)₂], D_{maj} 2.62, D_{min} 2.64 (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), D_{min} 3.43, D_{maj} 3.54 (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), D_{maj} 3.96, D_{min} 4.00 (s, 5H; Cp-CH), D_{maj} 3.99, D_{min} 4.05 (m, 1H; Cp-CH), D_{maj} 4.08, D_{min} 4.12 (m, 1H; Cp-CH), D_{maj} 4.14, D_{min} 4.17 (m, 1H; Cp-CH), 7.20–7.32 (m, 3H; Ph-CH_{ortho,para}), D_{min} 7.73–7.75, D_{maj} 7.77–7.81 (m, 2H; Ph-CH_{meta}) ppm.

Experimentelles

{ ¹ H} ¹³ C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 3.0 (1C; SiCH ₃), 14.4 (1C; CH ₂ CH ₃), 15.7 (1C; SiCH ₂), 27.3 (1C; CH ₂ CH ₂ CH ₃ oder CH ₂ CH ₂ CH ₃), 27.6 (1C; CH ₂ CH ₂ CH ₃ oder CH ₂ CH ₂ CH ₃), 45.3 [2C; N(CH ₃) ₂], 60.4 (1C; CpCH ₂ N), 69.6 (5C; Cp-CH), 70.4 (1C; Cp-CH), 71.0 (1C; Cp-CSi), 74.8 (1C; Cp-CH), 76.2 (1C, Cp-CH), 90.7 (1C; Cp-CCH ₂ N), 129.4 (2C; Ph-C _{meta}), 135.3 (3C; Ph-C _{ortho,para}); 139.6 (1C; Ph-C _{ipso}) ppm.
{ ¹ H} ²⁹ Si-NMR	(79.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = D _{maj} -6.45, D _{min} -6.92 (1Si; SiCH ₃) ppm.
GC/EI-MS:	D _{min} t _R = 8.18 min [80 °C (1 min) – 40 °C min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 419 (92) [M ⁺], 375 (18) [(M-NMe ₂) ⁺], 319 (39) [M-NMe ₂ nBuH] ⁺ , 242 (100) [(M-PhMeSinBu) ⁺], 121 (51) [(CpFe) ⁺]. D _{maj} t _R = 8.25 min [80 °C (1 min) – 40 °C min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 419 (93) [M ⁺], 375 (21) [(M-NMe ₂) ⁺], 319 (36) [M-NMe ₂ nBuH] ⁺ , 242 (100) [(M-PhMeSinBu) ⁺], 121 (31) [(CpFe) ⁺].
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 68.72% H: 7.93% N: 3.34% gemessen: C: 69.5% H: 8.1% N: 3.0%



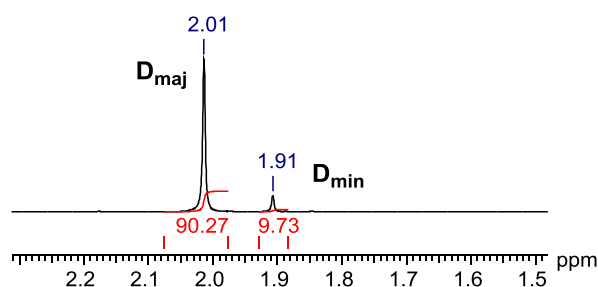
6.2.2.9 Synthese von Ethylsilan *rac-like-79*

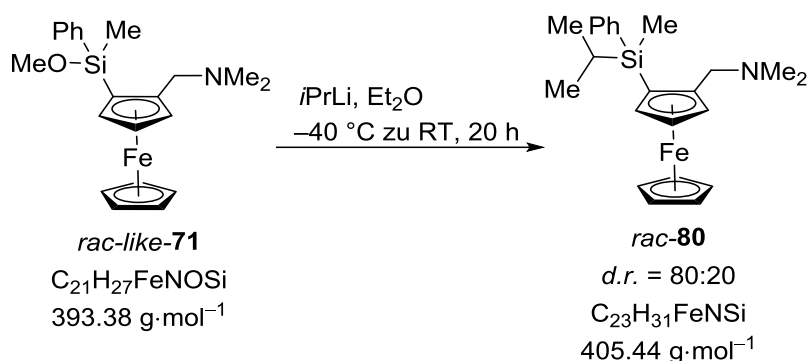


Es wurde Methoxysilan *rac-like-71* (100 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C mit EtLi (0.5 M in Pentan, 0.51 mL, 0.25 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit H₂O beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 10/1 + 10% Vol. Et₃N) wurde

rac-like-79 als dunkelrotes Öl erhalten (50 mg, 0.13 mmol, 50%). Die Konfigurationsbestimmung und Isomerenzuordnung erfolgte rückwirkend mit Hilfe der Festkörperstruktur von *rac-96*.

R _f	0.88 (<i>n</i> Pentan/Et ₂ O = 5/1 + 10% Vol. Et ₃ N)
¹ H-NMR	(400.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.65 (s, 3H; SiCH ₃), 1.07–1.14 [m, 3H; CH ₂ CH ₃], 1.14–1.27 (m, 2H; CH ₂ CH ₃), D _{min} 1.91, D _{maj} 2.01 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.62 (AB-System, ² J _{HH} =12.23 Hz, 1H; CpCH ₂ N), D _{min} 3.41 D _{maj} 3.52 (AB-System, ² J _{HH} =12.23 Hz, 1H; CpCH ₂ N), D _{maj} 3.95, D _{min} 3.98 (s, 5H; Cp-CH), D _{maj} 3.97, D _{min} 4.03 (m, H; Cp-CH), D _{maj} 4.07, D _{min} 4.11 (m, 1H; Cp-CH), D _{maj} 4.14, D _{min} 4.17 (m, H; Cp-CH), 7.20–7.32 (m, 3H; Ph-CH _{ortho,para}), D _{min} 7.69–7.73, D _{maj} 7.75–7.80 (m, 2H; Ph-CH _{meta}).
{ ¹ H} ¹³ C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.6 (1C; SiCH ₃), 7.7 (1C; SiCH ₂ CH ₃), 8.6 (1C, SiCH ₂ CH ₃), 45.3 [2C; N(CH ₃) ₂], 60.4 (1C; Cp-CH ₂ N), 69.6 (5C; Cp-CH), 70.4 (1C, Cp-CH), 70.8 (1C; Cp-CSi), 74.7 (1C; Cp-CH), 76.2 (1C; Cp-CH), 90.7 (1C; Cp-CCH ₂), 128.3 (2C; Ph-C _{ortho}), 129.4 (1C; Ph-C _{para}), 135.3 (2C; Ph-C _{meta}), 139.2 (1C, Ph-CSi) ppm.
{ ¹ H} ²⁹ Si-NMR	(79.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = D _{min} -5.52, D _{maj} -5.98 (1Si; SiMePh) ppm.
GC/EI-MS:	D _{min} t _R = 7.58 min [80 °C (1 min) – 40 °C min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 391 (97) [M ⁺], 347 (38) [(M-NMe ₂) ⁺], 319 (23) [(M-HNMe ₂ Et) ⁺], 242 (100) [(M-PhMeSiEt) ⁺], 121 (46) [(CpFe) ⁺]. D _{maj} t _R = 7.64 min [80 °C (1 min) – 40 °C min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 391 (100) [M ⁺], 347 (41) [(M-NMe ₂) ⁺], 319 (16) [(M-HNMe ₂ Et) ⁺], 242 (91) [(M-PhMeSiEt) ⁺], 121 (27) [(CpFe) ⁺].
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 67.51% H: 7.47% N: 3.58% gemessen: C: 67.7% H: 7.5% N: 3.2%



6.2.2.10 Synthese von Isopropylsilan *rac*-80

Es wurde Methoxysilan *rac-like-71* (412 mg, 1.07 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (10 mL) gelöst und *i*PrLi (0.7 M in Pentan, 3.06 mL, 2.14 mmol, 2.0 eq) bei –40 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von H₂O beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N) wurde *rac-80* als dunkelrotes Öl erhalten (146 mg, 0.36 mmol, 34%).

R_f 0.77 (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} 0.58, D_{maj} 0.71 (s, 3H; SiCH₃), D_{min} 1.97, D_{maj} 1.13 [d, ³J_{HH}=7.34 Hz, 3H; SiCH(CH₃)], D_{min} 1.13, D_{maj} 1.18 [d, ³J_{HH}=7.34 Hz, 3H; SiCH(CH₃)], D_{maj} 1.45, D_{min} 1.63 [sept, ³J_{HH}=7.34 Hz, 1H; SiCH(CH₃)₂], D_{min} 1.93, D_{maj} 2.06 [s, 6H; N(CH₃)₂], D_{min} 2.53, D_{maj} 2.61 (AB-System, ²J_{HH}=12.29 Hz, 1H; CpCH₂N), D_{min} 3.27, D_{maj} 3.56 (AB-System, ²J_{HH}=12.29 Hz, 1H; CpCH₂N), D_{maj} 3.85, D_{min} 3.95 (s, 5H; Cp-CH), 4.04–4.05 (m, 1H; Cp-CH), 4.08–4.10 (m, 1H; Cp-CH), 4.13–4.14 (m, 1H; Cp-CH), 7.22–7.31 (m, 3H; Ph-CH_{meta,para}), 7.74–7.79 (m, 2H; Ph-CH_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} –5.7, D_{maj} –5.8 (1C; SiCH₃), 15.3 [1C; SiCH(CH₃)₂], 18.9 (1C; SiCHCH₃), 19.2 (1C; SiCHCH₃), D_{min} 45.2, D_{maj} 45.4 [2C; N(CH₃)₂], D_{min} 59.9, D_{maj} 60.5 (1C; Cp-CH₂N), 69.6 (5C; Cp-CH), 69.8 (1C; Cp-CSi), 70.6 (1C; Cp-CH), D_{maj} 74.7, D_{min} 74.9 (1C; Cp-CH), D_{min} 76.6, D_{maj} 76.05 (1C; Cp-CH), D_{min} 90.7, D_{maj} 90.8 (1C; Cp-CCH₂), 128.7 (2C; Ph-C_{meta}), D_{maj} 129.4, D_{min} 129.4 (1C, Ph-C_{para}), D_{maj} 135.3 D_{min} 135.7 (2C; Ph-C_{ortho}), D_{min} 138.3, D_{maj} 139.0 (1C, Ph-CSi) ppm.

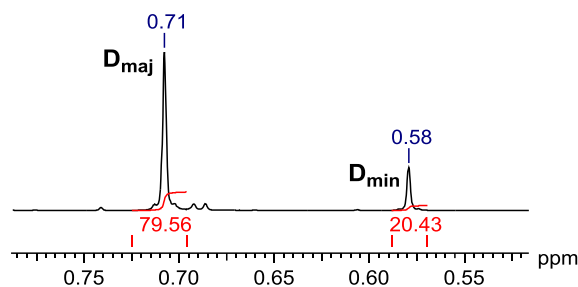
{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} –3.30, D_{maj} –3.06 (1Si; SiMePh) ppm.

GC/EI-MS: D_{\min} t_R = 8.37 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 405 (76) [M⁺], 361 (22) [(M-NMe₂)⁺], 319 (81) [(M-NMe₂-*i*Pr-H)⁺], 242 (100) [(M-PhMeSi*i*Pr)⁺], 121 (41) [(FeCp)⁺].

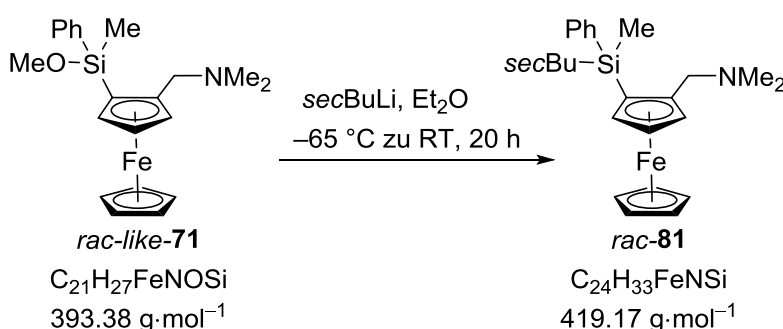
D_{maj} t_R = 8.41 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 405 (100) [M⁺], 361 (26) [(M-NMe₂)⁺], 319 (91) [(M-NMe₂-*i*PrH)⁺], 242 (84) [(M-PhMeSi*i*Pr)⁺], 121 (31) [(FeCp)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 68.14% H: 7.71% N: 3.45%

gemessen: C: 68.0% H: 8.0% N: 3.3%



6.2.2.11 Synthese von *s*Butylsilan *rac*-81



Es wurde Methoxysilan *rac-like*-71 (503 mg, 1.28 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (10 mL) gelöst und *s*BuLi (1.4 M in Cyclohexan, 1.83 mL, 2.56 mmol, 2.0 eq) bei –65 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von H₂O beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N) wurde *rac*-81 als dunkelrotes Öl erhalten (112 mg, 0.27 mmol, 21%).

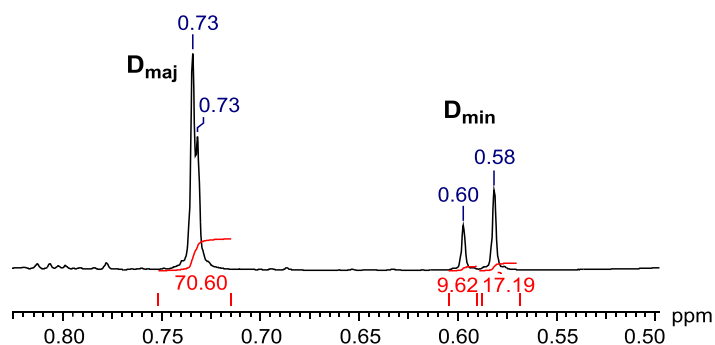
Durch die vielen Diastereomere ergeben sich sehr komplizierte NMR Spektren. Es sind jeweils die Verschiebungen aller Isomere angegeben, sofern möglich.

R_f 0.68 (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N)

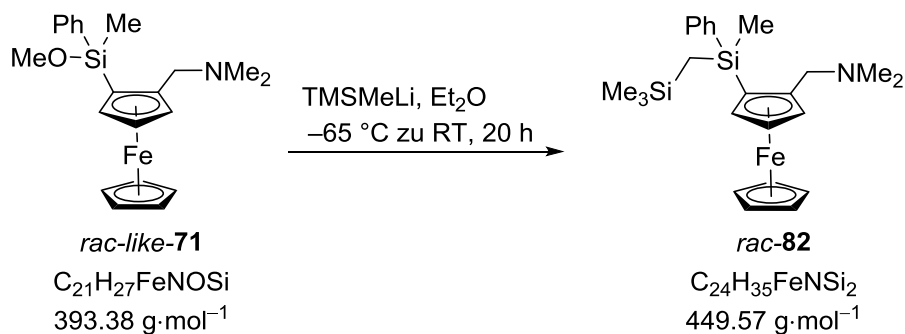
¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.58, 0.60, D_{maj} 0.73 (s, 3H; SiCH₃), 0.92–1.23 [m, 9H; *s*Butyl-*H*], 1.95, 1.96, D_{maj} 2.07 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.49, 2.54, D_{maj} 2.62 (AB-System, ²J_{HH}=12.29 Hz, 1H; CpCH₂N), 3.29, 3.56, D_{maj} 3.57

Experimentelles

	(AB-System, $^2J_{\text{HH}}=12.29$ Hz, 1H; CpCH ₂ N), D_{maj} 3.84, 3.93, 3.95 (s, 5H; Fe-C ₅ H ₅), 4.03–4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.08–4.10 (m, 1H; Cp-CH), 4.12–4.15 (m, 1H; Cp-CH), 7.19–7.31 (m, 3H; Ph- <i>H</i> _{ortho,para}), 7.74–7.83 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{meta}) ppm.								
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = zu dünn, Signale nicht gut erkennbar								
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.52 MHz, C ₆ D ₆): δ = –8.18, –3.79, –3.73, D_{maj} –3.35 (1Si; SiButyl) ppm.								
GC/EI-MS:	<p>$t_{\text{R}} = 8.37$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 419 (69) [M⁺], 374 (15) [(M–NMe₂)⁺], 319 (100) [(M–NMe₂sBuH)⁺], 242 (92) [(M–PhMeSisBu)⁺] 121 (47) [(FeCp)⁺].</p> <p>$T_{\text{R}} = 8.41$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 419 (73) [M⁺], 374 (13) [(M–NMe₂)⁺], 319 (100) [(M–NMe₂sBuH)⁺], 242 (94) [(M–PhMeSisBu)⁺] 121 (47) [(FeCp)⁺].</p> <p>D_{maj} $t_{\text{R}} = 8.52$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 419 (76) [M⁺], 374 (18) [(M–NMe₂)⁺], 319 (100) [(M–NMe₂sBuH)⁺], 242 (74) [(M–PhMeSisBu)⁺] 121 (39) [(FeCp)⁺].</p>								
Elementaranalyse:	<table border="0"> <tr> <td>theoretisch:</td> <td>C: 68.72%</td> <td>H: 7.93%</td> <td>N: 3.34%</td> </tr> <tr> <td>gemessen:</td> <td>C: 69.1%</td> <td>H: 8.3%</td> <td>N: 3.0%</td> </tr> </table>	theoretisch:	C: 68.72%	H: 7.93%	N: 3.34%	gemessen:	C: 69.1%	H: 8.3%	N: 3.0%
theoretisch:	C: 68.72%	H: 7.93%	N: 3.34%						
gemessen:	C: 69.1%	H: 8.3%	N: 3.0%						



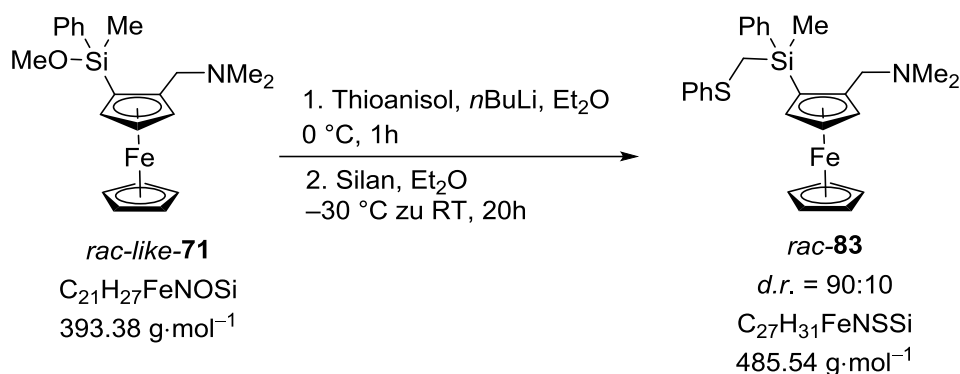
6.2.2.12 Synthese von Trimethylsilylmethylsilan *rac*-82



Es wurde Methoxysilan *rac*-like-71 (452 mg, 1.15 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (10 mL) gelöst und TMSMeLi (1.0 M in Pentan, 2.30 mL, 2.30 mmol, 2 eq) bei –65 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die

Reaktion durch Zugabe von H₂O beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N) wurde *rac*-**82** als dunkelrotes Öl erhalten (75 mg, 0.17 mmol, 15%).

R _f	0.57 (<i>n</i> Pentan/Et ₂ O = 5/1 + 5% Vol. Et ₃ N)
¹ H-NMR	(600.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.05 [s, 3H; Si(CH ₃) ₃], 0.48 (AB-System, ² J _{HH} =13.75 Hz, 1H; SiCH ₂ Si), 0.58 (AB-System, ² J _{HH} =13.75 Hz, 1H; SiCH ₂ Si), D _{min} 0.74, D _{maj} 0.79 (s, 3H; SiCH ₃), D _{min} 1.93, D _{maj} 2.03 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.57 (AB-System, ² J _{HH} =12.20 Hz, 1H; CpCH ₂ N), 3.61 (AB-System, ² J _{HH} =12.20 Hz, 1H; CpCH ₂ N), D _{maj} 3.94, D _{min} 3.97 (s, 5H; Cp-CH), 3.96–3.97 (m, 1H; Cp-CH), 4.04–4.07 (m, 1H; Cp-CH), 4.09–4.11 (m, 1H; Cp-CH), 7.21–7.29 (m, 3H; Ph-CH _{ortho,para}), 7.77–7.80 (m, 2H; Ph-CH _{meta}) ppm.
{ ¹ H} ¹³ C-NMR	(150.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = -0.61 (1C; SiCH ₃), -2.04 [3C; Si(CH ₃) ₃], 3.2 (1C; SiCH ₂ Si), D _{min} 45.1, 45.3 D _{maj} [2C; N(CH ₃) ₂], 60.4 (1C; Cp-CH ₂ N), D _{maj} 69.5, D _{min} 69.6 (5C; Cp-CH), 70.1 (1C; Cp-CH), 73.3 (1C; Cp-CSi), 74.8 (1C; Cp-CH), 76.1 (1C; Cp-CH), 90.4 (1C; Cp-CCH ₂), 128.1 (2C; Ph-C _{meta}), 129.3 (1C, Ph-C _{para}), 135.1 (2C; Ph-C _{ortho}), 140.6 (1C, Ph-CSi) ppm.
GC/EI-MS:	D _{min} t _R = 8.43 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 449 (68) [M ⁺], 406 (7) [(M-NMe ₂ H) ⁺], 242 (100) [(M-PhMeSiCH ₂ SiMe ₃) ⁺], 121 (19) [(FeCp) ⁺]. D _{maj} t _R = 8.49 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 449 (84) [M ⁺], 406 (4) [(M-NMe ₂ H) ⁺], 242 (100) [(M-PhMeSiCH ₂ SiMe ₃) ⁺], 121 (15) [(FeCp) ⁺].
Kristallstruktur:	s. Kapitel 4.2.2.1, Abbildung 4.36
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 64.12% H: 7.85% N: 3.12% gemessen: C: 64.2% H: 7.8% N: 2.9%

6.2.2.13 Synthese von Ferrocenylsilan *rac-83*


Es wurde Thioanisol (237 mg, 1.91 mmol, 1.5 eq) in Et₂O (5 mL) gelöst, bei 0 °C *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.76 mL, 1.91 mmol, 1.5 eq) zugegeben und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung des lithiierten Thioanisols wurde auf -30 °C abgekühlt, und zu einer ebenfalls auf -30 °C temperierten Lösung von Methoxysilan *rac-like-71* (500 mg, 1.27 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (5 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von H₂O beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N) wurde *rac-83* als dunkelrotes Öl erhalten (354 mg, 0.73 mmol, 57%).

R_f 0.46 (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N)

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.84 (s, 3H; SiCH₃), 1.97 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.56 (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), 2.77 (AB-System, ²J_{HH}=11.74 Hz, 1H; SCH₂Si), 3.00 (AB-System, ²J_{HH}=11.74 Hz, 1H; SCH₂Si), 3.74 (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), 3.98–3.99 (m, 1H; Cp-CH), 4.02 (s, 5H; Cp-CH), 4.06–4.07 (m, 1H; Cp-CH), 4.11–4.12 (m, 1H; Cp-CH), 6.89–6.94 (m, 1H; SPh-CH_{para}), 7.03–7.09 (m, 2H; SPh-CH_{ortho}), 7.22–7.29 (m, 3H; SiPh-CH_{ortho,para}), 7.30–7.34 (m, 2H; SPh-CH_{meta}), 7.79–7.82 (m, 2H; SiPh-CH_{meta}) ppm.

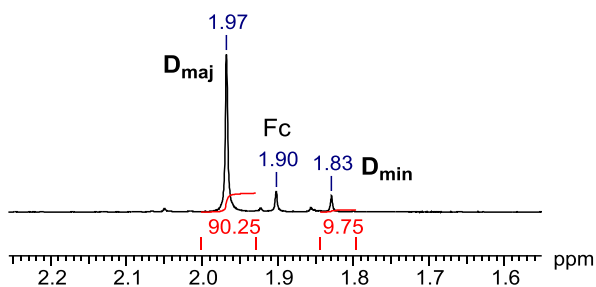
¹H¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = -2.7 (1C; SiCH₃), 17.5 (1C; SCH₂Si), 45.2 [2C; N(CH₃)₂], 60.4 (1C; Cp-CH₂N), 69.0 (1C; Cp-CSi), 69.8 (5C; Cp-CH), 70.5 (1C; Cp-CH), 75.0 (1C; Cp-CH), 76.6 (1C; Cp-CH), 90.9 (1C; Cp-CCH₂), 125.0 (1C; SPh-C_{para}), 126.7 (2C; SPh-C_{meta}), 128.3 (2C; SiPh-C_{ortho}), 129.3 (2C; SPh-C_{ortho}), 129.9 (1C; SiPh-C_{para}), 135.2 (2C; SiPh-C_{meta}), 138.1 (1C; SPh-C_{ipso}), 141.9 (1C; SiPh-C_{ipso}) ppm.

¹H²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -7.43 (1Si; SiCH₂SPh) ppm.

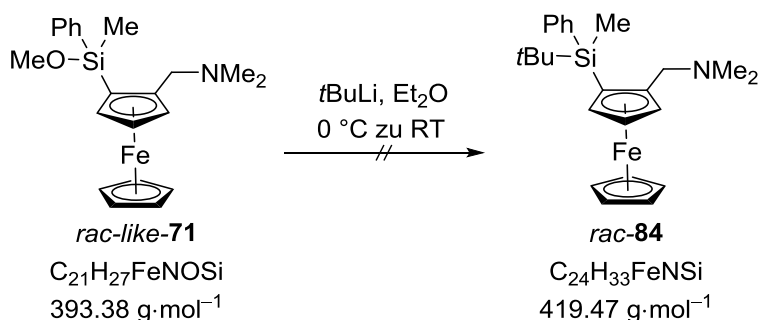
GC/EI-MS: D_{\min} $t_R = 25.99$ min [80 °C (1 min) – 30 °C·min⁻¹ – 300 °C (23 min)]; m/z (%): 485 (23) [M⁺], 440 (54) [(M–HNMe₂)⁺], 362 (43) [(M–CH₂SPh)⁺], 319 (100) [(M–SPhCHNMe₂)⁺], 242 (8) [(M–MePhSiCH₂SPh)⁺], 121 (24) [(FeCp)⁺].

D_{maj} $t_R = 20.01$ min [80 °C (1 min) – 30 °C·min⁻¹ – 300 °C (23 min)]; m/z (%): 485 (19) [M⁺], 440 (7) [(M–HNMe₂)⁺], 362 (38) [(M–CH₂SPh)⁺], 319 (100) [(M–SPhCHNMe₂)⁺], 242 (9) [(M–MePhSiCH₂SPh)⁺], 121 (31) [(FeCp)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 66.79% H: 6.44% N: 2.88%
gemessen: C: 67.1% H: 6.6% N: 3.1%



6.2.2.14 Reaktion von *t*BuLi mit Methoxysilan *rac-like-71*



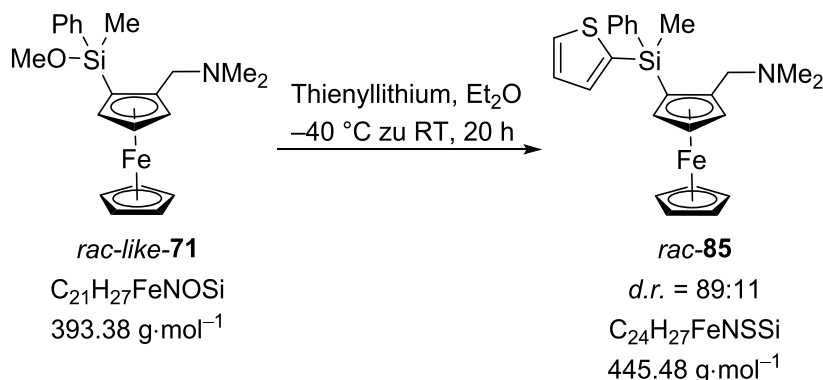
Es wurde Methoxysilan *rac-like-71* (200 mg, 0.51 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (5 mL) gelöst und *t*BuLi (1.9 M in Pentan, 0.26 mL, 0.51 mmol, 1.0 eq) bei 0 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von H₂O beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Analyse des Rohprodukts mit GC/MS zeigte keine Bildung des gewünschten Produkts. Es wurde lediglich Edukt reisoliert.

Nachweis der lithiierten Spezies:

Es wurde Methoxysilan *rac-like-71* (50 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (5 mL) gelöst und *t*BuLi (1.9 M in Pentan, 0.07 mL, 0.13 mmol, 1.0 eq) bei 0 °C zugegeben. Die Reaktionslösung

wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von D₂O (1 mL) beendet. Die Analyse der organischen Phase mit GC/MS zeigte das Edukt in einfach deuterierter Form.

6.2.2.15 Synthese von Thienylsilan *rac-85*



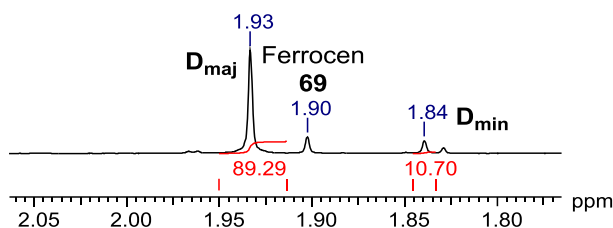
Es wurde Methoxysilan *rac-like-71* (478 mg, 1.22 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (7 mL) gelöst und Thienyllithium (1.0 M in THF/Hexan, 1.83 mL, 1.83 mmol, 1.5 eq) bei –40 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger gesättigter NaCl Lösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N) wurde *rac-85* als dunkelroter Feststoff erhalten (387 mg, 0.87 mmol, 71%).

R_f 0.50 (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N)

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.96 (s, 3H; SiCH₃), D_{min} 1.84, D_{maj} 1.93 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.61 (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), 3.35 (AB-System, ²J_{HH}=12.23 Hz, 1H; CpCH₂N), D_{maj} 4.01, D_{min} 4.03 (s, 5H; Cp-CH), 4.06–4.07 (m, 1H; Cp-CH), 4.11–4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.11–4.22 (m, 1H; Cp-CH), 6.99 (dd, ³J_{HH}=3.42 Hz, ³J_{HH}=4.65 Hz, 1H; SCHCH) 7.21–7.24 (m, 3H; Ph-CH_{ortho,para}), 7.31 (dd, ⁴J_{HH}=0.98 Hz, ³J_{HH}=4.65 Hz, 1H; SCCH), 7.39 (dd, ⁴J_{HH}=0.86 Hz, ³J_{HH}=3.30 Hz, 1H; SCH), 7.82–7.74 (m, 2H; Ph-CH_{meta}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = –0.4 (1C; SiCH₃), 45.3, [2C; N(CH₃)₂], 59.8, D_{maj} (1C; Cp-CH₂N), 69.1 (1C; Cp-CSi), 69.9 (5C; Cp-CH), 70.7 (1C; Cp-CH), 74.9 (1C; Cp-CH), 76.6 (1C; Cp-CH), 91.3 (1C; Cp-CCH₂), 129.8 (1C; Ph-C_{para}), 131.8 (1C; SCCH), 135.8 (2C; Ph-C_{meta}), 137.8 (1C; SCH),

	137.9 (1C; SCSi), 138.5 (1C; Ph-C _{ipso}) ppm. 3C liegen unter dem Lösemittelsignal (2C; Ph-C _{para}) und (1C; SCHCH).
¹ H/ ²⁹ Si-NMR	(79.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = D _{min} -14.77, D _{maj} -15.28 (1Si; SMePh) ppm.
GC/EI-MS:	D _{maj} t _R = 10.29 min [80 °C (1 min) – 30 °C·min ⁻¹ – 300 °C (23 min)]; m/z (%): 445 (100) [M ⁺], 242 (98) [(M–PhMeSi <i>i</i> Pr) ⁺], 121 (25) [(FeCp) ⁺]. D _{min} t _R = 10.31 min [80 °C (1 min) – 30 °C·min ⁻¹ – 300 °C (23 min)]; m/z (%): 445 (99) [M ⁺], 242 (100) [(M–PhMeSi <i>i</i> Pr) ⁺], 121 (26) [(FeCp) ⁺].
Kristallstruktur:	s. Kapitel 4.2.2.1, Abbildung 4.35
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 64.71% H: 6.11% N: 3.14% gemessen: C: 64.7% H: 6.0% N: 3.1%

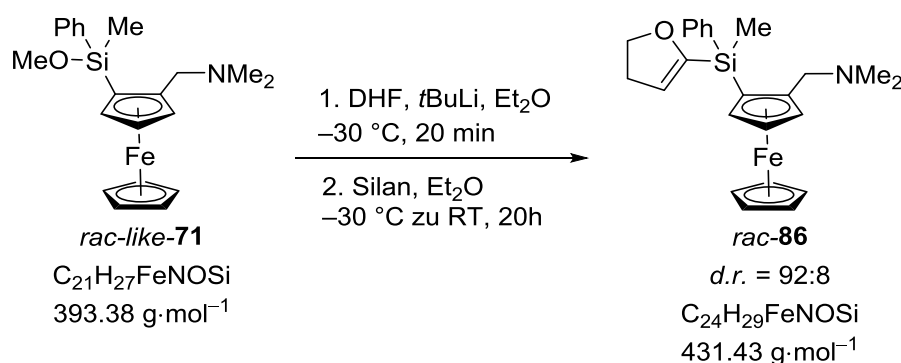


6.2.2.16 Bildung des Hydrochlorids von Thienylsilan *rac*-85-HCl

Zur Bildung des Hydrochlorids wurde Thienylsilan *rac*-85 (50 mg, 0.11 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (1 mL) gelöst und HCl (2.0 M in Et₂O, 0.06 mL, 0.11 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der zurückgebliebene Feststoff aus Toluol umkristallisiert. Nach vier Tagen bei 4 °C wurden gelbe Nadeln erhalten.

Die Molekülstruktur im Kristall *rac*-85·HCl ist in Kap. 4.2.2.1, Abbildung 4.34 beschrieben.

6.2.2.17 Synthese von Dihydrofuranylsilan *rac*-86



Es wurde Dihydrofuran (0.11 mL, 1.45 mmol, 1.1 eq) in Et₂O (3 mL) gelöst bei –30 °C *t*BuLi (1.9 M in Pentan, 0.74 mL, 1.40 mmol, 1.1 eq) zugegeben und für 20 min gerührt. Die Lösung des lithiierten Dihydrofurans wurde zu einer ebenfalls auf –30 °C temperierten Lösung von Methoxysilan *rac*-like-71 (500 mg, 1.27 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (5 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die

Experimentelles

Reaktion durch Zugabe von H₂O beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Mg₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 10/1 + 5% Vol. Et₃N) wurde *rac*-**86** als dunkelrotes Öl erhalten (321 mg, 0.74 mmol, 59%).

R_f 0.54 (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N)

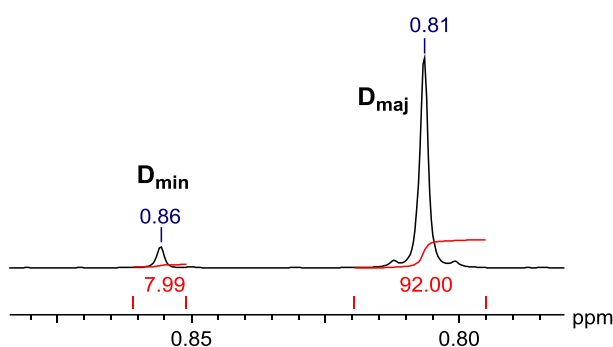
¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.81 (s, 3H; SiCH₃), 2.04 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.30 (ddt, ²J_{HH}=1.47 Hz, ³J_{HH}=2.57 Hz, ³J_{HH}=9.72 Hz, 1H; OCH₂CH₂), 2.79 (AB-System, ²J_{HH}=12.47 Hz, 1H; CpCH₂N), 3.58 (AB-System, ²J_{HH}=12.29 Hz, 1H; CpCH₂N), 4.12 (t, ³J_{HH}=9.72 Hz, 2H; OCH₂), 4.13 (s, 5H; Cp-CH), 4.14 (s, 1H; Cp-CH), 4.15–4.16 (m, 1H; Cp-CH), 4.28–4.29 (m, 1H; Cp-CH), 5.27 (t, ³J_{HH}=2.57 Hz, 1H; OCCH), 7.20–7.28 (m, 3H; Ph-CH_{ortho,para}), 7.94–7.95 (m, 2H; Ph-CH_{meta}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ = -2.5 (1C; SiCH₃), 31.4 (1C; OCH₂CH₂), 45.4 [2C; N(CH₃)₂], 59.7 (1C; Cp-CH₂N), 67.8 (1C; Cp-Csi), 70.0 (5C; Cp-CH), 70.8 (1C; Cp-CH), 71.0 (1C; OCH₂), 74.7 (1C; Cp-CH), 76.2 (1C; Cp-CH), 91.3 (1C; Cp-CCH₂), 115.0 (1C; OCCH), 128.1 (2C; Ph-C_{ortho}), 129.8 (1C; Ph-C_{para}), 135.8 (2C; Ph-C_{meta}), 137.7 (1C; Ph-Csi), 161.3 (1C; OCSi) ppm.

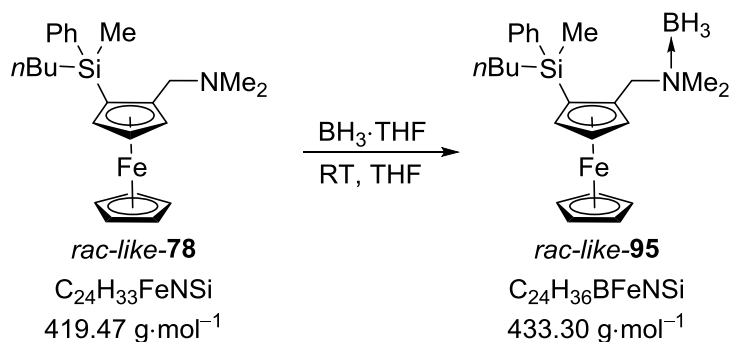
{¹H}²⁹Si-NMR (119.26 MHz, C₆D₆): δ = -19.41 (1Si; SiDHF) ppm.

GC/EI-MS: t_R = 9.63 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 431 (100) [M⁺], 486 (8) [(M–HNMe₂)⁺], 359 (29) [(M–MeCHNMe₂)⁺], 242 (68) [(M–MePhSiDHF)⁺], 121 (35) [(FeCp)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 66.82 H: 6.78% N: 3.25%
gemessen: C: 66.8% H: 6.9% N: 3.3%



6.2.2.18 Bildung des Boranaddukts *rac-like-95*



Zu *n*Butylsilan *rac-like-78* (127 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq) in THF (3 mL) wurde BH_3 (1.0 M in THF, 0.30 mL, 0.30 mmol, 1.0 eq) bei Raumtemperatur zugegeben und für 3 h gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Hochvakuum entfernt, und der zurückgebliebene Feststoff in Et_2O aufgenommen. Nach Verdampfen des Lösemittels über Nacht kristallisierte *rac-like-95* in Form orangefarbener Blöcke aus.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.50$ (s, 3H; SiCH_3), 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.09$ Hz, 3H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.09–1.17 (m, 1H; SiCH_2CH_2), 1.29–1.37 (m, 1H; SiCH_2CH_2), 1.38–1.51 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.96 (s, 3H; NCH_3), 2.10 (s, 3H; NCH_3), 2.15–2.93 (br.s., 3H; BH_3), 3.82 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.30$ Hz, 1H; CpCH_2N), D_{maj} 3.84, D_{min} 3.89 (s, 5H; Cp-CH), 3.96 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.30$ Hz, 1H; CpCH_2N), 4.01–4.03 (m, 1H; Cp-CH), 4.05–4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.13 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz; Cp-CH), 7.17–7.22 (m, 3H; $\text{Ph-CH}_{\text{ortho,para}}$), 7.50–7.55 (m, 2H; $\text{Ph-CH}_{\text{meta}}$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.9$ (1C; SiCH_3), 14.4 (1C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 15.7 (1C; SiCH_2CH_2), 27.4 (2C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 49.7 (1C; NCH_3), 50.0 (1C; NCH_3), 63.7 (1C; $\text{Cp-CH}_2\text{N}$), 70.0 (5C; Cp-CH), 72.6 (1C; Cp-CSi), 72.8 (1C; Cp-CH), 75.5 (1C; Cp-CH), 76.7 (1C; Cp-CH), 83.0 (1C; Cp-CCH_2), 128.5 (2C, $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 129.7 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 134.7 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 138.9 (1C; Ph-CSi) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.48$ (1Si; SiMePh) ppm.

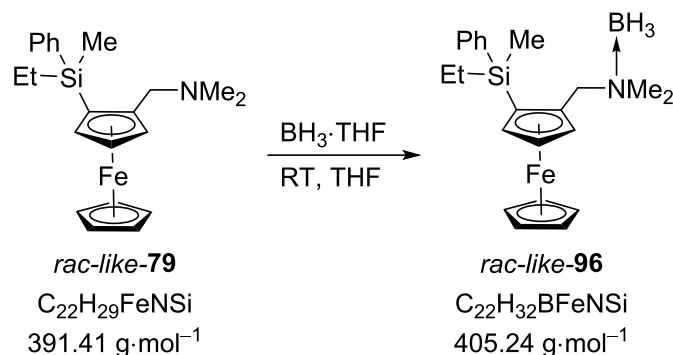
$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.90$ (1B; NBH_3) ppm.

GC/EI-MS: D_{min} $t_{\text{R}} = 8.17$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min $^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 419 (95) [(M– BH_3) $^+$], 375 (19) [(M– NMe_2BH_3) $^+$], 319 (37) [(M– $\text{NMe}_2\text{BH}_3n\text{BuH}$) $^+$], 242 (100) [(M– $\text{PhMeSi}n\text{BuBH}_3$) $^+$], 121 (38) [(CpFe) $^+$]. D_{maj} $t_{\text{R}} = 8.24$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min $^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 419 (92) [(M– BH_3) $^+$], 375 (21) [(M– NMe_2BH_3) $^+$], 319 (35) [(M– $\text{NMe}_2\text{BH}_3n\text{BuH}$) $^+$], 242 (100) [(M– $\text{PhMeSi}n\text{BuBH}_3$) $^+$], 121 (30) [(CpFe) $^+$].

Kristallstruktur: s. Kapitel 4.2.2.1, Abbildung 4.31

Elementaranalyse:	theoretisch:	C: 66.53%	H: 8.37%	N: 3.23%
	gemessen:	C: 66.7%	H: 8.9%	N: 2.5%

6.2.2.19 Bildung des Boranaddukts *rac-like-96*



Zu Ethylsilan *rac-like-79* (82 mg, 0.21 mmol, 1.0 eq) in THF (5 mL) wurde BH_3 (1.0 M in THF, 0.21 mL, 0.21 mmol, 1.0 eq) bei Raumtemperatur zugegeben und für 3 h gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Hochvakuum entfernt, und der zurückgebliebene Feststoff in Et_2O aufgenommen. Nach Verdampfen des Lösemittels über Nacht kristallisierte *rac-like-96* in Form orangefarbener Blöcke aus.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.45$, (s, 3H; SiCH_3), 0.99–1.12 (m, 4H; CH_2CH_3), 1.19–1.31 (m, 1H; CH_2CH_3), D_{\min} 1.78, D_{maj} 1.93 (s, 3H; NCH_3), D_{\min} 2.03, D_{maj} 2.08 (s, 3H; NCH_3), 2.20–3.01 (br.s., 3H; BH_3), 3.80 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.31$ Hz, 1H; CpCH_2N), D_{maj} 3.82, D_{\min} 3.86 (s, 5H; Cp-CH), 3.91 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.31$ Hz, 1H; CpCH_2N), 3.99–4.01 (m, 1H; Cp-CH), 4.04–4.05 (m, 1H; Cp-CH), 4.12–4.14 (m, 1H; Cp-CH), 7.10–7.20 unter Solvent (m, 3H; $\text{Ph-CH}_{\text{ortho,para}}$), D_{\min} 7.35–7.40, D_{maj} 7.44–7.48 (m, 2H; $\text{Ph-CH}_{\text{meta}}$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$ (1C; SiCH_3), 7.6 (1C; SiCH_2CH_3), 8.8 (1C, SiCH_2CH_3), 49.7 (1C; NCH_3), 50.0 (1C; NCH_3), 63.7 (1C; $\text{Cp-CH}_2\text{N}$), 70.0 (5C; Cp-CH), 72.5 (1C, Cp-CSi), 72.8 (1C; Cp-CH), 75.5 (1C; Cp-CH), 76.7 (1C; Cp-CH), 82.9 (1C; Cp-CCH_2), 128.51 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 129.7 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{para}}$) 134.7 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 138.6 (1C, Ph-CSi) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.18$ (1Si; SiMePh) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.87$ (1B; NBH_3) ppm.

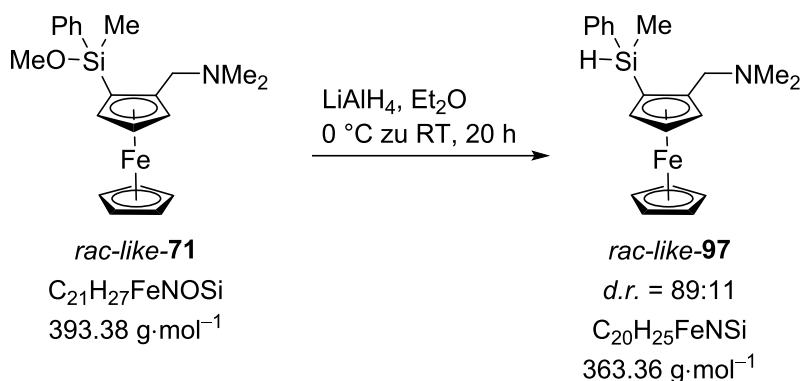
GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 7.65$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min $^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 391 (100) [M^+], 347 (35) [(M-NMe_2) $^+$], 319 (15) [($\text{M-NMe}_2\text{EtH}$) $^+$], 242 (64) [(M-PhMeSiEt) $^+$].

Kristallstruktur: s. Kapitel 4.2.2.1, Abbildung 4.32

Elementaranalyse:	theoretisch:	C: 65.21%	H: 7.96%	N: 3.46%
-------------------	--------------	-----------	----------	----------

gemessen: C: 63.5% H: 7.9% N: 3.2%

6.2.2.20 Synthese von Hydridosilan *rac-like-97*



Es wurde Methoxysilan *rac-like-71* (500 mg, 1.27 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (5 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und zu einer ebenfalls auf 0 °C kalten Lösung von $LiAlH_4$ (73 mg, 1.91 mmol, 1.5 eq) in Et_2O (5 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile durch inerte Filtration abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Reinigung durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 170 °C, Druck: $3\cdot 10^{-1}$ mbar) wurde *rac-like-97* als dunkelrotes Öl erhalten (356 mg, 0.98 mmol, 77%). Die Bestimmung der Konfiguration Zuordnung der Isomere erfolgte rückwirkend mit Hilfe der Festkörperstruktur von *rac-like-99*.

1H -NMR (400.3 MHz, C_6D_6): δ = D_{maj} 0.61, D_{min} 0.69 (d, $^2J_{HH}=3.79$ Hz, 3H; $SiCH_3$), D_{maj} 1.96, D_{min} 2.02 [s, 6H; $(NCH_3)_2$], D_{min} 2.74, D_{maj} 2.88 (AB-System, $^2J_{HH}=12.47$ Hz, 1H; $CpCH_2N$), D_{maj} 3.56, D_{min} 3.63 (AB-System, $^2J_{HH}=12.47$ Hz, 1H; $CpCH_2N$), D_{min} 3.95, D_{maj} 3.98 (s, 5H; $Cp-CH$), D_{maj} 4.02–4.03, D_{min} 4.05–4.06 (m, 1H; $Cp-CH$), D_{min} 4.08–4.09, D_{maj} 4.12–4.13 (m, 1H; $Cp-CH$), D_{min} 4.17–4.18, D_{maj} 4.25–4.26 (m, 1H; $Cp-CH$), 5.22 (q, $^3J_{HH}=3.79$ Hz, 1H; $Si-H$), 7.19–7.26 (m, 3H; $Ph-H_{ortho,para}$), 7.71–7.78 (m, 2H; $Ph-H_{meta}$) ppm.

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = –3.5 (1C; $SiCH_3$), 45.2 [2C; $N(CH_3)_2$], 59.8 (1C; $CpCH_2N$), 68.0 (1C; $Cp-CSi$), 69.8 (5C; $Cp-CH$), 70.8 (1C; $Cp-CH$), 74.2 (1C; $Cp-CH$), 75.3 (1C; $Cp-CH$), 91.7 (1C; $Cp-CCH_2N$), 128.2 (2C; $Ph-C_{meta}$), 129.6 (1C; $Ph-C_{para}$), 135.4 (2C; $Ph-C_{ortho}$), 138.4 (1C; $Ph-CSi$) ppm.

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ = –20.87 (1Si; SiH) ppm.

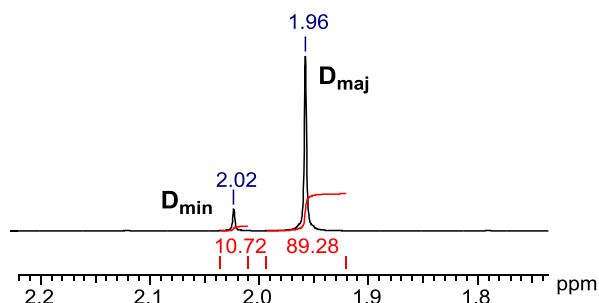
^{29}Si -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ = –20.83 (d, $^1J_{SiH}=197.21$ Hz, 1Si; SiH) ppm.

GC/EI-MS: D_{maj} t_R = 7.14 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min $^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 363 (100) [M^+], 318 (67) [($M-HNMe_2$) $^+$], 317 (66) [($M-HNMe_2H$) $^+$], 305 (13) [($M-CH_2NMe_2$) $^+$], 242 (73) [($M-PhMeSiH$) $^+$], 121 (31) [($CpFe$) $^+$].

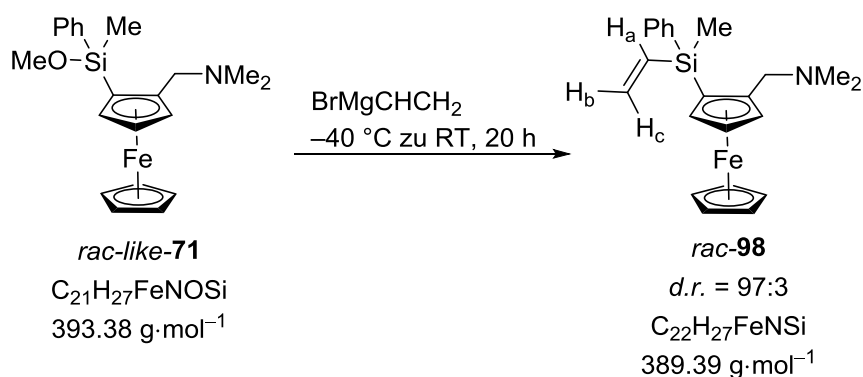
Experimentelles

D_{\min} t_R = 7.16 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 363 (100) [M⁺], 318 (60) [(M–HNMe₂)⁺], 317 (65) [M–HNMe₂–H]⁺, 305 (12) [(M–CH₂NMe₂)⁺], 242 (76) [(M–PhMeSiH)⁺], 121 (37) [(CpFe)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 66.11% H: 6.94% N: 3.85%
gemessen: C: 66.1% H: 6.9% N: 3.7%



6.2.2.21 Synthese von Vinylsilan *rac-98*

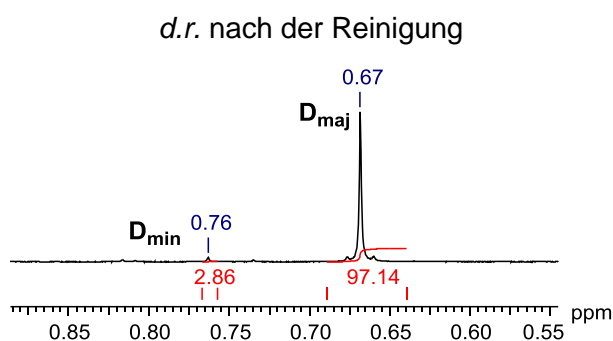


Es wurde Methoxysilan *rac-like-71* (500 mg, 1.27 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (7 mL) gelöst und Vinylmagnesiumbromid (0.7 M in Pentan, 2.73 mL, 1.91 mmol, 1.5 eq) bei –40 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger gesättigter NaCl Lösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N) wurde *rac-98* als dunkelrotes Öl erhalten (210 mg, 0.54 mmol, 42%).

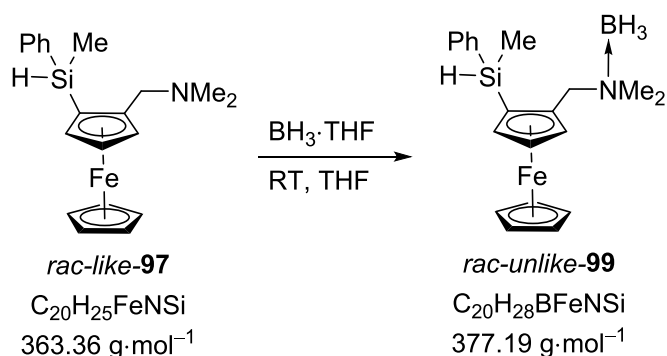
R_f 0.58 (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N)

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = D_{maj} 0.67, D_{min} 0.76 (s, 3H; SiCH₃), D_{min} 1.93, D_{maj} 1.96 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.69 (AB-System, ²J_{HH}=2.35 Hz, 1H; CpCH₂N), 3.54 (AB-System, ²J_{HH}=12.35 Hz, 1H; CpCH₂N), 3.99 (s, 5H; Cp-CH), 4.02–4.03 (m, 1H; Cp-CH), 4.11–4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.20–4.22 (m, 1H; Cp-CH), 5.91 (dd, ²J_{HH}=3.79 Hz, ³J_{HH}=20.42 Hz, 1H; SiCHCH_c), 6.13 (dd, ²J_{HH}=3.79 Hz, ³J_{HH}=14.55 Hz, 1H; SiCHCH_b), 6.68

	(dd, $^3J_{\text{HH}}=14.55$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=20.42$ Hz, 1H; SiCH _a), 7.20–7.26 (m, 3H; Ph- <i>H</i> _{ortho,para}), 7.73–7.77 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{meta}) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): $\delta = -2.6$ (1C; SiCH ₃), 45.2 [2C; N(CH ₃) ₂], 60.1 (1C; Cp-CH ₂ N), 69.0 (1C, Cp-CSi), 69.7 (5C; Cp-CH), 70.6 (1C; Cp-CH), 74.7 (1C; Cp-CH), 76.0 (1C; Cp-CH), 91.3 (1C; Cp-CCH ₂ N), 128.1 (2C; Ph-C _{ortho}), 129.4 (1C; Ph-C _{para}), 133.7 (1C; SiCH=CH ₂), 135.5 (2C; Ph-C _{meta}), 138.3 (1C; SiCH=CH ₂), 138.9 (1C, Ph-CSi) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR	(79.5 MHz, C ₆ D ₆): $\delta = -14.54$ (1Si; SiMePh) ppm.
GC/EI-MS:	$t_{\text{R}} = 7.67$ min [Standard]; m/z (%): 389 (100) [M ⁺], 346 (20) [(M-NMe ₂) ⁺], 317 (30) [M-NMe ₂ Vinyl-H] ⁺ , 242 (64) [(M-PhMeSiVinyl) ⁺], 121 (28) [(CpFe) ⁺].
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 67.9% H: 7.0% N: 3.6%
	gemessen: C: 67.9% H: 7.1% N: 3.5%



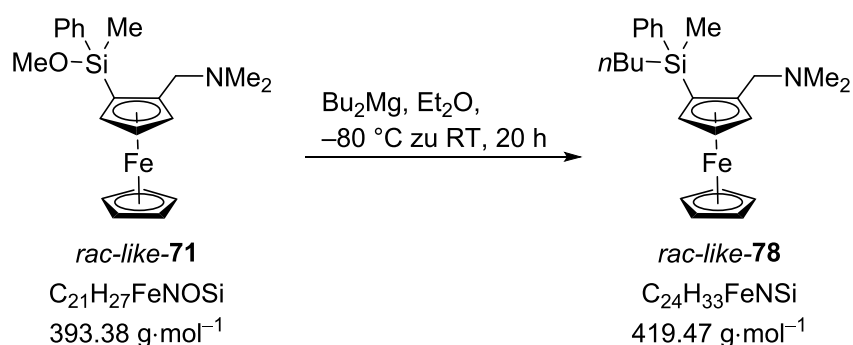
6.2.2.22 Bildung des Boranadduktes *rac-unlike-99*



Zu Hydridosilan *rac-like-97* (50 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq) in THF (5 mL) wurde BH₃ (1.0 M in THF, 0.17 mL, 0.17 mmol, 1.2 eq) bei 0 °C zugegeben, und nach 5 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 h gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Hochvakuum entfernt und der zurückgebliebene Feststoff in Et₂O aufgenommen. Nach Verdampfen des Lösemittels über 3 Tage kristallisierte *rac-unlike-99* in Form gelber Blöcke aus.

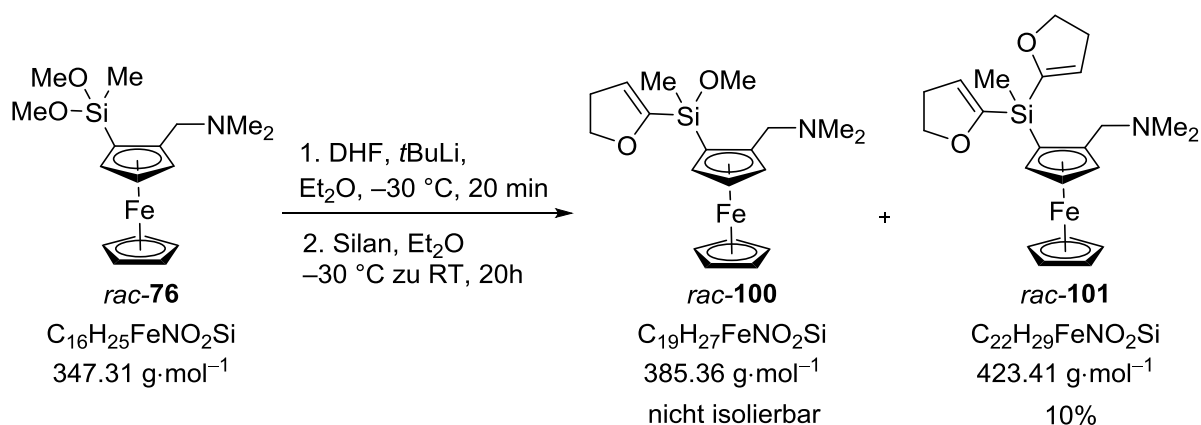
$^1\text{H-NMR}$	(600.3 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{maj}}$ 0.44, D_{min} 0.51 (d, $^2J_{\text{HH}}=3.67$ Hz, 3H; SiCH_3), D_{maj} 1.90, D_{min} 2.06 [s, 3H; $(\text{NCH}_3)_2$], D_{maj} 2.03, D_{min} 2.11 [s, 3H; $(\text{NCH}_3)_2$], 2.27–2.95 (br.s. 3H; BH_3), D_{min} 3.74, D_{maj} 3.83 (s, 5H; Cp-CH), 3.90 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.31$ Hz, 1H; CpCH ₂ N), 3.94–3.95 (m, 1H; Cp-CH), 4.05 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.31$ Hz, 1H; CpCH ₂ N), 4.10–4.11 (m, 1H; Cp-CH), 4.12–4.12 (m, 1H; Cp-CH), D_{min} 5.00, D_{maj} 5.03 (q, $^3J_{\text{HH}}=3.85$ Hz, 1H; Si-H), 7.09–7.13 (m, 3H; Ph- <i>H</i> _{ortho,para}), 7.43–7.45 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{meta}) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -20.75$ (1Si; SiH) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$	(128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.92$ (1B; NBH_3) ppm.
Kristallstruktur:	s. Kapitel 4.2.2.2, Abbildung 4.47

6.2.2.23 Synthese von *n*Butylsilan *rac-like-78* mit Dibutylmagnesium



Es wurde Methoxysilan *rac-like-71* (200 mg, 0.51 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (5 mL) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit Dibutylmagnesium (1.0 M in Heptan, 0.61 mL, 0.61 mmol, 1.2 eq) versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit H_2O beendet und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/ Et_2O = 10/1 + 10% Vol. Et_3N) konnte *rac-like-78* nicht in Reinform erhalten werden. Die bekannten Signale der Verbindung (s.o.) konnten über NMR, sowie GC/MS detektiert werden. Bei dem Konkurrenzprodukt handelte es sich um Ethylsilan *rac-like-79*.

6.2.2.24 Synthese von Di-DHF-Silan *rac-101*



Es wurde Dihydrofuran (100 mg, 1.44 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (5 mL) gelöst bei -30°C $t\text{BuLi}$ (1.9 M in Pentan, 0.76 mL, 1.44 mmol, 1.0 eq) zugegeben und für 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung des lithiierten Dihydrofurans wurde zu einer ebenfalls auf -30°C temperierten Lösung von Dimethoxysilan *rac-76* (500 mg, 1.44 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (5 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von H_2O beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ($n\text{Pentan}/\text{Et}_2\text{O} = 10/1 + 5\% \text{ Vol. Et}_3\text{N} \rightarrow n\text{Pentan}/\text{Et}_2\text{O} = 5/1 + 5\% \text{ Vol. Et}_3\text{N}$) wurde *rac-101* als dunkelroter Feststoff erhalten (61 mg, 0.714 mmol, 10%).

Es konnte nur das doppelt substituierte Produkt *rac-101* isoliert werden, das einfach substituierte Silan *rac-100* wurde über GC/MS detektiert, aber nicht sauber isoliert und charakterisiert.

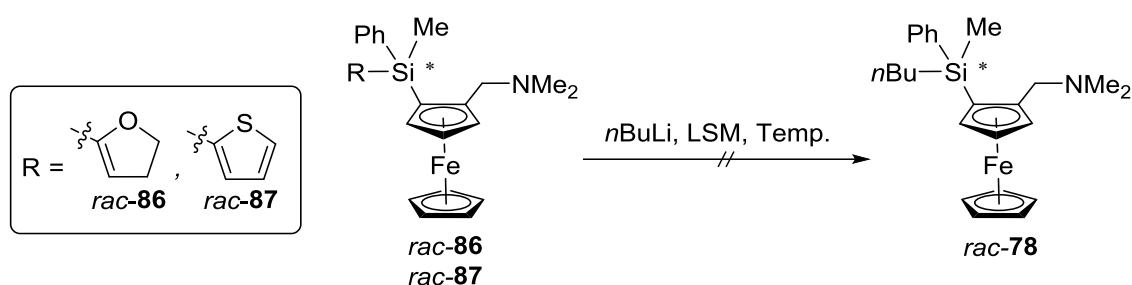
R_f 0.68 ($n\text{Pentan}/\text{Et}_2\text{O} = 10/1 + 5\% \text{ Vol. Et}_3\text{N}$)

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.78$ (s, 3H; SiCH_3), 2. [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.30 (dt, $^3J_{\text{HH}}=2.57 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}}=9.66 \text{ Hz}$, 2H; OCH_2CH_2), 2.33 (dt, $^3J_{\text{HH}}=2.57 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}}=9.66 \text{ Hz}$, 2H; OCH_2CH_2), 2.87 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=12.35 \text{ Hz}$, 1H; CpCH_2N), 3.70 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=12.47 \text{ Hz}$, 1H; CpCH_2N), 4.10 (t, $^3J_{\text{HH}}=9.66 \text{ Hz}$, 2H; OCH_2), 4.12 (t, $^3J_{\text{HH}}=9.66 \text{ Hz}$, 2H; OCH_2), 4.10–4.21 (m, 1H; Cp-CH), 4.22 (s, 5H; Cp-CH), 4.29–4.30 (m, 1H; Cp-CH), 4.47–4.48 (m, 1H; Cp-CH), 5.47 (t, $^3J_{\text{HH}}=2.57 \text{ Hz}$, 1H; OCCH), 5.51 (t, $^3J_{\text{HH}}=2.57 \text{ Hz}$, 1H; OCCH) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.0$ (1C; SiCH_3), 31.4 (2C; OCH_2CH_2), 45.4 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 59.8 (1C; $\text{Cp-CH}_2\text{N}$), 66.1 (1C; Cp-CSi), 70.2 (5C; Cp-CH), 70.8 (1C; Cp-CH), 70.8 (1C; OCH_2), 70.9 (1C; OCH_2), 74.5 (1C; Cp-CH),

	76.4 (1C; Cp-CH), 91.3 (1C; Cp-CCH ₂), 114.2 (1C; OCCH), 114.5 (1C; OCCH), 160.2 (1C; OCSi), 160.3 (1C; OCSi) ppm.
¹ H/ ²⁹ Si-NMR	(119.26 MHz, C ₆ D ₆): δ = -27.18 (1Si; SiDHF ₂) ppm.
GC/EI-MS:	t _R = 8.57 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min ⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 423 (100) [M ⁺], 380 (9) [(M-CH ₂ NMe) ⁺], 242 (43) [(M-MeSiDHF ₂) ⁺], 121 (30) [(FeCp) ⁺].
Kristallstruktur:	s. Kapitel 4.2.2.2, Abbildung 4.52
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 62.41% H: 6.90% N: 3.31%
	gemessen: C: 62.7% H: 7.0% N: 3.2%

6.2.2.25 Ansätze zur Transformation an den Tetraorganylsilanen *rac-86* und *rac-87*



Allgemeine Vorgehensweise: Das Ferrocenylsilan wurde im Lösungsmittel vorgelegt und auf ca. -70 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *n*BuLi (2.5 M in Hexan) zugegeben und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20 h Reaktionszeit wurde das Gemisch mittels GC/EI-MS untersucht. In allen Fällen konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

Ansatz 1: DHF-Silan *rac-86* (100 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (0.1 mL, 0.23 mmol, 1.0 eq), Et₂O (2 mL).

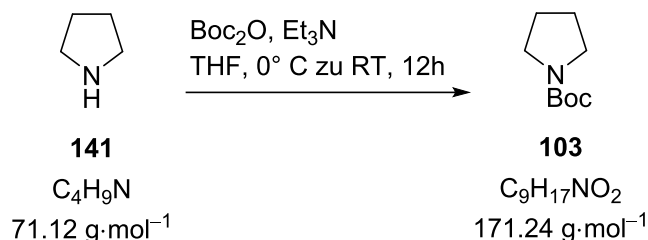
Ansatz 2: DHF-Silan *rac-86* (47 mg, 0.11 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (0.04 mL, 0.11 mmol, 1.0 eq), THF (2 mL).

Ansatz 3: Thienylsilan *rac-87* (90 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (0.1 mL, 0.24 mmol, 1.2 eq), Et₂O (2 mL).

Ansatz 4: Thienylsilan *rac-87* (52 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (0.05 mL, 0.12 mmol, 1.0 eq), THF (2 mL).

6.2.3 Aufbau von Si-stereogenen Silylpyrrolidinen und Folgesubstitution der funktionellen Gruppen am Silicium

6.2.3.1 Synthese von *N*-Boc-Pyrrolidin **103**^[101]



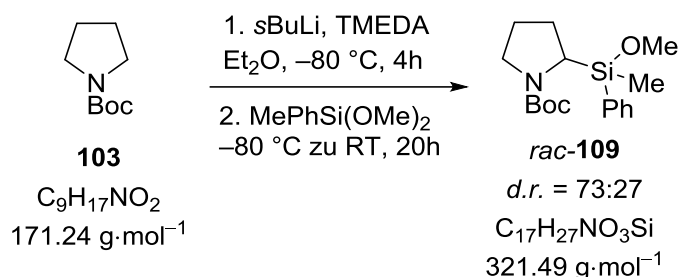
Es wurde Triethylamin (7.76 mL, 56.2 mmol, 1.0 eq) und Boc₂O (14.7 g, 67.4 mmol, 1.2 eq) in THF (80 mL) vorgelegt und bei 0 °C portionsweise Pyrrolidin (**141**, 4.00 g, 56.2 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Durch Zugabe von wässriger gesättigter NaHCO₃ Lösung wurde die Reaktion beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 65 °C, Druck: 1.9·10⁻¹ mbar) wurde **103** in Form eines farblosen Öls erhalten (9.52 g, 55.6 mmol, 99%).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = 1.23–1.28 [m, 4H; N(CH₂CH₂)₂], 1.52 [s, 9H; C(CH₃)₃], 3.06–3.09 [m, 2H; N(CH₂)₂], 3.26–3.30 [m, 2H; N(CH₂)₂] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 27.5 [2C; N(CH₂CH₂)₂], 29.0 [3C; C(CH₃)₃], 46.3 [2C; N(CH₂)₂], 78.7 [1C; COC(CH₃)₃], 154.7 [1C; COC(CH₃)₃] ppm.

GC/EI-MS: t_R = 3.65 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 171 (12) [M⁺], 156 (1) [(M–Me)⁺], 114 (34) [(M–*t*Bu)⁺], 98 (55) [(M–O*t*Bu)⁺], 70 (53) [(M–CO₂*t*Bu)⁺], 57 (100) [*t*Bu⁺].

6.2.3.2 Racemische Synthese von Methoxysilan *rac*-**109** mit *s*BuLi und TMEDA



Zu einer Lösung von TMEDA (814 mg, 7.0 mmol, 1.2 eq) in Et₂O (10 mL) wurde bei –80 °C *s*BuLi (1.15 M in Cyclohexan, 6.1 mL, 7.0 mmol, 1.2 eq) zugegeben und für 1 h gerührt. Bei

gleichbleibender Temperatur wurde *N*-Boc-Pyrrolidin (**103**, 1.00 g, 5.84 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung für eine weitere Stunde gerührt, bevor sie für 3 Tage bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wurde. Anschließend wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine weitere Stunde gerührt, Methylphenyldimethoxysilan (1.06 g, 5.84 mmol, 1.0 eq) ergänzt und die Reaktionslösung über Nacht auf RT erwärmt und 20 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wässriger gesättigter NH_4Cl Lösung (10 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: $1.9 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurde *rac*-**109** in Form eines farblosen Öls erhalten (1.73 g, 5.38 mmol, 46%; Zur Destillation und Bestimmung der Ausbeute wurden zwei identische Ansätze der oben beschriebenen Größe kombiniert).

Aus einem vergleichbaren Ansatz wurde die Quantifizierung über GC/FID und GC/MS, sowie HPLC verglichen.

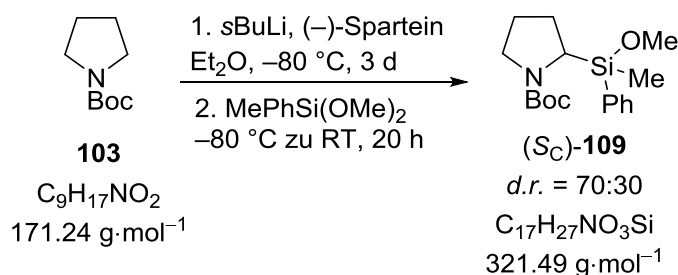
GC/FID: Retentionszeiten (Fläche in %): 5.1 (60); 5.2 (40) min.

GC/MS: *d.r.* = 60:40

HPLC: stationäre achirale Phase: PerfectChrom 60 Si; Flussrate: 0.4 mL/min; Retentionszeiten (Fläche in %): 11.22 (48.3), 12.19 (51.7) min.

stationäre, chirale Phase: Cell-1; Flussrate: 0.9 mL/min Retentionszeiten (Fläche in %): 9.077 (24.7), 10.037 (24.9), 12.097 (25.1), 13.090 (25.2) min.

6.2.3.3 Racemische Synthese von (*S_C*)-**109** mit *s*BuLi und (–)-Sparteïn

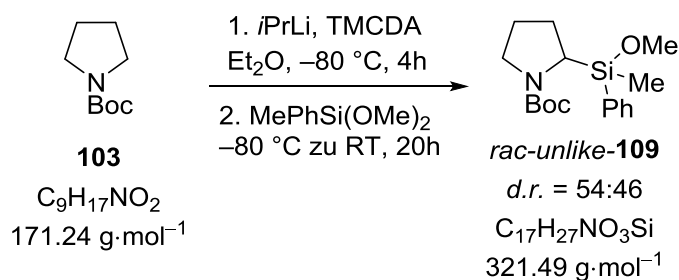


Zu einer auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von (–)-Sparteïn (1.64 g, 7.0 mmol, 1.2 eq) in Et_2O (10 mL) wurde *s*BuLi (1.15 M in Cyclohexan, 6.1 mL, 7.0 mmol, 1.2 eq) zugegeben und für 1 h gerührt. Bei gleichbleibender Temperatur wurde *N*-BocPyrrolidin (**103**, 1.00 g, 5.84 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung für eine weitere Stunde gerührt, bevor sie für 3 Tage bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wurde. Anschließend wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine weitere Stunde gerührt, Methylphenyldimethoxysilan (1.06 g, 5.84 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf RT erwärmt und 20 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wässriger gesättigter NH_4Cl Lösung (10 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4

getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 120 °C, Druck: $1.9 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurde (*S_C*)-**109** in Form eines farblosen Öls erhalten (137 mg, 0.43 mmol, 7%).

GC/FID: Retentionszeiten (Fläche in %): 5.1 (70); 5.2 (30) min.

6.2.3.4 Racemische Synthese von *rac-unlike*-**109** mit *i*PrLi und (*R,R*)-TMCD



Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von (*R,R*)-TMCD (1.19 g, 7.0 mmol, 1.2 eq) in Et₂O (10 mL) wurde *i*PrLi (0.7 M in Pentan, 10 mL, 7.0 mmol, 1.2 eq) zugegeben und für 1 h gerührt. Bei gleichbleibender Temperatur wurde *N*-Boc-Pyrrolidin (**103**, 1.00 g, 5.84 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 4 h gerührt. Anschließend wurde bei -80 °C MePhSi(OMe)₂ (1.06 g, 5.84 mmol, 1.0 eq), die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H₂O (5 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 120 °C, Druck: $1.9 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurde *rac-unlike*-**109** in Form eines farblosen Öls erhalten (2.17 g, 6.75 mmol, 58%; Zur Destillation und Bestimmung der Ausbeute wurden zwei identische Ansätze der oben beschriebenen Größe kombiniert).

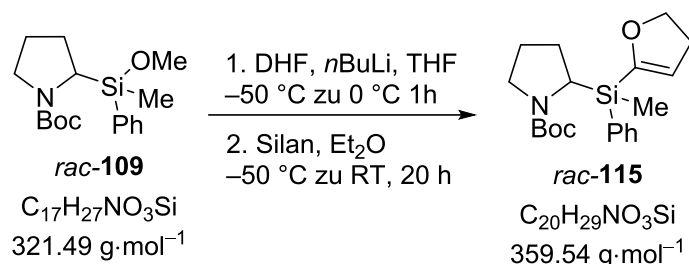
NMR Die eingeschränkte Rotation in Kombination mit dem Vorliegen von Diastereomeren führt zu einer extremen Linienverbreiterung und Überlagerung von Signalen und lässt keine eindeutige Auswertung zu.

GC/EI-MS: D_{maj} t_R = 5.86 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 264 (21) [(M-*t*Bu)⁺], 248 (7) [(M-O*t*Bu)⁺], 220 (67) [(M-CO₂*t*Bu)⁺], 151 (100) [(SiMePhOMe)⁺], 121 (42) [(SiMePhH)⁺], 57 (30) [*t*Bu⁺].
 D_{min} t_R = 5.94 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 264 (17) [(M-*t*Bu)⁺], 248 (6) [(M-O*t*Bu)⁺], 220 (62) [(M-CO₂*t*Bu)⁺], 151 (100) [(SiMePhOMe)⁺], 121 (44) [(SiMePhH)⁺], 57 (36) [*t*Bu⁺].

Kristallstruktur: s. Kapitel 4.3.1, Abbildung 4.47

Elementaranalyse:	theoretisch:	C: 63.51%	H: 8.47%	N: 4.36%
	gemessen:	C: 63.5%	H: 8.6%	N: 4.3%

6.2.3.5 Synthese von DHF-Silan *rac*-115



Zu einer auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von Dihydrofuran (240 mg, 3.42 mmol, 1.1 eq) in THF (5 mL) wurde *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 1.37 mL, 3.42 mmol, 1.1 eq) zugegeben und über 1 h auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde die auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung der lithiierten Spezies zu einer ebenfalls $-50\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von Methoxysilan *rac*-109 (1.00 g, 3.11 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (10 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf RT erwärmt und 20 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H₂O (5 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $145\text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $1.9 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurde *rac*-115 in Form eines farblosen Öls erhalten (970 mg, 2.70 mmol, 87%).

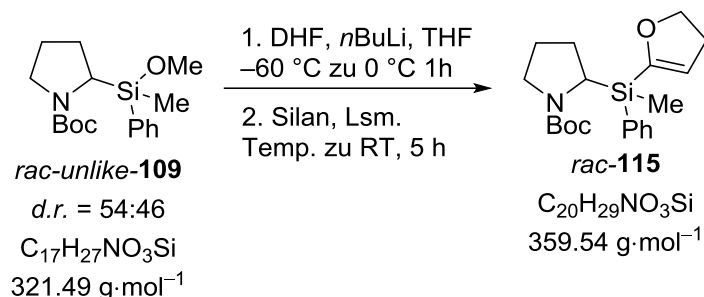
NMR Die eingeschränkte Rotation in Kombination mit dem Vorliegen von Diastereomeren führt zu einer extremen Linienverbreiterung und Überlagerung von Signalen und lässt keine eindeutige Auswertung zu.

GC/EI-MS: $D_{\text{min}} t_{\text{R}} = 6.94\text{ min}$ [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $270\text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min)]; *m/z* (%): 302 (9) [(M-*t*Bu)⁺], 258 (28) [(M-CO₂*t*Bu)⁺], 189 (11) [(SiMePhDHF)⁺], 70 (75) [DHF⁺], 57 (39) [*t*Bu⁺].
 $D_{\text{maj}} t_{\text{R}} = 6.46\text{ min}$ [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $270\text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min)]; *m/z* (%): 302 (7) [(M-*t*Bu)⁺], 258 (24) [(M-CO₂*t*Bu)⁺], 189 (10) [(SiMePhDHF)⁺], 70 (51) [DHF⁺], 57 (38) [*t*Bu⁺].

Kristallstruktur: s. Kapitel 4.3.2, Abbildung 4.52

Elementaranalyse: theoretisch: C: 66.81% H: 8.13% N: 3.90%
 gemessen: C: 65.9% H: 8.4% N: 3.7%

6.2.3.6 Variation der Synthesebedingungen von *rac*-115 zwecks Evaluierung des Einflusses auf das Diastereomerenverhältnis



Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des *d.r.* Wertes

Es wurde eine 1 M Lösung von Lithiodihydrofuran erstellt. Dazu wurde Dihydrofuran (280 mg, 4.00 mmol, 1.0 eq) in THF (2.40 mL) gelöst und bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 1.60 mL, 4.00 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über 45 min auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und dann auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Reaktionslösung wurde für alle folgenden Ansätze verwendet, welche der Beschreibung entsprechend durchgeführt wurden.

Das Silan *rac*-unlike-109 (200 mg, 0.62 mmol, 1.0 eq) wurde in Et_2O oder Pentan (5 mL) vorgelegt und in der Kälte ($-90 \text{ }^\circ\text{C}$, $-80 \text{ }^\circ\text{C}$, $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, $0 \text{ }^\circ\text{C}$) lithiiertes Dihydrofuran (1 M in THF, 0.62 mL, 0.62 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach 5 h Reaktionszeit, innerhalb derer alle Ansätze Raumtemperatur erreichten, wurden GC/MS Proben der Reaktionslösungen genommen.

Untersuchung der Abhängigkeit des *d.r.* Wertes von den Äquivalenten des Li-DHF

Es wurde Dihydrofuran in THF bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan) versetzt, 15 min bei dieser Temperatur gehalten und weitere 25 min bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Lösung des lithiierten Dihydrofurans wurde zu einer $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von *rac*-unlike-109 in Et_2O gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h gerührt, bevor eine Analyse mittels GC/MS stattfand.

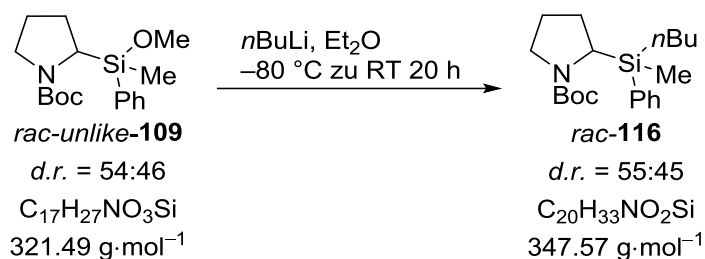
Eingesetzte Mengen:

Dihydrofuran (33 mg, 0.46 mmol, 0.5 eq), THF (1 mL), *n*BuLi (0.18 mL, 0.46 mmol, 0.5 eq), Methoxysilan *rac*-unlike-109 (300 mg, 0.93 mmol, 1.0 eq), Et_2O (5 mL).

Kein vollständiger Umsatz; *rac*-like-115 entsteht im Überschuss.

Dihydrofuran (130 mg, 1.86 mmol, 2.0 eq), THF (1 mL), *n*BuLi (0.74 mL, 1.86 mmol, 2.0 eq), Methoxysilan *rac*-unlike-109 (300 mg, 0.93 mmol, 1.0 eq), Et_2O (5 mL).

Vollständiger Umsatz; *rac*-unlike-115 entsteht in leichtem Überschuss.

6.2.3.7 Synthese von *n*Butylsilan *rac*-116 aus Methoxysilan *rac*-109


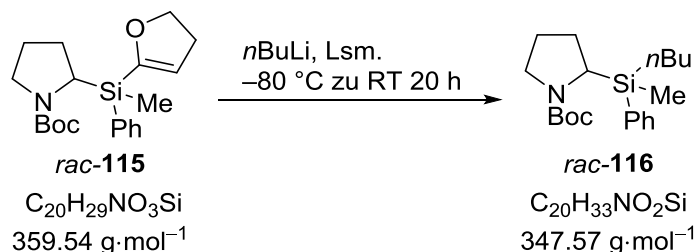
Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von Methoxysilan *rac-unlike-109* (480 mg, 1.49 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (2 mL) wurde *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.6 mL, 1.49 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf RT erwärmt und 20 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O (2 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 130 °C , Druck: $1.9 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$) wurde *rac-116* in Form eines farblosen Öls erhalten (391 mg, 1.12 mmol, 76%).

NMR Die eingeschränkte Rotation in Kombination mit dem Vorliegen von Diastereomeren führt zu einer extremen Linienverbreiterung und Überlagerung von Signalen und lässt keine eindeutige Auswertung zu.

GC/EI-MS: $D_{\text{maj}} t_{\text{R}} = 6.41\text{ min}$ [80 °C (1 min) – $40\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 290 (11) [(M-*t*Bu)⁺], 274 (4) [(M-O*t*Bu)⁺], 246 (44) [(M-CO₂*t*Bu)⁺], 177 (18) [(SiMePhOMe)⁺], 121 (100) [(SiMePhH)⁺], 57 (32) [*t*Bu⁺].

$D_{\text{min}} t_{\text{R}} = 6.46\text{ min}$ [80 °C (1 min) – $40\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 290 (15) [(M-*t*Bu)⁺], 274 (5) [(M-O*t*Bu)⁺], 246 (57) [(M-CO₂*t*Bu)⁺], 177 (20) [(SiMePhOMe)⁺], 121 (100) [(SiMePhH)⁺], 57 (29) [*t*Bu⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 69.11% H: 9.57% N: 4.03%
 gemessen: C: 68.9% H: 9.8% N: 4.1%

6.2.3.8 Synthese von *n*Butylsilan *rac*-116 ausgehend von DHF-Silan *rac*-115


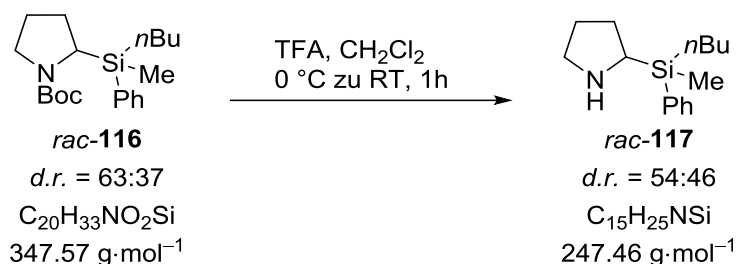
Zu DHF-Silan *rac-115* in Lösemittel wurde bei -80 °C *n*BuLi (2.5 M in Pentan) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und direkt mittels GC/MS untersucht. Eine Aufarbeitung und Isolierung des Produktes wurde nicht durchgeführt.

Eingesetzte Mengen und Isomerenverhältnisse:

1. DHF-Silan *rac-unlike-115* (*d.r.* = 83:17, 40 mg, 0.11 mmol, 1.0 eq), Et₂O (1 mL), *n*BuLi (0.04 mL, 0.11 mmol, 1.0 eq), *d.r.* Produkt = 86:14.

2. DHF-Silan *rac-like-115* (*d.r.* = 20:80, 240 mg, 0.67 mmol, 1.0 eq), Pentan (5 mL), *n*BuLi (0.27 mL, 0.67 mmol, 1.0 eq), *d.r.* Produkt = 80:20.

6.2.3.9 Boc-Entschützung von *rac-116* zum freien Amin *rac-117*



Zu einer Lösung von *n*Butylsilan *rac-116* (420 mg, 1.21 mmol, 1.0 eq) in CH₂Cl₂ (20 mL) wurde bei 0 °C TFA (0.47 mL, 6.04 mmol, 5.0 eq) zugegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 2 M KOH auf pH > 10 gebracht und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N) wurde *rac-117* als leicht gelbes Öl erhalten (50 mg, 0.20 mmol, 17%).

R_f 0.22 (*n*Pentan/Et₂O = 5/1 + 5% Vol. Et₃N)

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} 0.29, D_{maj} 0.33 [s, 3H; SiCH₃], 0.83–9.0 (m, 5H; SiCH₂CH₂CH₂ und SiCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.25–2.53 (m, 8H; SiCH₂CH₂CH₂CH₃, SiCHCH₂, NCH₂CH₂), 1.63–1.73 (m, 1H; NCH₂CH₂), 2.29–2.33 (m, 1H; SiCHN), 2.51–2.60 (m, 1H; NCH₂), 2.77–2.84 (m, 1H; NCH₂), 7.21–7.27 (m, 3H; Ph-*H*_{ortho,para}), 7.58–7.64 (m, 2H; Ph-*H*_{meta}) ppm.

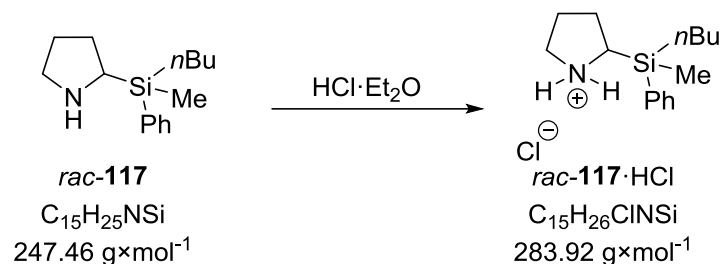
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = D_{min} -6.7, D_{maj} -6.6 (1C; SiCH₃), D_{maj} 13.0, D_{min} 13.2 (1C; SiCH₂), 14.3 (1C; SiCH₂CH₂CH₂CH₃), 26.8 (1C; SiCH₂CH₂CH₂), D_{min} 27.1, D_{maj} 27.1 (1C; SiCH₂CH₂), 27.5 (1C; SiCHCH₂), D_{min} 28.8, D_{maj} 29.0 (1C; NCH₂CH₂), D_{min} 48.1, D_{maj} 48.4 (1C; NCH), D_{min} 49.1, D_{maj} 49.4 (1C; NCH₂), 128.5 (2C; Ph-C_{ortho}), 129.7 (1C; Ph-C_{para}), D_{maj} 135.1, D_{min} 135.2 (2C, Ph-C_{meta}), D_{min} 137.5, D_{maj} 137.6 (1C, Ph-CSi) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, C₆D₆): δ = -3.80 [1Si; SiMePh*n*Bu] ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 5.42$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 247 (2) [M⁺], 190 (18) [(M–nBu)⁺], 121 (31) [(SiMePhH)⁺], 70 (100) [(M–SiPhMenBu)⁺].

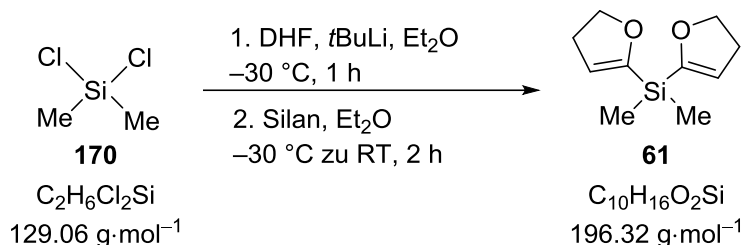
Elementaranalyse: theoretisch: C: 72.81% H: 10.18% N: 5.66%
gemessen: C: 71.1% H: 10.3% N: 4.9%

6.2.3.10 Bildung des Hydrochlorids *rac*-117·HCl



Es wurde Silan *rac*-117 (90 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (2 mL) mit HCl (2 M in Et₂O, 0.18 mL, 0.36 mL, 1.0 eq) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Nach Lagerung bei –80 °C über mehrere Wochen konnte keine Bildung von Kristallen beobachtet werden.

6.2.3.11 Synthese von Di-DHF-Silan **61**^[102]

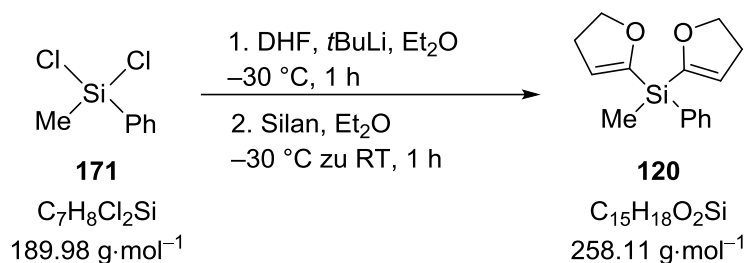


Zu einer Lösung von Dihydrofuran (1.09 g, 15.5 mmol, 2.0 eq) in Et₂O (30 mL) wurde bei –30 °C *t*BuLi (1.9 M in Pentan, 8.16 mL, 15.5 mmol, 2.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei –30 °C Dichlorodimethylsilan (**170**, 1.00 g, 7.75 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung über 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 100 °C, Druck: 2.1·10⁻¹ mbar) wurde Di-DHF-Silan **61** (1.50 g, 7.65 mmol, 99%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = 0.39 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 2.27 [dt, ³J_{HH}=2.57 Hz, ³J_{HH}=9.78 Hz, 4H; Si(CCHCH₂)₂], 4.07 [t, ³J_{HH}=9.78 Hz, 4H; Si(COCH₂)₂], 5.31 [t, ³J_{HH}=2.57 Hz, 2H; Si(CCH)₂] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.8$ [2C; $(\text{SiCH}_3)_2$], 31.6 [2C; $\text{Si}(\text{CCHCH}_2)_2$], 71.8 [2C; $\text{Si}(\text{COCH}_2)_2$], 113.4 [2C; $\text{Si}(\text{COCH}_2)_2$], 160.0 [2C; $\text{Si}(\text{CO})_2$] ppm.
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.52 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.29$ [1Si; $\text{Si}(\text{DHF})_2$] ppm.
GC/EI-MS:	$t_R = 3.94$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min $^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 196 (94) [M^+], 181 (2) [($\text{M}-\text{Me}$) $^+$], 167 (14) [($\text{M}-\text{CHO}$) $^+$], 153 (40) [($\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) $^+$], 97 (100) [(SiDHF) $^+$].
Elementaranalyse:	theoretisch: C: 61.18% H: 8.22% gemessen: C: 59.3% H: 8.2%

6.2.3.12 Synthese von Di-DHF-Silan **120**



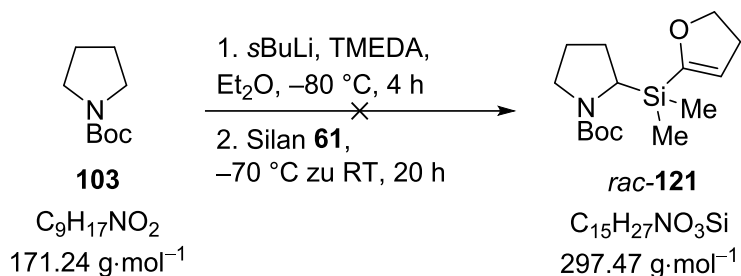
Zu Dihydrofuran (1.48 g, 21.1 mmol, 2.0 eq) gelöst in Et_2O (40 mL) wurde bei -30 °C $t\text{BuLi}$ (1.9 M in Pentan, 11.4 mL, 21.1 mmol, 2.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei -30 °C Dichloro(methyl)(phenyl)silan (**171**, 2.00 g, 10.5 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 120 °C, Druck: $1.9 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurde Di-DHF-Silan **120** (2.22 g, 8.60 mmol, 82%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$	(400.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.67$ (s, 3H; SiCH_3), 2.25 [dt, $^3J_{\text{HH}}=2.93$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=9.78$ Hz, 4H; $\text{Si}(\text{CCHCH}_2)_2$], 4.06 [t, $^3J_{\text{HH}}=9.78$ Hz, 4H; $\text{Si}(\text{COCH}_2)_2$], 5.40 [t, $^3J_{\text{HH}}=2.93$ Hz, 2H; $\text{Si}(\text{CCH})_2$], 7.20–7.25 (m, 3H; Ph- $H_{\text{ortho,para}}$), 7.86–7.89 (m, 2H; Ph- H_{meta}) ppm.
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.0$ (1C; SiCH_3), 31.4 [2C; $\text{Si}(\text{CCHCH}_2)_2$], 71.0 [2C; $\text{Si}(\text{COCH}_2)_2$], 115.5 [2C; $\text{Si}(\text{COCH}_2)_2$], 128.5 (2C; Ph- C_{ortho}), 130.4 (1C, Ph- C_{para}), 134.7 (1C; Ph- C_{ipso}), 135.5 (2C; Ph- C_{meta}), 158.8 [2C; $\text{Si}(\text{CO})_2$] ppm.
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(79.52 MHz, C_6D_6): $\delta = -28.16$ [1Si; $\text{Si}(\text{DHF})_2$] ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 5.64$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 258 (100) [M⁺], 229 (7) [(M-CHO)⁺], 215 (45) [(M-C₂H₃O)⁺], 105 (64) [SiPh⁺], 77 (11) [Ph⁺].

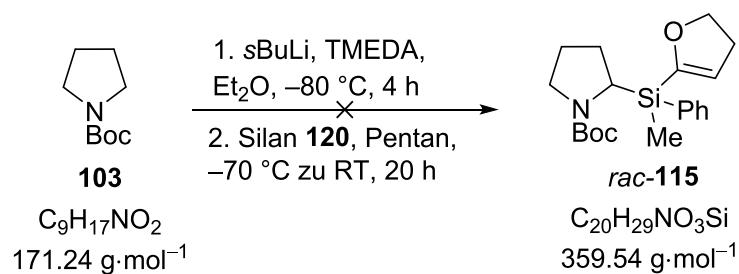
Elementaranalyse: theoretisch: C: 69.73% H: 7.02%
gemessen: C: 67.8% H: 6.9%

6.2.3.13 Syntheseversuch von DHF-Silan *rac*-121



Es wurde TMEDA (163 mg, 1.40 mmol, 1.2 eq) in Et₂O (5 mL) vorgelegt, bei –80 °C mit sBuLi (1.4 M in Cyclohexan, 1.0 mL, 1.40 mmol, 1.2 eq) versetzt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde **103** (200 mg, 1.17 mmol, 1.0 eq) zugefügt und weitere 2 h bei –80 °C gerührt, bevor die Reaktionslösung über Nacht bei –80 °C aufbewahrt wurde. Nach zusätzlichen 2 h Reaktionszeit wurde bei –70 °C DHF-Silan **61** (230 mg, 1.17 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Die GC/MS Analyse zeigte, dass keine Bildung des gewünschten Produkts *rac*-**121** stattgefunden hatte.

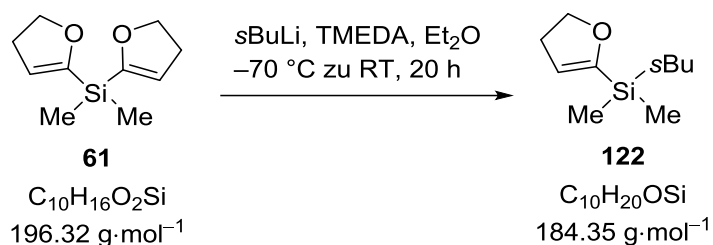
6.2.3.14 Einstufiger Syntheseversuch von DHF-Silan *rac*-115



Es wurde TMEDA (163 mg, 1.40 mmol, 1.2 eq) in Et₂O (5 mL) vorgelegt, bei –80 °C mit sBuLi (1.4 M in Cyclohexan, 1.0 mL, 1.40 mmol, 1.2 eq) versetzt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde **103** (200 mg, 1.17 mmol, 1.0 eq) zugefügt und weitere 2 h bei –80 °C gerührt, bevor die Reaktionslösung über Nacht bei –80 °C aufbewahrt wurde. Nach zusätzlichen 2 h Reaktionszeit wurde die Lösung des lithiierten *N*-Boc-Pyrrolidins per Transferkanüle zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung Di-DHF-Silan **120** (230 mg, 1.17 mmol, 1.0 eq) gegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt.

Die GC/MS Analyse zeigte, dass keine Bildung des gewünschten Produkts *rac*-**115** stattgefunden hatte.

6.2.3.15 Synthese von DHF-Silan **122**

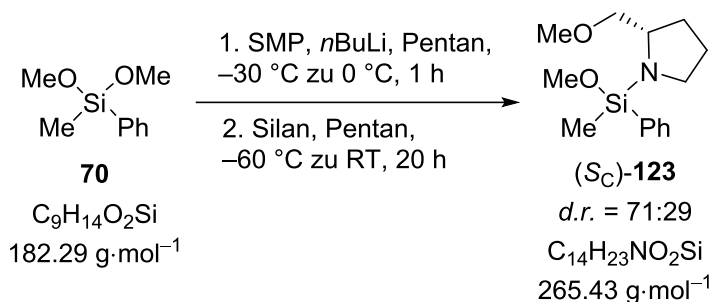


Es wurde TMEDA (142 mg, 1.22 mmol, 1.2 eq) in Et₂O (5 mL) vorgelegt, bei –80 °C mit sBuLi (1.4 M in Cyclohexan, 0.87 mL, 1.22 mmol, 1.2 eq) versetzt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei –70 °C Di-DHF-Silan **61** (200 mg, 1.02 mmol, 1.0 eq) zugegeben, die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Es wurde keine Produktisolierung und Reinigung durchgeführt, die Reaktionslösung wurde lediglich per GC/MS untersucht und zeigte das gewünschte Tetraorganosilan **122** als Hauptkomponente.

GC/EI-MS: $t_R = 3.41 \text{ min}$ [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 184 (7) [M⁺], 156 (10) [(M–C₂H₄)⁺], 128 (56) [(M–C₄H₈)⁺], 113 (61) [(M–sBuCH₂)⁺], 97 (100) [DHFSi⁺].

6.2.4 Nutzen und Grenzen von hochfunktionalisierten C,N,O-Silanen

6.2.4.1 Reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von Methoxysilan (S_C)-**123**



Zu einer Lösung aus SMP (1.00 g, 8.7 mmol, 1.0 eq) in Pentan (20 mL) wurde bei –30 °C *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 3.5 mL, 8.7 mmol, 1.0 eq) gegeben und über 1 h auf 0 °C aufgetaut. Nach erneuter Abkühlung auf –60 °C wurde Dimethoxysilan **70** (1.59 g, 8.7 mmol 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Alle unlöslichen Bestandteile wurden über inerte Filtration abgetrennt und alle

Experimentelles

flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 115 °C, Druck: $1.9 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurde (*S_C*)-**123** in Form eines farblosen Öls erhalten (1.96 g, 7.4 mmol, 85%).

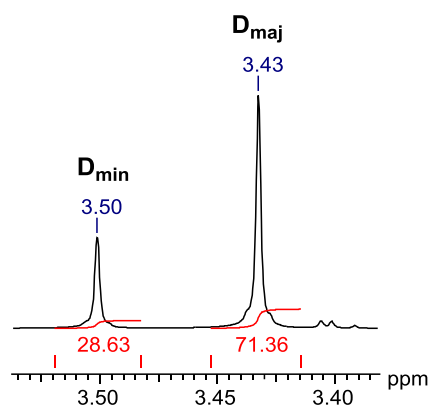
¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): $\delta = D_{\text{maj}}$ 0.40, D_{min} 0.42 (s, 3H; SiCH₃), 1.45–1.80 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂ und NCH₂CH₂CH₂), 2.87–3.03 (m, 2H; NCH₂), D_{maj} 3.05, D_{min} 3.06 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.08–3.12 (m, 1H; CH₂OCH₃), 3.13–3.17 (m, 1H; CH₂OCH₃), D_{maj} 3.43, D_{min} 3.50 (s, 3H; SiOCH₃), 3.65–3.76 (m, 1H; NCH), 7.21–7.30 (m, 3H; Ph-CH_{ortho}, Ph-CH_{para}), 7.72–7.79 (m, 2H; Ph-CH_{meta}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = D_{\text{maj}}$ -3.5, D_{min} -3.4 (1C; SiCH₃), 26.4 (1C; NCH₂CH₂), D_{min} 30.1, D_{maj} 30.3 (1C; NCHCH₂), D_{min} 47.2, D_{maj} 47.5 (1C; NCH₂), D_{maj} 50.3, D_{min} 50.5 (1C; NCH), 58.2 (1C; CH₂OCH₃), 58.8 (1C; SiOCH₃), D_{maj} 77.6, D_{min} 77.7 (1C; NCHCH₂), 131.0 (2C; Ph-C_{meta}), 135.1 (3C; Ph-C_{ortho}, Ph-C_{para}), D_{maj} 137.8, D_{min} 137.9 (1C, Ph-CSi) ppm.

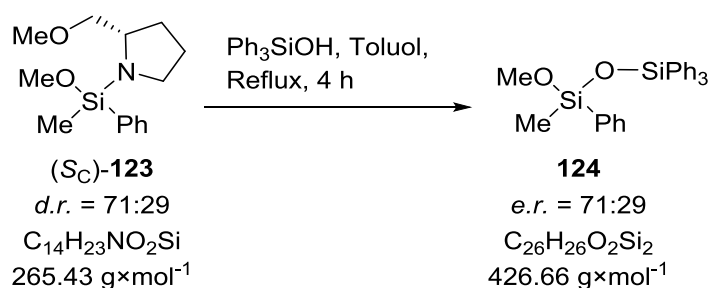
{¹H}²⁹Si-NMR (79 MHz, C₆D₆): $\delta = D_{\text{maj}}$ -14.31, D_{min} -14.60 (1Si; MeOSiN) ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 5.18$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 234 (1) [(M-OMe)⁺], 220 (100) [(M-CH₂OMe)⁺], 151 (88) [(M-SMP)⁺], 137 (2) [(MeOPhSiH)⁺], 121 (43) [(MePhSiH)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 63.35% H: 8.73% N: 5.28%
gemessen: C: 63.2% H: 9.1% N: 5.3%



6.2.4.2 Synthese des Si-stereogenen Disiloxans 124



Zu einer Lösung von Silan (S_C)-**123** (1.00 g, 3.77 mmol, 1.0 eq) in Toluol (50 mL) wurde Ph₃SiOH (1.04 g, 3.77 mmol, 1.0 eq) gegeben und über 4 h zum Rückfluss erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 110 °C, Druck: 1.9·10⁻² mbar) wurde **124** in Form eines farblosen hochviskosen Öls erhalten (1.29 g, 3.02 mmol, 80%).

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.33 (s, 3H; SiCH₃), 3.30 (s, 3H; SiOCH₃), 7.12–7.17 (m, 12H; CH_{para}, CH_{ortho}), 7.68–7.69 (m, 2H; MeSiPh-*H*_{meta}), 7.76–7.78 [m, 6H; SiOSi(Ph-*H*_{meta})₃] ppm.

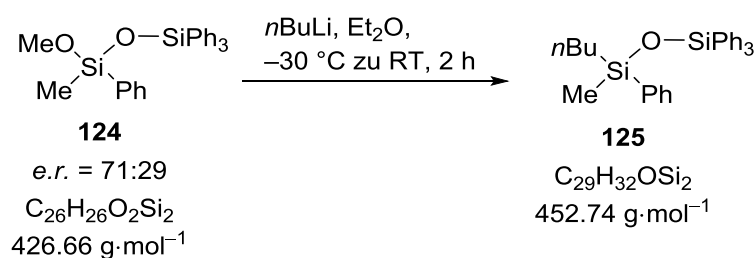
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = -1.6 (1C; SiCH₃), 50.7 (1C; OCH₃), 128.6 (8C; MeSiPh-*C*_{meta}, SiOSiPh-*C*_{meta}), 130.6 (1C; MeSiPh-*C*_{para}), 136.6 [3C; SiOSi(Ph-*C*_{para})₃], 134.6 (2C; MeSiPh-*C*_{para}), 135.9 [6C; SiOSi(Ph-*C*_{ortho})₃], 136.3 (1C; MeSiPh-*C*_{ipso}), 136.4 [3C; SiOSi(Ph-*C*_{ipso})₃] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79 MHz, C₆D₆): δ = -19.20 (1Si; SiPh₃), -22.66 (1Si; SiOMe) ppm.

GC/EI-MS: t_R = 9.26 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 426 (4) [M⁺], 411 (41) [(M-Me)⁺], 349 (100) [(M-Ph)⁺], 319 (9) [(M-PhOCH₂)⁺], 257 (16) [(M-Ph₂Me)⁺], 241 (40) [(M-Ph₂OMe)⁺], 77 (3) [Ph⁺].

chirale HPLC stationäre Phase: Cellulose 2, Flussrate: 1.0 mL/min
Retentionszeiten (Fläche in %): 16.383 (29.3), 120.557 (70.7) min.

6.2.4.3 Herstellung des Si-stereogenen Triorganodisiloxans 125



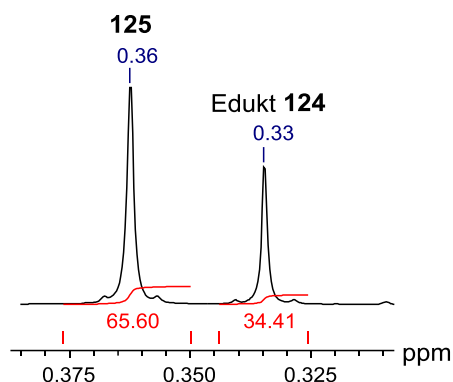
Zu einer Lösung von Silan **124** (500 mg, 1.17 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (20 mL) wurde bei –30 °C *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.47 mL, 1.17 mmol, 1.0 eq) gegeben und über 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H₂O beendet, die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde ein Gemisch aus Edukt **124** und Produkt **125** im Verhältnis 66:34 erhalten, welches auch über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 110 °C, Druck: 1.9·10⁻² mbar) nicht getrennt werden konnte.

Die Zuordnung der NMR-Signale geschah unter Zuhilfenahme des Eduktspektrums.

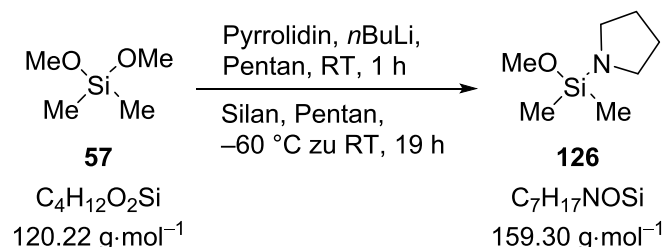
¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.36 (s, 3H; Si-CH₃), 0.74 (t, ³J_{HH}=7.34 Hz, 3H; CH₂CH₃), 0.82–0.85 (m, 2H; SiCH₂), 1.16–1.22 (m, 2H; CH₂CH₃), 1.27–1.34 (m, 2H, SiCH₂CH₂) ppm. Die Protonen des aromatischen Bereichs überlagern mit den Eduktsignalen und dem Lösungsmittelsignal.

{¹H}²⁹Si-NMR (79 MHz, C₆D₆): δ = 0.78 (1Si; SiCH₃), –19.73 (1Si; SiPh₃), ppm.

GC/EI-MS: t_R = 10.52 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 437 (1) [(M–Me)⁺], 395 (100) [(M–*n*Bu)⁺], 374 (5) [(M–PhH)⁺], 317 (50) [(M–*n*ButylPhH)⁺], 105 (4) [SiPh⁺].



6.2.4.4 Synthese von N,O-Silan **126**

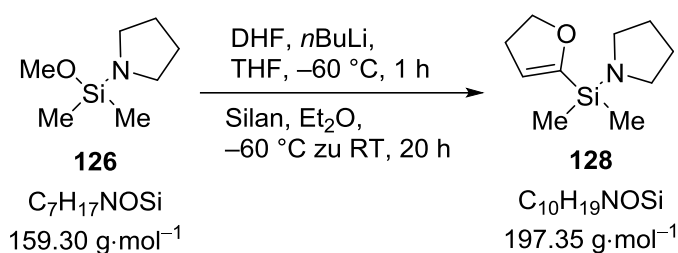


Zu einer Lösung von Pyrrolidin (1.40 g, 19.7 mmol, 1.0 eq.) in *n*Pentan (100 mL) wurde unter Rühren *n*BuLi (2.50 M in Hexan, 8.00 mL, 20.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Dann wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend bei –60 °C Dimethoxysilan **57** (2.40 g, 20.0 mmol, 1.00 eq.) hinzugefügt und für weitere 19 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch inerte

Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne Reinigung in Folgesynthesen verwendet.

GC/EI-MS: $t_R = 3.35$ min [80 °C (1 min) – 7 °C·min⁻¹ – 170 °C (2.5 min) – 50 °C·min⁻¹ – 250 °C (1 min)]; m/z (%): 159 (44) [M⁺], 158 (100) [(M–H)⁺], 144 (67) [(M–Me)⁺], 130 (22) [(PyrSiOMeH)⁺], 89 (69) [(M–Pyr)⁺], 75 (23) [(OMeSiHMe)⁺], 70 (9) [(Pyr)⁺], 59 (32) [(SiOMe)⁺].

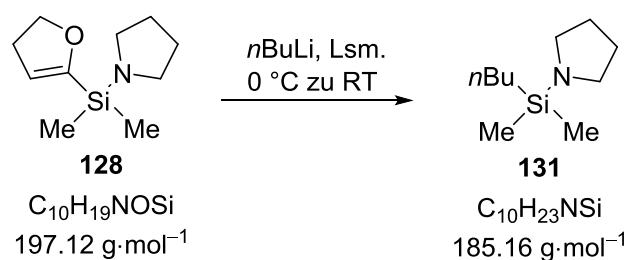
6.2.4.5 Synthese von C,O-Silan **128**



Zu einer Lösung von Dihydrofuran (2.30 mL, 30.4 mmol, 1.50 eq.) in THF (60 mL) wurde *n*BuLi (2.50 M in Hexan, 8.00 mL, 20.0 mmol, 1.00 eq.) bei –60 °C hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung von lithiiertem DHF in THF zu dem N,O-Silan **126** (3.20 g, 20.1 mmol, 1.00 eq.), gelöst in Et₂O (150 mL), bei –60 °C hinzugefügt und für 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert, das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 120 °C, Druck: 2.5·10⁰ mbar) gereinigt. Das Produkt **128** wurde als farblose viskose Flüssigkeit (1.82 g, 9.20 mmol, 46%) erhalten. Es wies keine vollständige Reinheit auf.

GC/EI-MS: $t_R = 8.53$ min [80 °C (1 min) – 7 °C·min⁻¹ – 170 °C (2.5 min) – 50 °C·min⁻¹ – 250 °C (1 min)]; m/z (%): 197 (57) [M⁺], 196 (37) [(M–H)⁺], 182 (11) [(M–Me)⁺], 168 (100) [(PyrDHFSiH)⁺], 127 (74) [(M–Pyr)⁺], 113 (62) [(PyrSiMe)⁺], 97 (45) [(DHFSi)⁺], 70 (22) [(Pyr)⁺], 59 (38) [(SiOMe)⁺].

6.2.4.6 Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Chemoselektivität der Substitution an C,O-Silan **128**



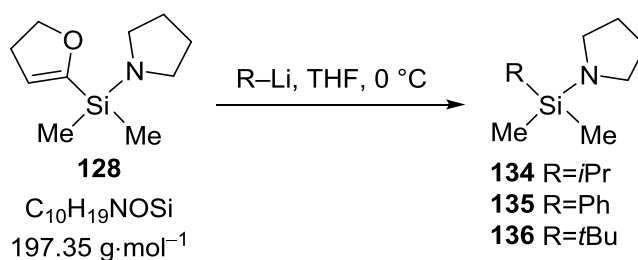
Zu einer Lösung von 2,3-Dihydrofuran-2-yl(dimethyl)pyrrolidinylsilan (**128**) in 5 mL Lösungsmittel wurde bei 0 °C *n*BuLi (2.5 M in Hexan) hinzugefügt und für 1–3 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/EI-MS analysiert.

GC/EI-MS: $t_R = 6.11$ min [80 °C (1 min) - 40 °C min⁻¹ - 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 185 (16) [M⁺], 184 (5) [(M-H)⁺], 170 (8) [(M-Me)⁺], 128 (100) [(M-*n*Bu)⁺], 114 (16) [(PyrSiMeH)⁺], 115 (8) [(M-Pyr)⁺], 70 (8) [(Pyr)⁺], 59 (24) [(Me₂SiH)⁺].

Eingesetzte Stoffe und Mengen:

1. THF, 0 °C, 3 h, **128** (97 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (0.19 mL, 0.49 mmol, 1.0 eq).
2. Et₂O, 0 °C, 1 h, **128** (101 mg, 0.51 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (0.20 mL, 0.51 mmol, 1.0 eq).
3. Pentan, 0 °C, 1 h, **128** (97 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (0.19 mL, 0.49 mmol, 1.0 eq).

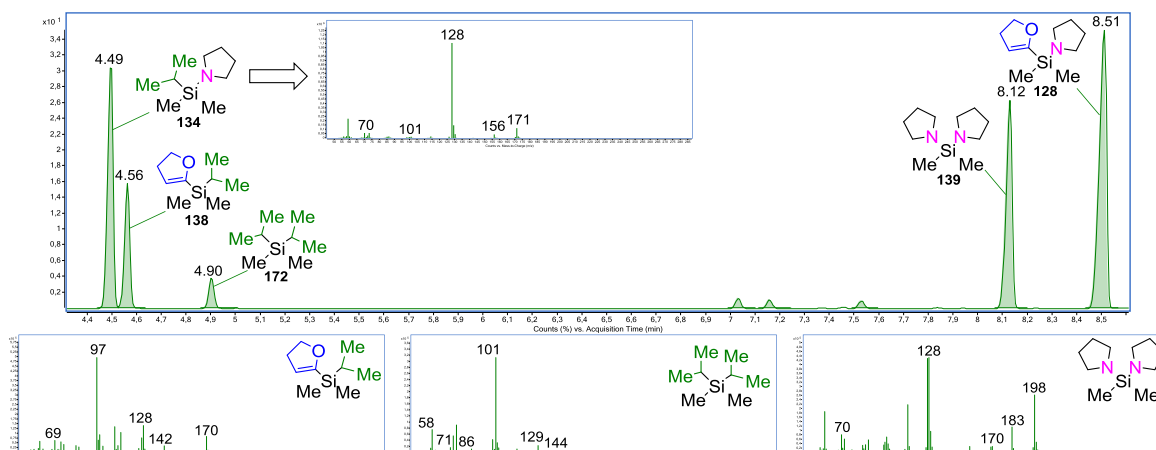
6.2.4.7 Untersuchung der Chemoselektivität der Substitution an C,N-Silan **128** durch sterisch anspruchsvolle Lithiumalkyle



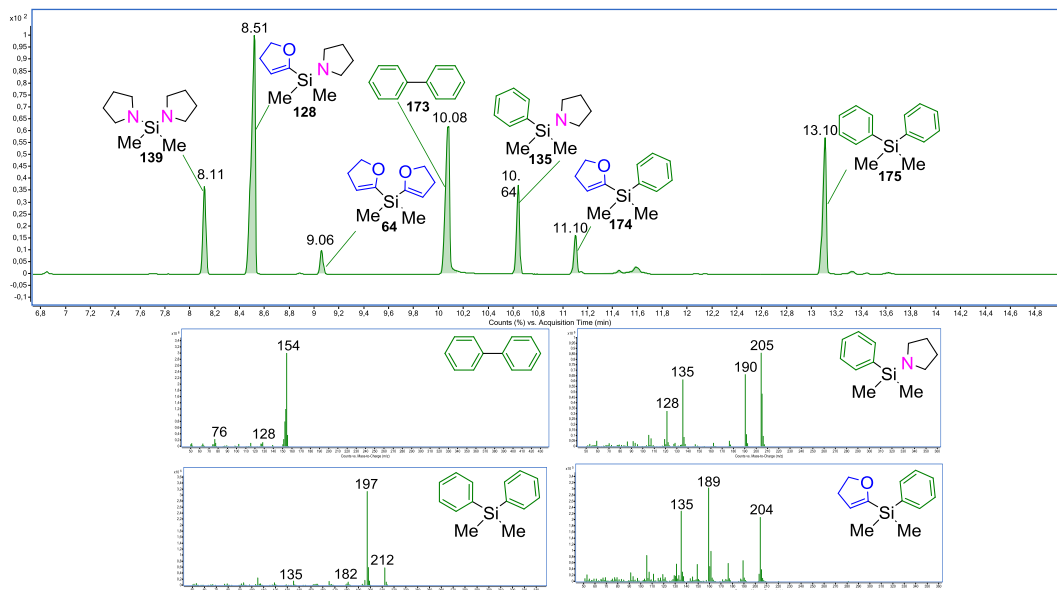
Zu einer Lösung von 2,3-Dihydrofuran-2-yl(dimethyl)pyrrolidinylsilan (**128**) (100 mg, 0.51 mmol, 1.0 eq) in THF (5 mL) wurde bei 0 °C das Lithiumalkyl (Menge, 0.51 mmol, 1.0 eq) hinzugefügt und für 1–3 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mittels GC/EI-MS analysiert.

Eingesetzte Stoffe und Mengen:

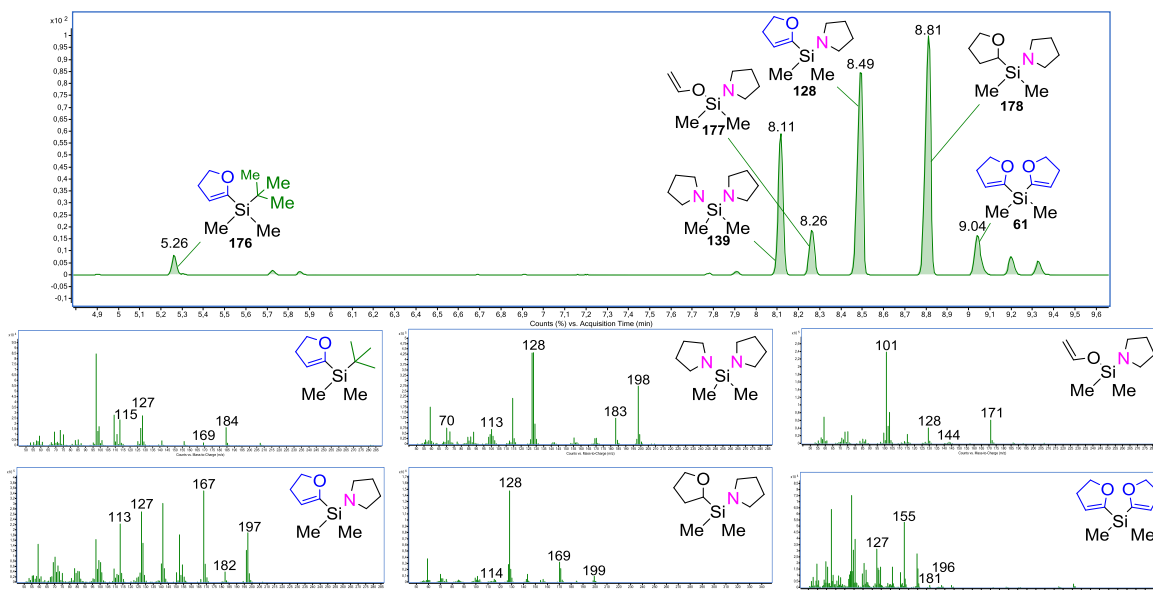
1. *i*PrLi (0.7 M in Pentan, 0.73 mL), 1 h Reaktionszeit

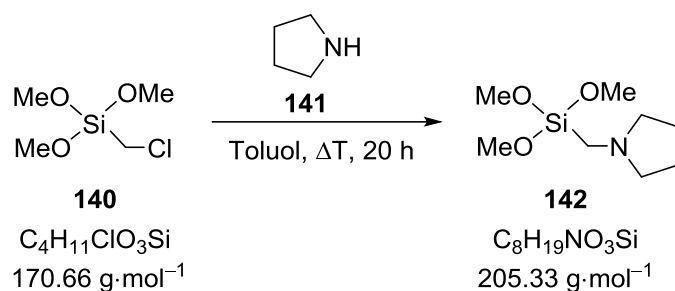


2. PhLi (2.0 M in Bu₂O, 0.26 mL), 3 h Reaktionszeit



3. *t*BuLi (1.9 M in Pentan, 0.27 mL) 3 h Reaktionszeit



6.2.4.8 Synthese von 1-((Trimethoxysilyl)methyl)pyrrolidine (142**)^[54]**


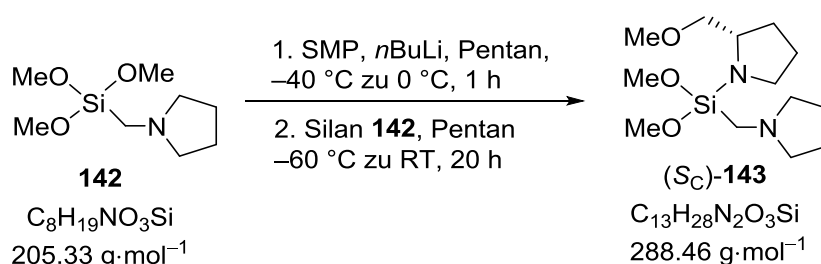
Es wurde (Chloromethyl)trimethoxysilan (**140**, 10.2 g, 60.0 mmol, 1.0 eq) in Toluol (100 mL) mit Pyrrolidin (**141**, 12.3 mL, 150 mmol, 2.5 eq) für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan (100 mL) aufgenommen. Der Feststoff wurde inert über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel vom Filtrat unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung über Destillation im Vakuum (Kopftemperatur 70 °C, Druck $7.0 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurde **142** (7.69 g, 37 mmol, 62%) als farbloses Öl in spektroskopisch reiner Form erhalten.

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.61\text{--}1.63$ [m, 4H; N(CH₂CH₂)₂], 2.18 (s, 2H; SiCH₂N), 2.49–2.51 [m, 4H; N(CH₂CH₂)₂], 3.51 [s, 9H; Si(OCH₃)₃] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (150.9 MHz, C₆D₆): $\delta = 24.8$ [2C, N(CH₂CH₂)₂], 40.4 (1C, SiCH₂N), 50.8 [3C, Si(OCH₃)₃], 58.5 [2C, N(CH₂CH₂)₂] ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119 MHz, C₆D₆): $\delta = -48.81$ [1Si; Si(OCH₃)₃] ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 6.63 \text{ min } 80 \text{ }^\circ\text{C} (1 \text{ min}) - 7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} - 170 \text{ }^\circ\text{C} (2.5 \text{ min}) - 50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} - 250 \text{ }^\circ\text{C} (1 \text{ min})$; m/z (%): 205 (10) [M⁺], 204 (36) [(M-H)⁺], 121 (9) [(M-CH₂Pyr)⁺], 84 (100) [(CH₂Pyr)⁺].

6.2.4.9 Synthese von Dimethoxysilan (S_C)-143^[54]


SMP (2.80 g, 24.3 mmol, 1.0 eq) wurde in Pentan (50 mL) bei -40 °C mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 9.74 mL, 24.3 mmol, 1.0 eq) versetzt und 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf -60 °C abgekühlt und Trimethoxysilan **142** (5.00 g, 24.3 mmol, 1.0 eq) tropfenweise zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde der Feststoff über inerte Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:

140 °C, Druck: $1.9 \cdot 10^0$ mbar) wurde Dimethoxysilan (S_C)-**143** (5.26 g, 18.2 mmol, 75%) in spektroskopisch reiner Form als farbloses Öl erhalten.

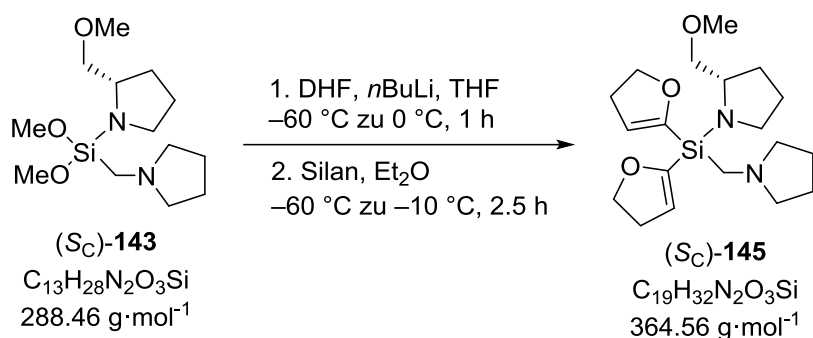
$^1\text{H-NMR}$ (600.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.53\text{--}1.72$ [m, 6H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$], 1.75–1.85 (m, 2H; SiNCHCH_2), 2.23, 2.29 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.79$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.50–2.57 [m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 3.03–3.12 (m, 2H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$, CH_2OCH_3), 2.93 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.25–3.31 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.38 (dd, $^2J_{\text{HH}}=8.80$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=5.26$ Hz, 1H; SiNCHCH_2), 3.53 (s, 3H; SiOCH_3), 3.53 (s, 3H; SiOCH_3), 3.88–3.94 (m, 1H; SiNCHCH_2) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.8$ [2C, $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 26.4 (1C, $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 30.3 (1C, SiNCHCH_2), 41.6 (1C, SiCH_2N), 46.8 (1C, $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 50.5 [2C, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 57.6 (1C, SiNCHCH_2), 58.4 [2C, $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 58.9 (1C, CH_2OCH_3), 77.7 (1C, CH_2OCH_3) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, C_6D_6): $\delta = -37.98$ [1Si; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{N}$] ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 5.18$ min [80 °C (1 min) – 40 °C min^{-1} – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 256 (5) [(M–MeOH) $^+$], 243 (6) [(M– $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) $^+$], 204 (100) [(M– CH_2Pyr) $^+$], 174 (31) [(M–SMP) $^+$], 84 (83) [(CH_2Pyr) $^+$].

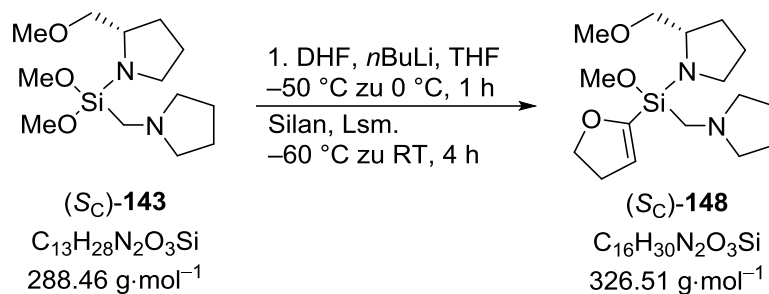
6.2.4.10 Synthese von C,C,N Silan (S_C)-145



Es wurde Dihydrofuran (303 mg, 4.33 mmol, 2.5 eq) in THF (3 mL) bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 1.73 mL, 4.33 mmol, 2.5 eq) versetzt, über 30 min auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und für weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung der lithiierten Spezies zu einer $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von Silan (S_C)-**143** (500 mg, 1.73 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (10 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde über 2.5 h auf $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Der Feststoff wurde über inerte Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation ($170 \text{ }^\circ\text{C}$, $1.9 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurde (S_C)-**145** (420 mg, 1.15 mmol, 67%) erhalten. Die Verbindung konnte nur mittels GC/MS detektiert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ fanden sich bereits Signale von Zersetzungsprodukten.

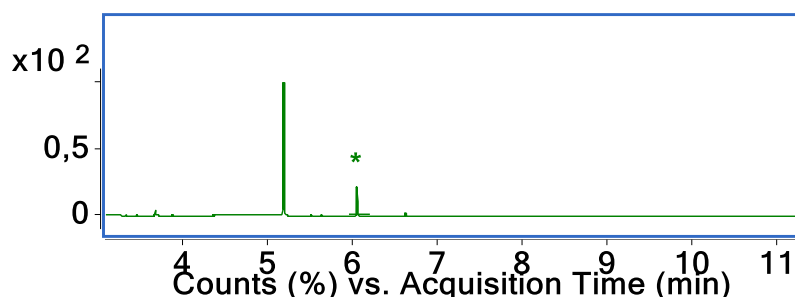
GC/EI-MS: $t_R = 7.01$ min [80 °C (1 min) – 40 °C min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 332 (1) [(M–MeOH)⁺], 280 (20) [(M–CH₂Pyr)⁺], 250 (4), [(M–SMP)⁺], 84 (16) [CH₂Pyr⁺], 70 (100) [Pyr⁺].

6.2.4.11 Syntheseversuch von C,N,O-Silan (S_C)-148



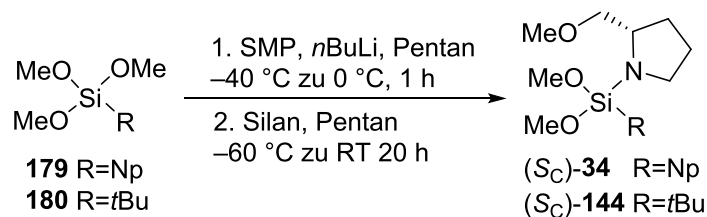
Es wurde Dihydrofuran (128 mg, 1.82 mmol, 1.1 eq) in THF (3 mL) bei –60 °C mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.73 mL, 1.82 mmol, 1.1 eq) versetzt, über 30 min auf 0 °C aufgetaut und für weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung der lithiierten Spezies zu einer –60 °C kalten Lösung von Silan (S_C)-**143** (500 mg, 1.73 mmol, 1.0 eq) in Et₂O bzw. Pentan (je 10 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde über 4 h auf RT erwärmt. Die Untersuchung der Reaktionslösung per GC/MS zeigte, dass nach zwischenzeitlichem Auftreten von kleinen Produktmengen letztlich nur das Edukt vorhanden war.

Nach 1 h Reaktionszeit:



GC/EI-MS: $t_R = 6.05$ min [80 °C (1 min) – 40 °C min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 242 (16) [(M–CH₂Pyr)⁺], 84 (100) [CH₂Pyr⁺], 70 (42) [Pyr⁺].

6.2.4.12 Synthese der Dimethoxysilane (S_C)-34 und (S_C)-144^[54]



Es wurde SMP in Pentan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan) versetzt, und 1 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und das Trimethoxysilan tropfenweise zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 20 h Reaktionszeit wurde der Feststoff über inerte Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Die Reinigung der Produkte gelang über Kugelrohrdestillation.

Eingesetzte Stoffe und Mengen:

1. SMP (464 mg, 4.03 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (1.6 mL, 4.03 mmol, 1.0 eq), Pentan (25 mL), Naphthyltrimethoxysilan (**179**, 1.00 g, 4.03 mmol, 1.0 eq).

Die Kugelrohrdestillation (Temperatur: $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: $1.9 \cdot 10^{-1}$ mbar) lieferte (*S_C*)-**34** (990 mg, 3.0 mmol, 74%).

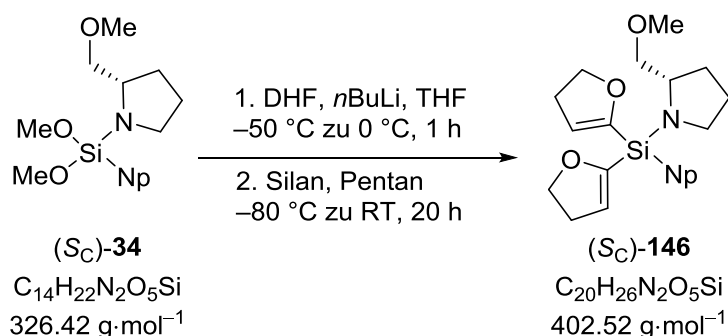
GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 6.55\text{ min}$ [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ – $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5.5 min)];
 m/z (%): 287 (37) [(M–C₂H₄O)⁺], 268 (100) [(M–C₂H₅O)⁺], 217 (84) [(M–SMP)⁺], 185 [(M–SMPMeOH)⁺].

2. SMP (1.00 g, 8.7 mmol, 1.0 eq), *n*BuLi (3.5 mL, 8.7 mmol, 1.0 eq), Pentan (25 mL), *tert*Butyltrimethoxysilan (**180**, 1.55 g, 8.7 mmol, 1.0 eq).

Die Kugelrohrdestillation (Temperatur: $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: $2.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) lieferte (*S_C*)-**144** (1.47 g, 5.6 mmol, 65%).

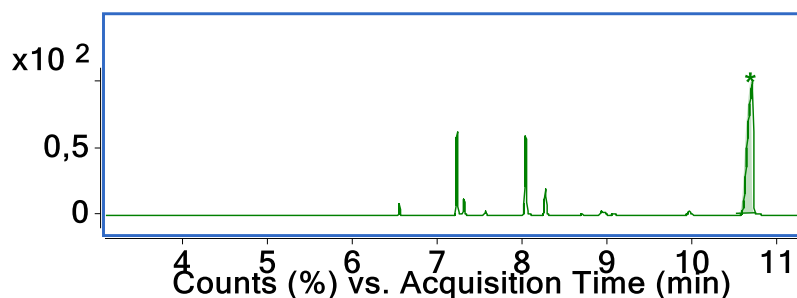
GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 10.87\text{ min}$ [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) – $7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ – $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2.5 min) – $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ – $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min)]; m/z (%): 230 (1) [(M–OMe)⁺], 216 (100) [(M–C₂H₅O)⁺], 105 (54) [(M–SMPC₃H₇)⁺].

6.2.4.13 Synthese des C,C,N-Silans (*S_C*)-146



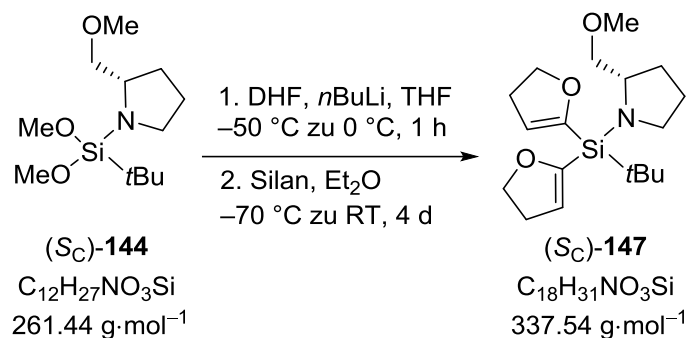
Es wurde Dihydrofuran (400 mg, 5.70 mmol, 2.1 eq) in THF (5 mL) bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 2.3 mL, 5.70 mmol, 2.1 eq) versetzt, über 30 min auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut und für weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung der lithiierten Spezies zu einer $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Lösung von Silan (*S_C*)-**34** (900 mg, 2.71 mmol, 1.0 eq) in Pentan (25 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und weitere 20 h bei dieser Temperatur

gerührt. Der Feststoff wurde über inerte Filtration entfernt. Die GC/MS Untersuchung des Rohprodukts zeigte ein Produktgemisch, das unter anderem (S_C)-**146** enthielt.

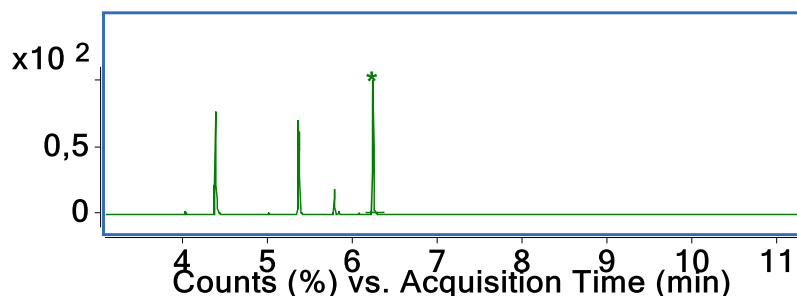


GC/EI-MS: $t_R = 10.69$ min [80 °C (1 min) – 40 °C min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 363 (31) [(M–C₂H₄O)⁺], 362 (100) [(M–C₂H₅O)⁺].

6.2.4.14 Synthese des C,C,N-Silans (S_C)-147

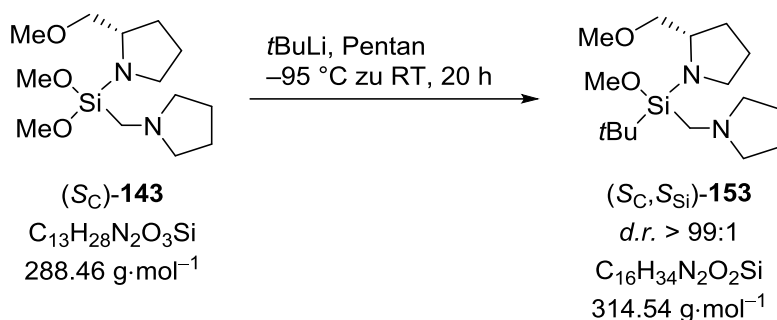


Es wurde Dihydrofuran (522 mg, 7.45 mmol, 2.1 eq) in THF (8 mL) bei –50 °C mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 3.0 mL, 7.45 mmol, 2.1 eq) versetzt, auf 0 °C aufgetaut und für weitere 50 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung der lithiierten Spezies zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung von Silan (S_C)-**144** (927 mg, 3.55 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (20 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und weitere 4 Tage bei dieser Temperatur gerührt. Der Feststoff wurde über inerte Filtration entfernt. Die GC/MS Untersuchung des Rohprodukts zeigte ein Produktgemisch, das unter anderem (S_C)-**147** enthielt.



GC/EI-MS: $t_R = 6.23$ min [80 °C (1 min) – 40 °C min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 293 (53) [(M–C₂H₄O)⁺], 292 (100) [(M–C₂H₅O)⁺].

6.2.4.15 Synthese von Methoxysilan (S_C, S_{Si})-153^[54]



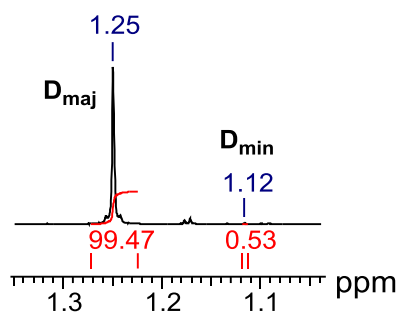
Es wurde (S_C)-143 (2.00 g, 6.93 mmol, 1.0 eq) in Pentan (20 mL) bei $-95 \text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit $t\text{BuLi}$ (1.9 M in Pentan, 3.65 mL, 6.93 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden über inerte Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $130 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $1.9 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) wurde (S_C, S_{Si})-153 (1.56 g, 4.96 mmol, 72%) in Form eines farblosen Öls spektroskopisch rein erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\text{min}} 1.12, D_{\text{maj}} 1.25$ [s, 9H; $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.46–1.55 (m, 1H; NCH_2CH_2), 1.62–1.70 (m, 6H; NCH_2CH_2 , NCHCH_2 , $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 1.75–1.85 (m, 1H; NCHCH_2), 2.15 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.79 \text{ Hz}$, 1H; SiCH_2N), 2.44–2.48 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 2.48 (AB-System, $^2J_{\text{HH}}=14.79 \text{ Hz}$, 1H; SiCH_2N), 2.56–2.64 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 2.89–2.96 (m, 1H; SiNCH_2), 2.98 (dd, $^3J_{\text{HH}}=7.34 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}}=7.21 \text{ Hz}$, 1H; NCHCH_2), 3.13 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.14–3.20 (m, 2H; NCHCH_2 , NCH_2), 3.41 (s, 3H; SiOCH_3), 3.78–3.68 (m, 1H; NCH) ppm.

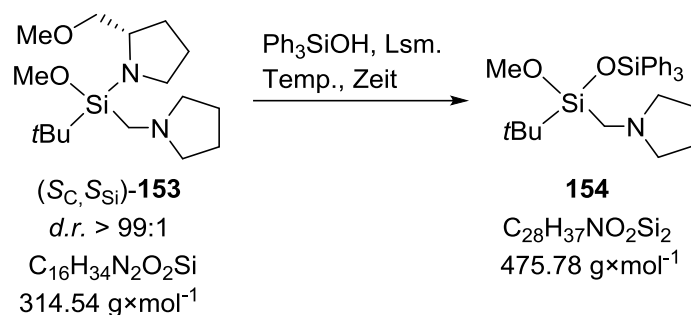
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.1$ [1C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 24.8 [2C, $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 26.6 [2C, $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 27.9 [3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.9 (1C, SiNCHCH_2), 41.3 (1C, SiCH_2N), 47.3 (1C, SiNCH_2), 50.5 (1C; SiOCH_3), 58.2 (1C, SiNCHCH_2), 58.6 [2C, $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 58.9 (1C, CH_2OCH_3), 77.8 (1C, CH_2OCH_3) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.52 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.12$ (1Si; SiOCH_3) ppm.

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 5.60 \text{ min}$ [$80 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ – $270 \text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min)];
 m/z (%): 282 (14) [(M–MeOH)⁺], 230 (100) [(M–CH₂Pyr)⁺], 200 (52) [(M–SMP)⁺], 84 (59) [CH₂Pyr⁺].



6.2.4.16 Synthese des Disiloxans **154**^[54]



Synthese 1:

Eine Lösung von Silan (S_C, S_{Si})-**153** (300 mg, 0.95 mmol, 1.0 eq) und Triphenylsilanol (316 mg, 1.14 mmol, 1.2 eq) in Toluol (5 mL) wurden für 4 Stunden zum Reflux erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, das Lösungsmittel vom Filtrat entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/ Et_2O = 10/1 + 5% Et_3N) das Disiloxan **154** (240 mg, 0.50 mmol, 53%) erhalten.

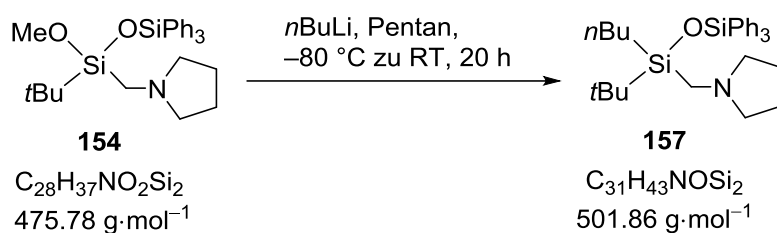
R_f 0.68 (Pentan/ Et_2O = 5/1 + 5% Et_3N)

GC/EI-MS: t_R = 10.52 min [80 °C (1 min) – 40 °C min^{-1} – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 475 (6) [M^+], 418 (28) [($M-tBu$) $^+$], 84 (100) [CH_2Pyr^+].

Synthese 2:

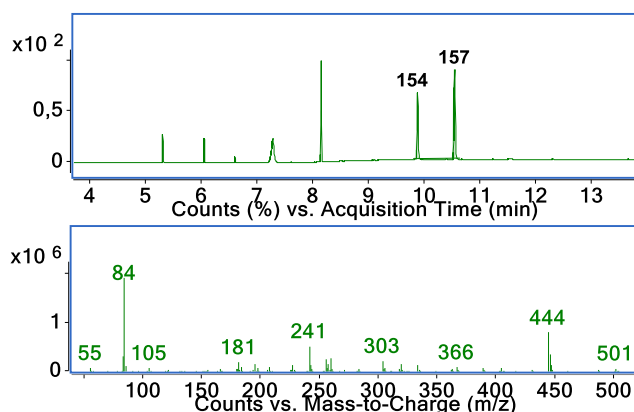
Eine Lösung von Silan (S_C, S_{Si})-**153** (1.37 g, 4.96 mmol, 1.0 eq) und Triphenylsilanol (1.56 mg, 4.96 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (20 mL) wurden für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle per GC/MS zeigte noch deutliche Anteile der Reaktanden, aber auch des Produkts. Das gewünschte Disiloxan **154** konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Stattdessen wurde das Konkurrenzprodukt **156** erhalten, welches in Kapitel 4.4.2.2 (Abbildung 4.64) beschrieben wird.

6.2.4.17 Synthese des Triorganodisiloxans 157

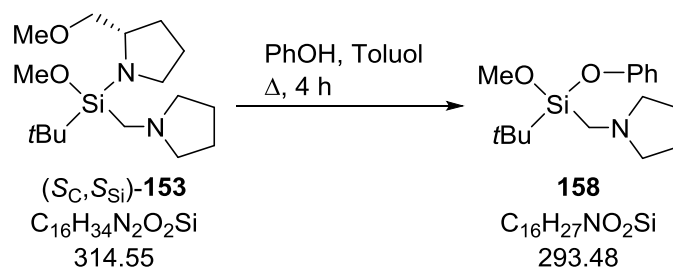


Zu einer $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von Methoxydisiloxan **154** (195 mg, 0.42 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (1 mL) wurde $n\text{BuLi}$ (2.5 M in Hexan, 0.17 mL, 0.42 mmol, 1.0 eq) gegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Das Produktgemisch wurde mittels GC/MS analysiert. Die Zielverbindung **157** wurde unter anderem beobachtet.

GC/EI-MS: $t_R = 10.53 \text{ min } 80 \text{ }^\circ\text{C} (1 \text{ min}) - 7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} - 170 \text{ }^\circ\text{C} (2.5 \text{ min}) - 50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} - 250 \text{ }^\circ\text{C} (1 \text{ min})$; m/z (%): 501 (4) [M^+], 444 (42) [$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$], 303 (12) [$(\text{SiOSiPh}_3)^+$], 84 (100) [$(\text{CH}_2\text{Pyr})^+$].



6.2.4.18 Synthese des Phenylsiloxans 158

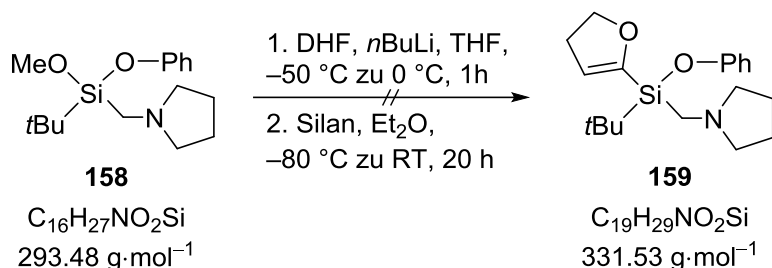


Eine Lösung von Silan $(S_C, S_{Si})\text{-153}$ (2.18 g, 6.93 mmol, 1.0 eq) und Phenol (652 mg, 6.93 mmol, 1.0 eq) in Toluol (20 mL) wurde für 4 h zum Reflux erhitzt und weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und nach

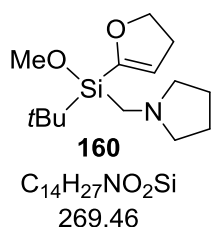
Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 140 °C, Druck: $1.9 \cdot 10^{-1}$ mbar) verblieb **158** (877 mg, 2.99 mmol, 43%) als farbloses, viskoses Öl.

GC/EI-MS: $t_R = 5.41$ min [80 °C (1 min) – 40 °C min^{-1} – 270 °C (5.5 min)];
 m/z (%): 293 (7) [M^+], 236 (17) [($M-t\text{Bu}$) $^+$], 84 (100) [($M-\text{CH}_2\text{Pyr}$) $^+$].

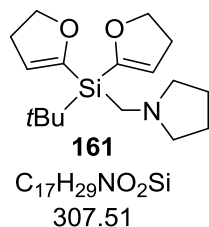
6.2.4.19 Syntheseversuch des Dihydrofuranylsilans 159



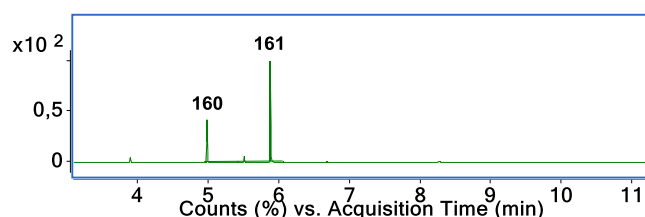
Es wurde Dihydrofuran (117 mg, 1.67 mmol, 1.0 eq) in THF (2 mL) bei –50 °C mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.67 mL, 1.67 mmol, 1.0 eq) versetzt, über 20 min auf 0 °C aufgetaut und für weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung der lithiierten Spezies zu einer –80 °C kalten Lösung von Phenylsilyloxan **158** (400 mg, 1.67 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (5 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und weitere 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Produktgemisch wurde mittels GC/MS analysiert. Die Zielverbindung wurde nicht beobachtet.



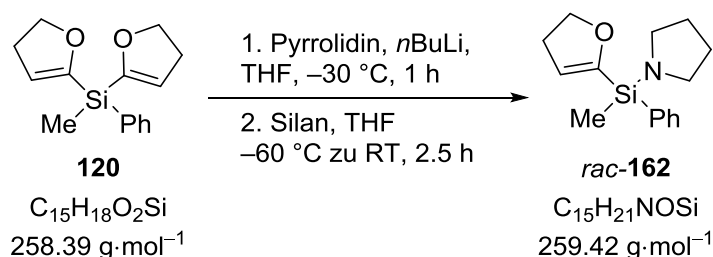
$t_R = 4.98$ min [80 °C (1 min) – 40 °C min^{-1} – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 269 (6) [M^+], 212 (19) [($M-t\text{Bu}$) $^+$], 84 (100) [($M-\text{CH}_2\text{Pyr}$) $^+$].



$t_R = 5.41$ min [80 °C (1 min) – 40 °C min^{-1} – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 293 (7) [M^+], 236 (17) [($M-t\text{Bu}$) $^+$], 84 (100) [($M-\text{CH}_2\text{Pyr}$) $^+$].



6.2.4.20 Racemische Synthese des C,N-Silans *rac*-162



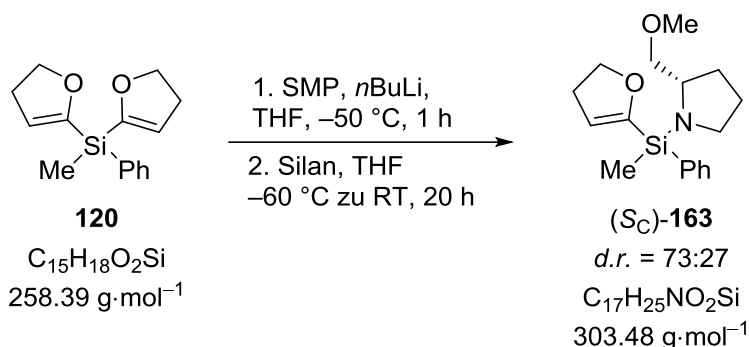
Zu einer Lösung von Pyrrolidin (83 mg, 1.16 mmol, 1.0 eq) in THF (10 mL) wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.46 mL, 1.16 mmol, 1.0 eq) hinzugefügt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ Di-DHF-Silan **120** (300 mg, 1.16 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben und unter Rühren über 2.5 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et₂O (10 mL) aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurden inert abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: $2.6 \cdot 10^0$ mbar) wurde *rac*-**162** in Form eines farblosen Öls erhalten (89 mg, 0.34 mmol, 30%).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.55$ (s, 3H; SiCH₃), 1.56–1.61 [m, 4H; N(CH₂CH₂)₂], 2.30 (dt, ³J_{HH}=2.45 Hz, ³J_{HH}=9.29 Hz, 2H; SiCOCH₂CH₂), 3.02–3.11 [m, 4H; N(CH₂CH₂)₂], 4.11 (t, ³J_{HH}=9.29 Hz, 2H; SiCOCH₂), 2.25 (t, ³J_{HH}=2.45 Hz, 1H; SiCCH), 7.22–7.33 (m, 3H; Ph-CH_{ortho,para}), 7.80–7.83 (m, 2H; Ph-CH_{meta}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.1$ (1C; SiCH₃), 27.6 [2C; N(CH₂CH₂)₂], 31.3 (1C; SiCOCH₂CH₂), 48.1 [2C; N(CH₂CH₂)₂], 70.8 (1C; SiCOCH₂), 114.0 (1C; SiCCH), 128.4 (2C; Ph-C_{ortho}), 130.1 (1C; Ph-C_{para}), 135.2 (2C; Ph-C_{meta}), 137.5 (1C; Ph-C_{ipso}), 161.1 (1C; SiCCH) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, C₆D₆): $\delta = -18.61$ (1Si; DHFSN) ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 5.54$ min [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ – $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5.5 min)]; *m/z* (%): 259 (40) [M⁺], 258 (30) [(M-H)⁺], 244 (4) [(M-Me)⁺], 230 (100) [(M-CHO)⁺], 203 (32) [(M-C₃H₅O)⁺], 202 (36) [(M-C₃H₅OH)⁺], 189 (56) [(M-C₄H₈N)⁺], 175 (36) [(M-DHFMe)⁺], 121 (43) [(MePhSiH)⁺], 105 (36) [(SiPh)⁺], 70 (9) [(C₄H₈N)⁺].

6.2.4.21 Reagenzinduzierte asymmetrische Synthese von C,N-Silan (S_C)-163


Zu einer Lösung von SMP (223 mg, 1.94 mmol, 1.0 eq) in THF (10 mL) wurde bei -50°C *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.77 mL, 1.94 mmol, 1.0 eq) hinzugefügt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei -60°C Di-DHF-Silan **120** (500 mg, 1.94 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben und unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et_2O (20 mL) aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurden inert abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160°C , Druck: $1.9\cdot 10^{-1}$ mbar) wurde (S_C)-**163** in Form eines farblosen viskosen Öls erhalten (513 mg, 1.69 mmol, 87%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\min} 0.60, D_{\text{maj}} 0.63$ (s, 3H; SiCH_3), 1.59–1.87 (m, 4H; NCHCH_2 und NCH_2CH_2), 2.25–2.33 (m, 2H; $\text{SiCOCH}_2\text{CH}_2$), D_{maj} 3.03, D_{\min} 3.06 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.04–3.10 (m, 2H; NCH_2 und CH_2OCH_3), 3.15–3.26 (m, 2H; NCH_2 und CH_2OCH_3), 3.75–3.81 (m, 1H; NCH), 4.07–4.13 (m, 2H; SiCOCH_2), D_{maj} 5.22, D_{\min} 5.25 (t, $^3J_{\text{HH}}=2.57$ Hz, 1H; SiCCH), 7.23–7.30 (m, 3H; $\text{Ph-CH}_{\text{ortho,para}}$), 7.80–7.83 (m, 2H; $\text{Ph-CH}_{\text{meta}}$) ppm.

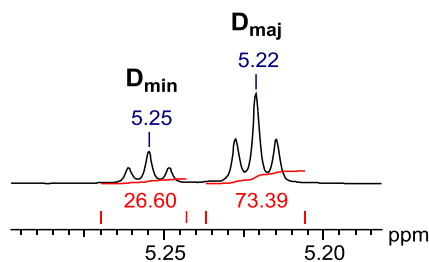
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\min} -2.8, D_{\text{maj}} -2.6$ (1C; SiCH_3), D_{\min} 26.5, D_{maj} 26.6 (1C; NCHCH_2), D_{\min} 30.3, D_{maj} 30.4 (1C; NCH_2CH_2), D_{\min} 31.2, D_{maj} 31.3 (1C; $\text{SiCOCH}_2\text{CH}_2$), D_{\min} 48.1, D_{maj} 48.3 (1C; NCH_2), 58.6 (1C; NCH), 58.8 (1C; CH_2OCH_3), 70.8 (1C; SiCOCH_2), 77.8 (1C; CH_2OCH_3), D_{\min} 113.9, D_{maj} 114.4 (1C; SiCCH), 128.3 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 130.0 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), D_{maj} 135.2, D_{\min} 135.3 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 138.2 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$) 161.4 (1C; SiCCH) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.52 MHz, C_6D_6): $\delta = D_{\min} -17.73, D_{\text{maj}} -18.41$ (1Si; DHFS/SMP) ppm.

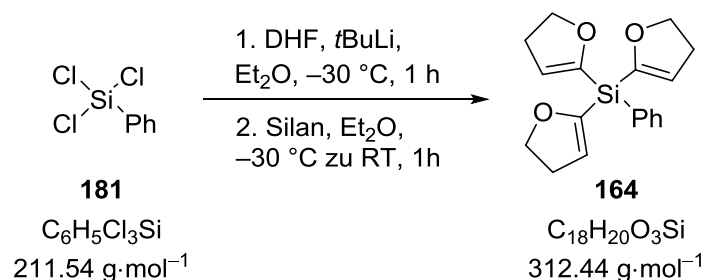
GC/EI-MS: $t_R = 6.04$ min [80°C (1 min) – $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 270°C (5.5 min)]; m/z (%): 259 (30) [$(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^+$], 258 (100) [$(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^+$], 189 (4) [$(\text{M}-\text{SMP})^+$], 159 (14) [$(\text{M}-\text{SMPCH}_2\text{O})^+$], 121 (10) [$(\text{MePhSiH})^+$], 105 (10) [$(\text{SiPh})^+$], 70 (4) [$(\text{DHFH})^+$].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 67.28% H: 8.30% N: 4.62%

gemessen: C: 67.0% H: 8.6% N: 4.4%



6.2.4.22 Synthese von Tri-DHF-Silan **164**^[103]



Zu einer Lösung von DHF (2.98 g, 42.6 mmol, 3.0 eq) in Et₂O (60 mL) wurde bei –30 °C *t*BuLi (1.9 M in Pentan, 22.4 mL, 42.6 mmol, 3.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei –30 °C Phenyltrichlorsilan (**181**, 3.00 g, 14.2 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile inert abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Et₂O bei –30 °C wurde Tri-DHF-Silan **164** (1.90 g, 6.09 mmol, 43%) als amorpher, weißlicher und hygroskopischer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ = 2.25 [dt, ³J_{HH}=2.57 Hz, ³J_{HH}=9.66 Hz, 6H; Si(CCHCH₂)₃], 4.07 [t, ³J_{HH}=9.66 Hz, 6H; Si(COCH₂)₃], 5.72 [t, ³J_{HH}=2.57 Hz, 3H; Si(CCH)₃], 7.18–7.27 (m, 3H; Ph-*H*_{ortho,para}), 8.11–8.14 (m, 2H; Ph-*H*_{meta}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 31.4 [3C; Si(CCHCH₂)₃], 71.1 [3C; Si(COCH₂)₃], 117.8 [3C; Si(CCH)₃], 128.4 (2C; Ph-*C*_{ortho}), 130.8 (1C, Ph-*C*_{para}), 134.3 (1C; Ph-*C*_{ipso}), 136.3 (2C; Ph-*C*_{meta}), 156.4 [3C; Si(CO)₃]ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, C₆D₆): δ = –41.74 [1Si; Si(DHF)₃] ppm.

GC/EI-MS: *t*_R = 6.88 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min^{–1} – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 312 (100) [M⁺], 255 (21) [(M–C₃H₅O)⁺], 105 (53) [(SiPh)⁺], 77 (12) [Ph⁺], 69 (6) [DHF⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 69.20% H: 6.45%
gemessen: C: 68.7% H: 6.5%

6.2.4.23 Synthese von C,C,N-Silan (**(S_C)-166**)

Zu einer Lösung von SMP (92 mg, 0.80 mmol, 1.0 eq) in THF (5 mL) wurde bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ *n*BuLi (2.5 M in Pentan, 0.32 mL, 0.80 mmol, 1.0 eq) gegeben und unter Rühren über einen Zeitraum von 40 min auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde Tri-DHF-Silan **62** (200 mg, 0.80 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et₂O (5 mL) aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurden über inerte Filtration abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $150\text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2.0\cdot 10^0$ mbar) wurde (**S_C)-166** in Form eines farblosen Öls erhalten (84 mg, 0.28 mmol, 36%).

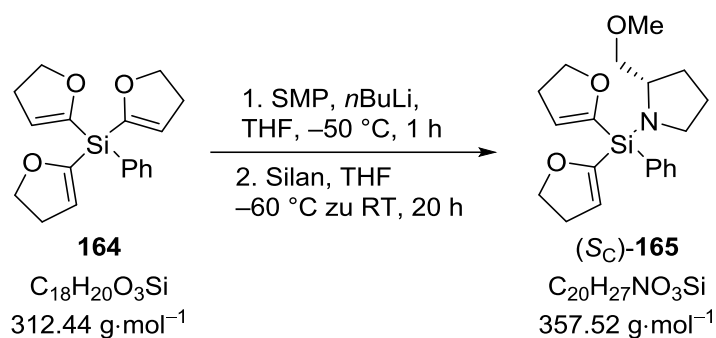
¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.58$ (s, 3H; SiCH₃), 1.60–1.73 (m, 2H; NCHCH₂), 1.81–1.85 (m, 2H; NCH₂CH₂), 2.30 [dt, ³J_{HH}=2.57 Hz, ³J_{HH}=9.90 Hz, 4H; Si(COCH₂CH₂)₂], 3.06–3.13 (m, 2H; NCH₂ und CH₂OCH₃), 3.16 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.24–3.28 (m, 1H; NCH₂), 3.32 (dd, ³J_{HH}=5.14 Hz, ³J_{HH}=8.99 Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.83–3.87 (m, 1H; NCH), 4.09 [t, ³J_{HH}=9.72 Hz, 4H; Si(COCH₂)₂], 5.42 (t, ³J_{HH}=2.57 Hz, 1H; SiCCH), 5.47 (t, ³J_{HH}=2.57 Hz, 1H; SiCCH) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.5$ (1C; SiCH₃), 26.4 (1C; NCHCH₂), 30.4 (1C; NCH₂CH₂), 31.3 [2C; Si(COCH₂CH₂)₂], 48.0 (1C; NCH₂), 58.5 (1C; NCH), 59.0 (1C; CH₂OCH₃), 70.7 [2C; Si(COCH₂)₂], 77.7 (1C; CH₂OCH₃), 113.83 (1C; SiCCH), 114.3 (1C; SiCCH), 160.3 (1C; SiCCH), 160.4 (1C; SiCCH) ppm.

{¹H}²⁹Si-NMR (119.26 MHz, C₆D₆): $\delta = -26.72$ (1Si; DHF₂Si/SMP) ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 5.70$ min [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $270\text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min)]; *m/z* (%): 250 (100) [(M–CH₂OMe)⁺], 151 (14) [(M–CH₂OMeDHF₂CH₂)⁺], 111 (14) [(M–SMPDHFH)⁺], 70 (13) [DHF⁺].

6.2.4.24 Synthese von C,C,N-Silan (**(S_C)-165**)



Zu einer Lösung von SMP (370 mg, 3.20 mmol, 1.0 eq) in THF (20 mL) wurde bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 1.28 mL, 3.20 mmol, 1.0 eq) hinzugefügt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ Tri-DHF-Silan **164** (1.00 g, 3.20 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben und unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et₂O (20 mL) aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurden inert abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Reinigung über Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $185\text{ }^\circ\text{C}$, Druck: $2.4\cdot 10^{-1}$ mbar) wurde (**S_C)-165** in Form eines farblosen, hochviskosen Öls erhalten (804 mg, 2.25 mmol, 70%).

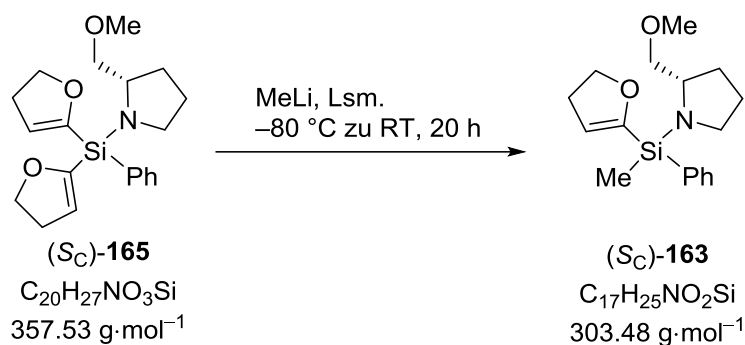
¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.65\text{--}1.78$ (m, 2H; NCHCH₂), $1.86\text{--}1.96$ (m, 2H; NCH₂CH₂), $2.24\text{--}2.30$ [m, 4H; Si(COCH₂CH₂)₂], 3.11 (s, 3H; CH₂OCH₃), $3.16\text{--}3.21$ (m, 2H; NCH₂ und CH₂OCH₃), $3.27\text{--}3.32$ (m, 1H; NCH₂), $3.36\text{--}3.40$ (m, 1H; CH₂OCH₃), $3.97\text{--}4.01$ (m, 1H; NCH), 4.08 (t, ³J_{HH}=9.78 Hz, 2H; SiCOCH₂), 4.09 (t, ³J_{HH}=9.78 Hz, 2H; SiCOCH₂), 5.53 (t, ³J_{HH}=2.57 Hz, 1H; SiCCH), 5.55 (t, ³J_{HH}=2.69 Hz, 1H; SiCCH), $7.20\text{--}7.30$ (m, 3H; Ph-CH_{ortho,para}), $8.04\text{--}8.06$ (m, 2H; Ph-CH_{meta}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 26.6$ (1C; NCHCH₂), 30.5 (1C; NCH₂CH₂), 31.3 [2C; Si(COCH₂CH₂)₂], 48.5 (1C; NCH₂), 58.6 (1C; NCH), 58.9 (1C; CH₂OCH₃), 71.0 [2C; Si(COCH₂)₂], 77.6 (1C; CH₂OCH₃), 116.6 (1C; SiCCH), 116.6 (1C; SiCCH), 128.3 (1C; Ph-C_{para}), 130.5 (2C; Ph-C_{ortho}), 135.0 (1C; Ph-C_{ipso}), 136.1 (1C; Ph-C_{meta}), 158.9 (1C; SiCCH), 159.1 (1C; SiCCH) ppm.

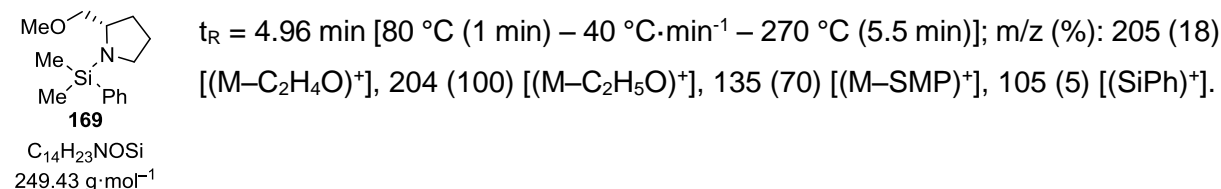
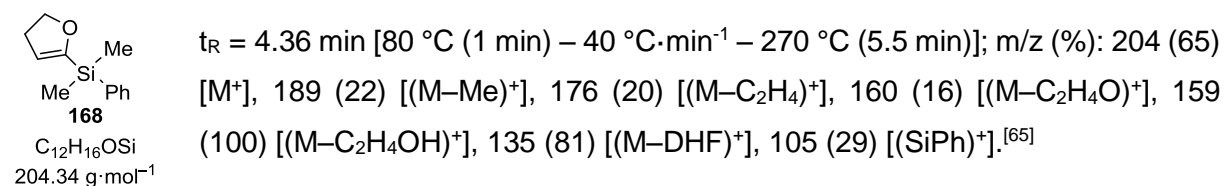
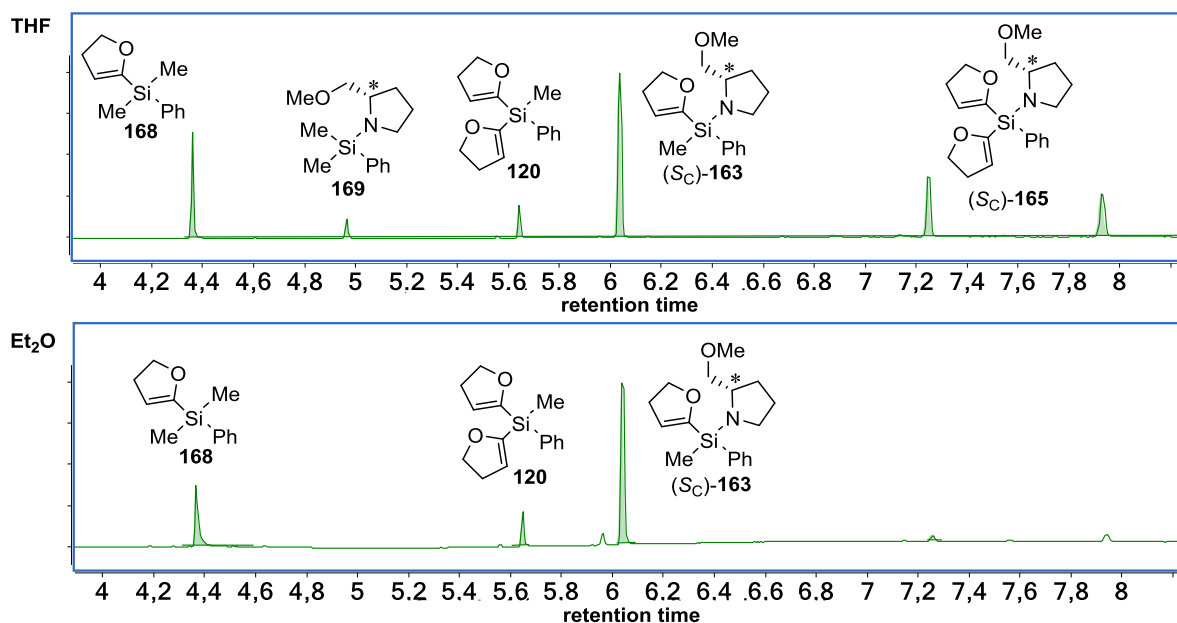
{¹H}²⁹Si-NMR (79.52 MHz, C₆D₆): $\delta = -33.69$ (1Si; DHF₂Si/SMP) ppm.

GC/EI-MS: $t_R = 7.26$ min [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $270\text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min)]; *m/z* (%): 313 (38) [(M–C₂H₄O)⁺], 312 (100) [(M–C₂H₅O)⁺], 213 (14) [(M–SMPCH₂O)⁺], 173 (19) [(M–SMPDHFH)⁺], 115 (2) [(SMPH)⁺], 105 (11) [(SiPh)⁺], 70 (3) [(DHFH)⁺].

Elementaranalyse: theoretisch: C: 67.19% H: 7.61% N: 3.92%
gemessen: C: 66.4% H: 8.0% N: 4.2%

6.2.4.25 Desymmetrisierung des Si-prostereogenen C,C,N-Silans (S_C)-163


Es wurde (S_C)-**165** (je 70 mg, 0.20 mmol 1.0 eq) einerseits in THF (2 mL), andererseits in Et₂O (2 mL) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit Methyllithium (1.6 M in Et₂O, je 0.12 mL, 0.20 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionslösungen wurden langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Analyse der Reaktionslösungen erfolgte mittels GC/MS.



Die Massenspektren von **120**, (S_C)-**163** und (S_C)-**165** entsprechen denen, die im Rahmen der jeweiligen Synthesen aufgeführt wurden.

7 Literatur

- [1] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415.
- [2] R. Sieber, M. Stransky, M. de Vrese, *Z. Ernährungswiss.* **1997**, *36*, 375–393.
- [3] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto, L. Stryer, *Biochemie*, 8. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2018**.
- [4] a) A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388–405; b) S. Fujii, Y. Hashimoto, *Future Med. Chem.* **2017**, *9*, 485–505; c) R. Ramesh, D. S. Reddy, *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 3779–3798.
- [5] R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468–4477.
- [6] a) M. Oestreich, *Chemistry* **2005**, *12*, 30–37; b) M. Oestreich, S. Rendler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1688–1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1661–1664; c) S. Rendler, M. Oestreich, C. P. Butts, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 502–503.
- [7] A. Nakazaki, T. Nakai, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2293–2296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2235–2238.
- [8] a) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000; b) T. Fallon, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12666–12670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12488–12491.
- [9] C. Strohmam, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1029–1032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *34*, 1011–1014.
- [10] a) Y.-X. Li, S.-G. Fu, J.-H. Zhang, S.-M. Xie, L. Li, Y.-Y. He, M. Zi, L.-M. Yuan, *J. Chrom. A* **2018**, *1557*, 99–106; b) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature* **2004**, *429*, 281–284.
- [11] a) J. Morell, S. Chatterjee, P. J. Klar, D. Mauder, I. Shenderovich, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5935–5940; b) F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608–620.
- [12] L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1013.
- [13] a) L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4118–4119; b) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271–3276.
- [14] L. H. Sommer, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, *7*, 1–44.
- [15] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 231–320.
- [16] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 141–150.
- [17] R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* **1984**, *15*, 45–188.
- [18] C. Strohmam, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766–767.

-
- [19] R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 35–39.
- [20] T. Fukui, T. Kawamoto, A. Tanaka, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 73–82.
- [21] a) G. B. Ellison, P. C. Engelking, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2556–2558; b) P. R. Peoples, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4709–4715; c) Z. Tian, S. R. Kass, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6986–7010.
- [22] a) L. H. Sommer, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1619–1620; b) E. Colomer, R. Corriu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 176–177.
- [23] M. Flock, C. Marschner, *Chemistry* **2002**, *8*, 1024–1030.
- [24] C. Strohmam, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4864–4866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4780–4782.
- [25] M. Oestreich, G. Auer, M. Keller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 184–195.
- [26] a) J. O. Bauer, C. Strohmam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *18*, 2868–2881; b) L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777–1790; c) R. Shintani, *Synlett* **2018**, *29*, 388–396.
- [27] D. R. Schmidt, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190–1191.
- [28] Y. Sato, C. Takagi, R. Shintani, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9339–9344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9211–9216.
- [29] a) N. Li, B.-T. Guan, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3526–3531; b) Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, Q. Zhang, H. Guo, W. He, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1145–1149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1125–1129; c) P.-W. Long, X.-F. Bai, F. Ye, L. Li, Z. Xu, K.-F. Yang, Y.-M. Cui, Z.-J. Zheng, L.-W. Xu, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2825–2830; d) H. Wen, X. Wan, Z. Huang, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6427–6431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6319–6323; e) G. Zhan, H.-L. Teng, Y. Luo, S.-J. Lou, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12522–12526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12342–12346; f) Z. Yu, T. Zhang, R. Bai, Y. Lan, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 646–651.
- [30] J. W. A. Kinnaird, P. Y. Ng, K. Kubota, X. Wang, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7920–7921.
- [31] K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16132–16133.
- [32] K. Kobayashi, T. Kato, M. Unno, S. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1393–1401.
- [33] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 738–742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 720–724.
- [34] R. Tacke, S. Brakmann, F. Wuttke, J. Fooladi, C. Sylclatk, D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 29–41.
-

-
- [35] K. Igawa, D. Yoshihiro, N. Ichikawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12917–12920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12745–12748.
- [36] K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 740–743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 728–731.
- [37] a) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9496–9499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9335–9338; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 254–257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 248–250.
- [38] M. Oestreich, *Synlett* **2007**, *11*, 1629–1643.
- [39] a) A. R. Bassindale, P. G. Taylor in *The chemistry of organic silicon compounds*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, **1989**; b) A. R. Bassindale, J. C.-Y. Lau, P. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 213–224.
- [40] A. R. Bassindale, D. J. Parker, P. G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 66–72.
- [41] J. O. Bauer, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4304–4307.
- [42] S. G. Koller, J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8102–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7991–7994.
- [43] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Spektrum, Akad. Verl., Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [44] D. Scheschkewitz (Hrsg.) *Structure and bonding, Vol. 155*, Springer, Berlin, New York, **2014**.
- [45] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 400–401; b) P. Shaykhutdinova, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7029–7033; c) P. Shaykhutdinova, S. Kemper, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 2896–2901.
- [46] R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 243–255.
- [47] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31.
- [48] A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, G. I. Oleneva, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Y. I. Baukov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 683–685.
- [49] a) J. Boyer, R. J. P. Corriu, A. Kpton, M. Mazhar, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 131–135; b) R. J. P. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, J. Y. Corey, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, C25–C30.
- [50] a) R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938; b) R. Stephen Berry, *Revi. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 447–454; c) F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 155–160.
- [51] a) E. P. A. Couzijn, M. Schakel, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3522–3524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3440–3442; b) E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18127–18140; c) L. J. P. van der Boon, L. van Gelderen, T. R. de Groot, M. Lutz, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12697–12708.
- [52] M. Oestreich, U. K. Schmid, G. Auer, M. Keller, *Synthesis* **2003**, 2725–2739.
- [53] A. Kawachi, H. Maeda, K. Mitsudo, K. Tamao, *Organometallics* **1999**, *18*, 4530–4533.
- [54] J. O. Bauer, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [55] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7212–7214.
- [56] L. Zibula, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2016**.
- [57] S. G. Koller, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2015**.
- [58] I. Fleming, J. A. Langley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 1421–1423.
- [59] I. Fleming, R. Henning, D. C. Parker, H. E. Plaut, P. E. J. Sanderson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 317–337.
- [60] K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 408–409.
- [61] a) M. Das, D. F. O'Shea, *Chemistry* **2015**, *21*, 18717–18723; b) R. B. Lettan li, K. A. Scheidt, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3227–3230.
- [62] M. Das, D. F. O'Shea, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1962–1965.
- [63] a) D. Seyferth, G. H. Wiseman, D. C. Annarelli, M. L. Shannon, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 149–153; b) S. Tangbunsuk, G. R. Whittell, M. G. Ryadnov, G. W. M. Vandermeulen, D. N. Woolfson, I. Manners, *Chemistry* **2012**, *18*, 2524–2535.
- [64] Y. Kakihana, K. Uenishi, I. Imae, Y. Kawakami, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6321–6326.
- [65] V. Gevorgyan, L. Borisova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 57–67.
- [66] E. Lukevits, O. A. Pudova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, *31*, 1375–1468.
- [67] D. Labrecque, K. T. Nwe, T. H. Chan, *Organometallics* **1994**, *13*, 332–335.
- [68] E. Lukevits, L. Borisova, V. Gevorgyan, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1993**, *29*, 735–743.
- [69] R. Tacke, K. Mahner, C. Strohmam, B. Forth, E. Mutschler, T. Friebe, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 339–353.
- [70] R. Tacke, K. Rafeiner, C. Strohmam, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Appl. Organomet. Chem.* **1989**, *3*, 129–132.
- [71] a) A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201–2207; b) M. A. van Bochove, F. M. Bickelhaupt, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 649–654.
- [72] A. Berkefeld, C. F. Guerra, R. Bertermann, D. Troegel, J. O. Daiß, J. Stohrer, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 2721–2737.
- [73] L. Knauer, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2016**.
- [74] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chemistry* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [75] P. Kocienski, S. Wadman, K. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2363–2365.

-
- [76] E. Lukevits, S. Germane, N. P. Erchak, O. A. Pudova, *Pharm. Chem. J.* **1981**, *15*, 257–260.
- [77] J. O. Bauer, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2010**.
- [78] a) V. P. Colquhoun, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2011**; b) B. C. Abele, *Diplomarbeit*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1995**.
- [79] Z. Yan, J. F. Sebastian, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10899–10906.
- [80] P. Steffen, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [81] G. Quentin, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2016**.
- [82] C. Golz, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2017**.
- [83] B. Nayyar, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2017**.
- [84] H. Wall, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [85] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10019–10023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836–9840.
- [86] a) C. Palomo, A. Mielgo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8042–8046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7876–7880; b) I. P. Beletskaya, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5080–5200; c) S. Mukherjee, J. W. Yang, S. Hoffmann, B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5471–5569; d) N. Kaplaneris, G. Koutoulogenis, M. Raftopoulou, C. G. Kokotos, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5464–5473; e) H. Kim, Y. Kim, S.-G. Kim, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8179–8185; f) C. K. Mahato, S. Mukherjee, M. Kundu, A. Pramanik, *J. Org. Chem.* **2018**, *84*, 1053–1063; g) Z.-Y. Mao, Y.-W. Liu, P. Han, H.-Q. Dong, C.-M. Si, B.-G. Wei, G.-Q. Lin, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1090–1093; h) M. Shimogaki, H. Maruyama, S. Tsuji, C. Homma, T. Kano, K. Maruoka, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 12928–12932; i) B. M. Trost, E. Gnanamani, C.-I. J. Hung, C. A. Kalnals, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1890–1894.
- [87] J. O. Bauer, J. Stiller, E. Marqués-López, K. Strohfeldt, M. Christmann, C. Strohmann, *Chemistry* **2010**, *16*, 12553–12558.
- [88] a) R. Husmann, M. Jörres, G. Raabe, C. Bolm, *Chemistry* **2010**, *16*, 12549–12552; b) K. I. Jentsch, T. Min, J. I. Etcheson, J. C. Fettinger, A. K. Franz, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7065–7075; c) T. Min, J. C. Fettinger, A. K. Franz, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1661–1666.
- [89] S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708–9710.
- [90] a) D. J. Gallagher, S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5872–5873; b) P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231–3239; c) D. J. Gallagher, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7092–7093.
- [91] K. Strohfeld, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2004**.
- [92] J. Kleinheider, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [93] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8306–8310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8167–8171.

-
- [94] C. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8218–8221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8074–8077.
- [95] C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 63–71.
- [96] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 122–122.
- [97] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [98] D. S. T. Kottke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615–619.
- [99] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [100] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), **2000**.
- [101] R. K. Dieter, S. Li, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7726–7735.
- [102] E. Lukevics, V. N. Gevorgyan, Y. S. Goldberg, M. V. Shymanska, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 163–171.
- [103] V. Gevorgyan, L. Borisova, A. Vyater, V. Ryabova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 149–155.

8 Anhang

Die beigefügte CD enthält sämtliche Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse, den quantenchemischen Rechnungen, sowie die NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen.