Technische Universität Dortmund
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
Anorganische Chemie

Selektive Transformationen von Alkoxysilanen: Reaktivitätsuntersuchungen an Si–N,O-funktionalisierten Silanen

Dissertation

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

vorgelegt von

Jan-Lukas Kirchhoff, M. Sc.

geb. am 27.10.1997 in Gelsenkirchen

Dortmund 2025

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN in der Zeit von Juni 2021 bis Mai 2025 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

Die eidesstattliche Versicherung (Affidavit) ist auf der letzten Seite dieser Arbeit zu finden, welche zum Schutz vor Unterschriftenmissbrauch ausschließlich in den gedruckten Versionen dokumentenecht und handschriftlich unterschrieben wurde.

Elektronisch und in gedruckter Form bei der Fakultät Chemie und Chemische Biologie eingereicht am: 30. Mai 2025

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN
2. Gutachter: Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT
3. Gutachter: PD Dr. JONATHAN O. BAUER

Prüfer des örtlichen Promotionskolloquiums:

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

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. HANNES MUTSCHLER

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 01. August 2025

Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen eigener Forschungsarbeiten und in Kooperationen bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht:

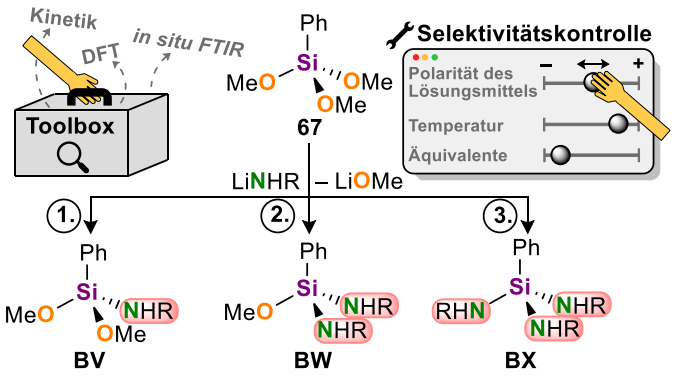
- J.-L. Kirchhoff, T. Mairath, M. Schöler, R. Risken, C. Strohmann, *Mechanistic Investigations of Selective Alkoxysilane Substitutions by Primary Lithium Amides: From Mono- to Di- and Trisubstituted Si–N-Functionalized Silanes*, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 13355.
- R. Esken, P. Antoni, Y. Lorenz, C. Burdenski, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, M.M. Hansmann, *Imidazo[1,5-a]pyridines – A Versatile Platform for Structurally Distinct N-Heterocyclic Olefins and π-Extended Heterocycles*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202506305; *Angew. Chem.* **2025**, e202506305.*
- Q. Gaudillat, J.-L. Kirchhoff, I. Jourdain, V. Humblot, A. Figarol, M. Knorr, C. Strohmann, L. Viau, *Coordination Assemblies of Acetylenic Dithioether Ligands on Silver(I) Salts: Crystal Structure, Antibacterial and Cytotoxicity Activities*, *Inorg. Chem*. **2024**, *63*, 19249.
- J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Supramolecular Interactions as Key in Racemic Resolution: New Insights into the (SSi)- and (RSi)-Diastereomers of (1R,2S,5R)-Methyl(1-naphthyl)-phenylmenthoxy-silane of Sommer*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2024**, *650*, e202400135.
- D. Kanzari, S. Salhi, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, M. L. Efrit, A. B. Akacha, *Synthesis of isomeric β-cycloalkoxyphosphonated hydrazones containing a dioxaphosphorinane ring: configurational and conformational investigation and molecular docking analysis*, *J. Mol. Struct.* **2024**, *1317*, 139035.*
- S. Salhi, D. Kanzari-Mnallah, I. Jourdain, M. Knorr, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, H. M'rabet, A. Ben Akacha, *Synthesis of N-p-Fluorothiosemicarbazone and of Bis(N-p-Fluorophenylthiourea): Crystal Structure and Conformational Analysis of N,N'-Bis(4-Fluorophenyl)Hydrazine-1,2-Bis(Carbothioamide)*, *Molbank* **2024**, *2024*, M1926.*
- H. Guo, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C.C.J. Loh, *Asymmetric Pd/organoboron Catalyzed Site-Selective Carbohydrate Functionalization with Alkoxyallenes involving Noncovalent Stereocontrol*, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2024**, *63*, e202400912; *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202400912.*
- H. Guo, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C.C.J. Loh, *Exploiting π and Chalcogen Interactions for the β-Selective Glycosylation of Indoles through Glycal Conformational Distortion*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *23*, e202316667; *Angew. Chem*. **2024**, *136*, e202316667.*

- H. Aoyama, C. Davies, J. Liu, A. Pahl, J.-L. Kirchhoff, R. Scheel, S. Sievers, C. Strohmann, M. Grigalunas, H. Waldmann, *Collective Synthesis of Sarpagine and Macroline Alkaloid-Inspired Compounds*, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202303027.*
- W. Ma, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C. Loh, *Cooperative Bifurcated Chalcogen Bonding and Hydrogen Bonding as Stereocontrolling Elements for Selective Strain-Release Septanosylation*, *J. Am. Chem. Soc*. **2023**, *145*, 26611.*
- A.T. Toumi, F.I.A. Abdella, S. Boudriga, T.Y.A. Alanazi, A.K. Alshamari, A.A. Alrashdi, A. Dbeibia, K. Hamden, I. Daoud, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Synthesis of Tetracyclic Spirooxindolepyrrolidine-Engrafted Hydantoin Scaffolds: Crystallographic Analysis, Molecular Docking Studies and Evaluation of Their Antimicrobial, Anti-Inflammatory and Analgesic Activities*, *Molecules* **2023**, *28*, 7443.*
- J.-L. Kirchhoff, L. Brieger, C. Strohmann, *Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (S)-N-methyl-1-phenylethan-1-ammonium chloride*, *Acta Crystallogr.* **2022**, *E78*, 130.
- A. Toumi, S. Boudriga, Y.M. Mandour, A.A. Mekki, M. Knorr, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, M. Sobeh, *Design of Novel Enantiopure Dispirooxindolopyrrolidine-Piperidones as Promising Candidates Toward COVID-19: Asymmetric Synthesis, Crystal Structure and In Silico Studies*, *Molecules* **2022**, *27*, 3945.*
- M. Achternbosch, L. Zibula, J.-L. Kirchhoff, J.O. Bauer, C. Strohmann, *Primary Amine Functionalization of Alkoxysilanes: Synthesis, Selectivity and Mechanistic Insights*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11562.

Die Nutzungsrechte des Verlags erlauben die Verwendung von selbstverfasstem Text- und Bildmaterial aus der Publikation innerhalb dieser Dissertation. Die entsprechenden Inhalte wurden im Rahmen der Originalveröffentlichung erstellt und zur besseren Darstellung hier modifiziert eingebunden. Die mit * gekennzeichneten Veröffentlichungen beruhen auf gemeinschaftlichen Forschungsarbeiten; in dieser Dissertation werden ausschließlich die eigenen Beiträge zu diesen Arbeiten dargestellt und diskutiert.

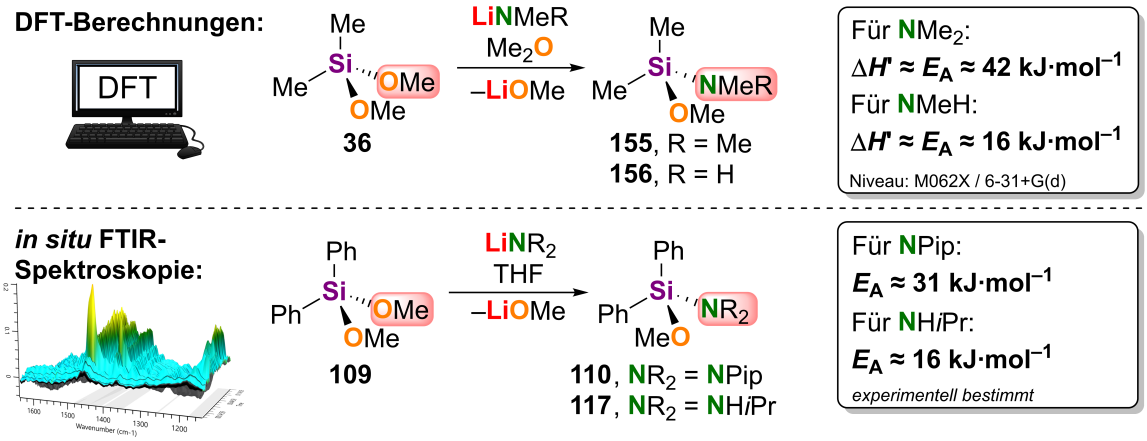
Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten neue Beiträge zum Verständnis **selektiver Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum tetravalenter Silane** geleistet werden. Im Fokus standen dabei die Einführung von **Aminofunktionalitäten** durch **Lithiumamidsubstitutionen** sowie die Einführung von Alkoxygruppen am Siliciumzentrum. Die Reaktionen erfolgten **reagenzspezifisch**, wobei entweder Alkohole oder Alkalimetallalkoxide eingesetzt wurden, um gezielt **Si–N- bzw. Si–O-Bindungsbrüche** am Siliciumzentrum herbeizuführen. Die zugrunde liegenden Reaktivitätsprinzipien solcher Substitutionen sind für die zielgerichtete Synthese funktionalisierter Silane, die als **molekulare Bausteine** für die Entwicklung maßgeschneiderter **Silicium-haltiger Materialien** oder **Silikonausgangsstoffe** benötigt werden, von zentralem Interesse.

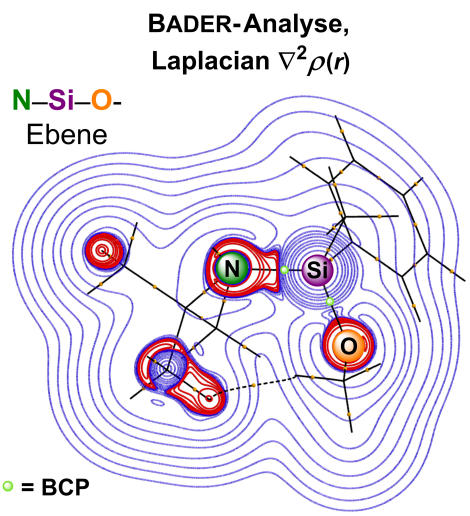


Die selektive Einführung von Aminogruppen gelang für eine **Vielzahl neuer Aminomethoxysilane**, die erfolgreich **isoliert** und **vollständig charakterisiert** wurden. Die Lithiumamidsubstitution konnte dabei auf **Methoxy-**, **Dimethoxy-** und **Trimethoxysilane** übertragen werden, wobei die Mono-, Di- und Trisubstitutionen durch Variation der Reagenzäquivalente, der Reaktionstemperatur und des verwendeten Lösungsmittels mit **hoher Präzision gesteuert** werden konnten.

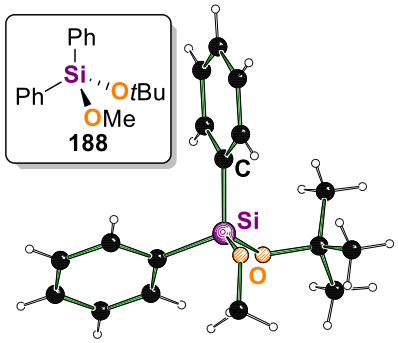
DFT-Berechnungen lieferten energetisch konsistente Modelle, die den **postulierten Reaktionsmechanismus stützen** und gleichzeitig den nucleophilen Angriff des Lithiumamids als **geschwindigkeitsbestimmenden Schritt** identifizieren. Primäre Lithiumamide zeigten hierbei eine deutlich **niedrigere Reaktionsenthalpie** (ΔH = 16 kJ·mol^{-1}) als sekundäre Amide (ΔH = 42 kJ·mol^{-1}). Dieser Trend korreliert mit den experimentell bestimmten **Aktivierungsenergien** E_A, die durch ***in situ* FTIR-spektroskopische Untersuchungen** quantifiziert wurden. Ergänzend zu diesen quantenchemischen und spektroskopischen Analysen wurden **asymmetrische Reagenzinduktionen** sowie **stereoselektive Synthesen** durchgeführt, um diese stereochemischen Selektivitäten gezielt als Steuerungselement zu nutzen und darüber hinaus den Reaktionsverlauf durch die Aufklärung der **absoluten Konfigurationen enantiomerenangereicherter Verbindungen** zu evaluieren.



Im Anschluss an die Synthese funktionalisierter Aminomethoxysilane wurden gezielte **Folgetransformationen** durchgeführt, bei denen **Amino- und Methoxygruppen** selektiv ausgetauscht wurden, **ohne die Si–C**-Bindungen zu beeinflussen. In **Alkoholysereaktionen** zeigten sich **Si–N**-Bindungen als bevorzugt spaltbar, wobei unter Einsatz von Mikrowellenbestrahlung eine schnelle und effiziente Umsetzung erreicht werden konnte. **Starke Lithiumnucleophile,** insbesondere Lithiumalkyle und Lithiumamide, ermöglichten die **selektive Substitution der Methoxygruppen** am Siliciumzentrum und führten so zu **strukturell definierten Produkten**.



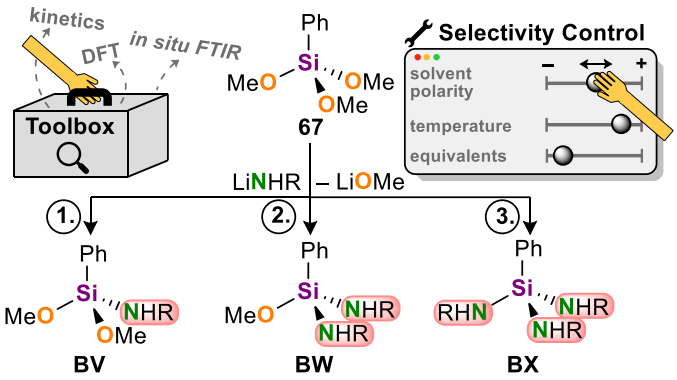
Mittels **Elektronendichteanalysen** von drei **hochaufgelösten Festkörperstrukturen** ($d \approx 0.42$ Å) und **DFT-berechneten Elektronendichtedaten** wurde die Bindungscharakteristik der Bindungen am Siliciumzentrum im Rahmen einer **topologischen BADER-Analyse** systematisch untersucht. Dabei zeigten **Si–O**-Bindungen den **höchsten ionischen Charakter**, gefolgt von ebenfalls stark ionischen **Si–N**-Bindungen. Im Gegensatz dazu wiesen **Si–C**-Bindungen nur einen **schwach ionischen** Charakter auf. Diese Erkenntnisse ermöglichten es, einen bislang nicht selektiv durchführbaren **alkoxidinduzierten Methoxy-Alkoxyaustausch** umzusetzen. Das Verfahren wurde für **unterschiedliche Alkohole erfolgreich etabliert**. Für *tert*-Butanol und Phenol gelang dabei **nicht nur die selektive Umsetzung**, sondern auch die anschließende **Isolierung** und **Charakterisierung** der entsprechenden **Alkoxymethoxysilane**.



Short Abstract

In the present work, new contributions were made to the understanding of **selective substitution reactions at the silicon atom of tetravalent silanes**. The focus was on introducing **amino functionalities** *via* **substitution reactions** with **lithium amides**, as well as on the functionalization at the silicon center by introducing alkoxy groups. The reactions were carried out in a **reagent-specific manner**, using either alcohols or alkali metal alkoxides to selectively induce **Si–N or Si–O bond cleavages** at the silicon atom. The underlying reactivity principles of such substitutions are of central importance for the targeted synthesis of functionalized silanes, which serve as **molecular building block**s in the development of tailor-made **silicon-containing materials** or **silicone precursors**.

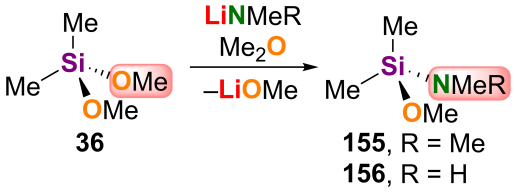
The selective introduction of amino groups was achieved for a **wide range of new aminomethoxysilanes**, which were successfully **isolated** and **fully characterized**. The lithium amide substitution was successfully transferred to **methoxy-**, **dimethoxy-**, and **trimethoxysilanes**, and mono-, di-, and trisubstitutions could be **precisely controlled** by varying the reagent equivalents, reaction temperature, and solvent.



DFT calculations provided energetically consistent models supporting the **proposed reaction mechanism** and identified the nucleophilic attack of the lithium amide as the **rate-determining step**. Primary lithium amides exhibited **significantly lower reaction enthalpies** (ΔH = 16 kJ·mol^{-1}) compared to secondary amides (ΔH = 42 kJ·mol^{-1}). This trend correlates with the experimentally determined **activation energies** E_A, which were quantified by ***in situ* FTIR spectroscopic investigations**. Complementing these quantum chemical and spectroscopic analyses, **asymmetric reagent-controlled selectivities** and **stereoselective syntheses** were conducted to exploit stereochemical selectivities as control elements and to evaluate the reaction course by **determining the absolute configuration of enantiomerically enriched compounds**.

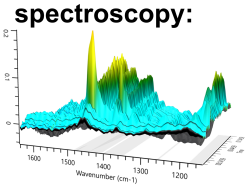
DFT calculations:

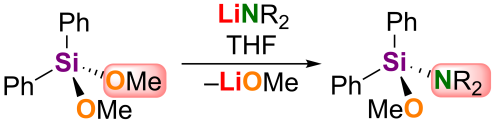




for NMe_2:
$\Delta H' \approx E_A \approx 42$ kJ·mol^{-1}
for NMeH:
$\Delta H' \approx E_A \approx 16$ kJ·mol^{-1}
level: M062X / 6-31+G(d)

***in situ* FTIR spectroscopy:**

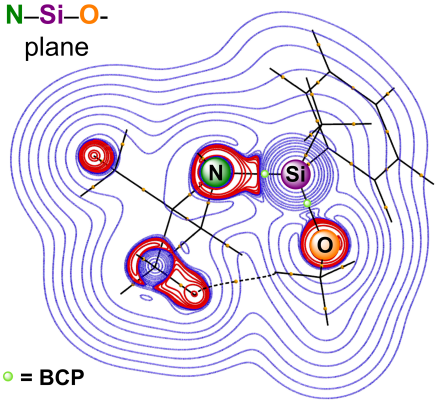




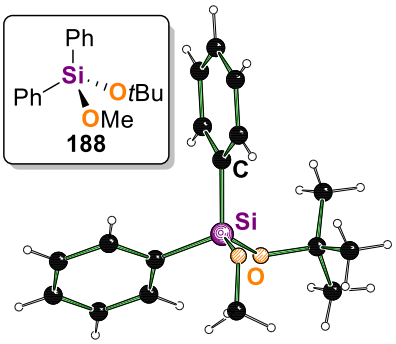
for NPip:
$E_A \approx 31$ kJ·mol^{-1}
for NH*i*Pr:
$E_A \approx 16$ kJ·mol^{-1}
experimentally determined

Following the synthesis of functionalized aminomethoxysilanes, **targeted follow-up transformations** were carried out, in which **amino and methoxy groups** were **selectively exchanged without affecting Si–C** bonds. In **alcoholysis** reactions, **Si–N** bonds proved to be preferentially cleaved, and the application of microwave irradiation enabled rapid and efficient transformations. **Strong lithium nucleophiles**, particularly lithium alkyls and lithium amides, facilitated the selective **substitution of methoxy groups** at the silicon atom, yielding structurally defined products.

BADER analysis,
Laplacian $\nabla^2\rho(r)$



Electron density analyses based on three **high-resolution X-ray single-crystal structures** ($d \approx 0.42$ Å) and **DFT-calculated electron density data** were used to systematically investigate the bonding characteristics at the silicon atom *via* **topological BADER analysis**. **Si–O** bonds exhibited the **highest ionic character**, followed by the also strongly ionic **Si–N** bonds. In contrast, **Si–C** bonds displayed only **weak ionic character**. These insights enabled the development of a previously unselective **alkoxide-induced methoxy–alkoxy exchange**. The method was successfully established for **various alcohols**. For *tert*-butanol and phenol, selective conversion was achieved, along with the successful isolation and **full characterization** of the resulting **alkoxymethoxysilanes**.



Danksagung

Im Laufe der Anfertigung dieser Dissertationsarbeit habe ich eine Vielzahl großartiger Menschen kennenlernen dürfen, die maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben und mich darüber hinaus in meiner persönlichen Entwickelung nachhaltig bereichert haben. Daher möchte ich mich vorab bei einigen ausgewählten Personen besonders bedanken, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben:

Zu allererst möchte ich mich bei meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN, dafür bedanken, dass ich meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte. Vielen herzlichen Dank für Dein Vertrauen und die Möglichkeiten zum jederzeitigen und kontinuierlichen Austausch über mein Dissertationsprojekt. So konnte ich durch viele bereichernde Gespräche nicht nur wissenschaftlich, sondern auch persönlich profitieren und durfte mir gleichzeitig im Rahmen der Promotion selbst eigene Forschungsfreiräume setzen. Dazu zählten auch die Besuche vieler nationaler und internationaler Tagungen, auf denen ich viele Inspirationen für neue Experimente sammeln konnte und die ohne Deine Unterstützung nicht möglich gewesen wären. Ich schätze deine kommunikative und humorvolle Art, die durchgehend zu einer großartigen Arbeitsatmosphäre in der Forschungsgruppe und damit auch zu meiner Entwicklung positiv beigetragen hat:
Vielen Dank, CARSTEN!

Ein großer Dank geht auch an Herrn Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT für die sehr freundliche und unkomplizierte Übernahme des Koreferats. Dank Ihnen und der AC1-Grundvorlesung im ersten Semester hatte ich direkt am Beginn meines Chemiestudiums schnell erkannt, dass dieser Weg der richtige Schritt für mich sein wird. Zudem konnte ich bis zur Fertigstellung meiner Dissertation Ihre wertvolle Strategie anwenden, auch hochkomplexe Sachverhalte zuerst mit einfachen Konzepten zu analysieren – ein Ansatz, der mein wissenschaftliches Arbeiten nachhaltig geprägt hat.

Die Durchführung meiner Dissertation wurde durch ein KEKULÉ-Promotionsstipendium des *Fonds der Chemischen Industrie* sowie durch ein Promotionsstipendium der *Konrad-Adenauer-Stiftung* gefördert. Dafür möchte ich mich bei beiden Stipendiengebern ausdrücklich bedanken. Neben der finanziellen Förderung konnte ich durch die ideelle Förderung, z.B. durch den Besuch mehrerer Seminare zu wissenschaftlichen und gesellschaftsrelevanten Themen, neue Inhalte und Perspektiven kennenlernen. Explizit möchte ich mich beim Sprecher, Herrn LUIS OHM, sowie dem Vertrauensdozenten, Herrn Prof. Dr. THOMAS GOLL, der Hochschulgruppe Dortmund der *Konrad-Adenauer-Stiftung* bedanken.

Ebenso möchte ich den gemeinsamen Einrichtungen der Fakultät CCB danken, vor allem bei Herrn Prof. Dr. WOLF HILLER sowie Herrn Dr. BASTIAN GRABE, den Leitern der NMR-Abteilung, danken. Eine Vielzahl meiner NMRs wurde durch den sehr effizienten und stets zuverlässigen Messservice vermessen. Herrn MARKUS HÜFFNER danke ich für die Durchführungen der Elementaranalysen. Mein Dank geht ebenfalls an alle Mitarbeitende der Mechanik- und Elektronikwerkstatt sowie den IT-Support, besonders an das Team von SVEN BUIJSSEN und MARTIN URBAN sowie dem restlichen *LiDO3*-Team.

Ohne die gute Organisationsfähigkeit von JESSICA VOß wäre die Arbeit in der Gruppe nicht so strukturiert und unkompliziert gewesen. Vielen lieben Dank JESSICA, dass Du seit meinem Einstieg den Blick für das große Ganze innerhalb der Gruppe behalten hast. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei unserer Sekretärin, Frau MICHAELA MARKERT, bedanken, die bei organisatorischen Fragen stets hilfreich zur Seite stand.

Mein besonderer Dank gilt ROBIN RISKEN, MICHAEL NUSS, JULIUS HÄTTASCH sowie SIMON KNUEVER, deren Bachelorarbeiten ich betreuen durfte. Ebenfalls möchte ich bei meinen Masterpraktikanten TRISTAN MAIRATH, NICOLE WINTERHOLLER und MARA SCHÖLER bedanken. Ich wünsche Euch viel Erfolg und das Beste auf Eurem weiteren Weg!

Eine gelungene Arbeitsatmosphäre wäre ohne abwechslungsreiche Gespräche sowie wissenschaftlichen Austausch kaum möglich. Daher möchte ich mich zunächst bei meinen Laborkollegen bedanken, mit denen die Laborarbeit sehr viel Spaß gemacht hat: Dr. REBECCA SCHEEL, Dr. JOHANNES KLEINHEIDER, ARNOLD RESSEL, TRISTAN MAIRATH, PAUL ERIK SCHNEIDER, BEATA MAGDALENA MORITZ.
Gleichermaßen trugen Dr. LUKAS BRIEGER, Dr. REBECCA SCHEEL, ANDREA OST, JAN FREDERICK WAPPELHORST, PAUL ERIK SCHNEIDER, TRISTAN MAIRATH und THOKOZIRE SWEETLAND als Bürokollegen in der Zeit meiner Dissertation dazu bei, dass eine teamorientierte und auch humorvolle Atmosphäre beim Recherchieren bzw. Schreiben herrschte. Ich werde einige Diskussionsrunden, besonders mit PAUL und TRISTAN, zukünftig vermissen. Mit Euch beiden im Labor oder auch im Büro war mir jeden Tag bewusst, dass ich durch Eure Art auf einen zusätzlichen Motivationsschub zurückgreifen kann.

Zahlreiche Stunden habe ich zusammen mit Dr. LUKAS BRIEGER, Dr. REBECCA SCHEEL, Dr. ANNA KRUPP, ANNIKA SCHMIDT, TOBIAS SCHRIMPF, JAN FREDRICK WAPPELHORST und Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN damit verbracht, meine eigenen oder andere Verbindungen an unserem Diffraktometer strukturell zu untersuchen. Besonders in den warmen Sommermonaten habe ich die Zeit im klimatisierten Rückzugsorts zum Vermessen der Festkörperstrukturen mit Euch genossen.
Der spannendste Sommermonat war allerdings der in Japan: Drei Wochen, die mit der *ISOS-20* in Hiroshima begannen und meine Zeit der Dissertation um ein unvergessliches Highlight bereicherten. Neben dem wertvollen Austausch auf der größten internationalen Siliciumchemie-tagung konnte ich im Anschluss an die Konferenz viel über Land und Leute kennenlernen. Zusammen mit meiner Kollegin FRANZISKA KLOTZ konnte ich in Japan jeden Tag etwas anderes sehen und erleben – vielen Dank für die interessante und abwechslungsreiche Zeit, FRANZI!

Ein weiterer großer Dank geht an meine Kooperationspartner, die diese Arbeit mit wertvollen Studien bereichert haben. Hierzu möchte ich mich zunächst bei Herrn Prof. Dr. ULRICH „ULLI“ ENGLERT sowie Frau Dr. RUIMIN WANG bedanken. Ohne Euch hätte ich keine experimentelle Elektronendichtestudien durchführen können, die die Erkenntnisse dieser Arbeit maßgeblich ergänzt haben. Gleichermaßen bedanke ich mich bei Herrn Dr. CHARLES LOH für die sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen mehrerer struktureller sowie stereochemischer Fragestellungen.

Darüber hinaus bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. MICHAEL KNORR, der mich im Rahmen eines Auslandsforschungsaufenthaltes am *Institut UTINAM* in Besançon betreut und unterstützt hat. Zusammen mit meinem Kollegen TOBIAS SCHRIMPF hatte ich eine aufregende Zeit, in der ich meine Kenntnisse der Festkörperchemie auf weitere chemische Verbindungen anwenden und mit französischen Kollegen diskutieren konnte.

Die Wochenenden habe ich zusammen mit TOBIAS SCHRIMPF gewinnbringend zur Erkundung der Region Franche-Comté genutzt. Nochmals besten Dank, MICHAEL!

Mein Dank gilt auch allen Promovierenden und Abschlussstudierenden, die ich seit Anfertigung meiner Masterarbeit in der Gruppe kennenlernen konnte und denen ich an dieser Stelle noch nicht gedankt habe: Dr. LUKAS ZIBULA, Dr. ANDREAS HEERMANN, Dr. YASIN KUZU, Dr. ANDREAS VOß, Dr. RANA SEYMEN, Dr. MORITZ ACHTERNBOSCH, Dr. JONATHAN WATTENBERG , TAMARA BINNENBRINKMANN und KAI SCHÄPER.

Ein wichtiger Bestandteil der Dissertationszeit abseits der Forschung war die *Gesellschaft Deutscher Chemiker* (GDCh) sowie deren Jungorganisation *JungesChemieForum* (JCF). In diesem Netzwerk konnte ich eine Vielzahl an hochmotivierten und großartigen Menschen kennenlernen. Durch Dr. RANA SEYMEN sowie ANNIKA SCHMIDT konnte ich das JCF zunächst auf regionaler Ebene kennenlernen und später dann zusammen mit ANNIKA das Team der Regionalvorsitzenden bilden. Es hat richtig viel Spaß gemacht, besonders die Organisation rund um das *Young Chemists Symposium Ruhr 2023*. Auch wenn es teils durchaus stressig wurde, wusste ich, dass ich mich auf EUCH verlassen kann. Vielen Dank, RANA und ANNIKA!
In diesem Rahmen möchte ich mich auch bei meinen Kolleginnen und Kollegen aus dem JCF-Bundesvorstand der Wahlperiode 2023/2024 bedanken, mit denen ich eine durchweg positive Zeit auf Konferenzen und bei der Arbeit für das JCF erleben durfte. Vielen Dank LYSANDER WAGNER, JANINE CAROLIN HÖNER, PAUL DEBES, ALEXANDRA TIETZE, ANDRÉ-MARCEL WEßELING und Dr. MONJA SCHILLING. Besonders an das *Frühjahrssymposium 2024* sowie die *JCF-Industrietour 2024* werde ich mich noch lange Zeit und immer gerne erinnern. Zudem möchte ich an dieser Stelle auch Dr. ANNA RUSTLER für den bis heute anhaltenden Austausch danken – als früheres Mitglied des JCF-Bundesvorstands war sie mir stets eine wertvolle Gesprächspartnerin.

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei meinen Mentor Dr. ROLF ALBACH bedanken, der mir im Rahmen des *CheMento-Mentoring* Programms der GDCh bei Fragen rund die Dissertation unterstützend zur Seite stand und gleichzeitig mein Berater im Hinblick auf meine künftige berufliche Entwicklung war.

Auch meinen Studienkollegen und Freunden ROBIN ESKEN sowie ARMIN DURMISEVIC, die ich seit Beginn meines Chemiestudiums im Jahr 2016 kenne, möchte ich mich an dieser Stelle herzlich danken. Mit Euch war das Studium und die Zeit zwischen Vorlesungen, Seminaren und Praktika humorvoller und auch verständlicher. Schon in der ersten Woche war mir bewusst, dass wir alle „auf einer Wellenlänge liegen“.

Mein ganz besonderer Dank gilt ANNIKA SCHMIDT und TOBIAS SCHRIMPF, die sich durch die tägliche und mehrjährige Zusammenarbeit zu wichtigen Freunden entwickelten. Ich konnte mich mit Euch über viele persönliche Themen unterhalten und blicke hierbei auch auf viele humorvolle und tolle Abende zurück. Ihr habt maßgeblich dazu beigetragen, dass bei nicht erfolgreichen Versuchen bzw. missglückten chemischen Reaktionen meine getrübte Laune schnell wieder ins Positive umschlug.

@ANNIKA: Deine sehr große Hilfsbereitschaft und Zeit bei Fragen meinerseits habe ich immer sehr geschätzt und ich habe mich gefreut, dass Du während meiner Promotion eine so lange Zeit im Arbeitskreis dabei warst. Deine große Ehrlichkeit, Direktheit und große Objektivität haben mir bei schwierigen Entscheidungen immer gut weitergeholfen.

@TOBIAS: Du strahlst zu jeder Zeit eine so große Ruhe aus, dass ich mit Dir zu jeder Zeit über alle Probleme und auch Sorgen sprechen konnte. Dabei wusste ich, dass ich bei Dir auf eine immens große Empathie setzen kann, die durch unseren gemeinsamen Auslandsaufenthalt in Frankreich noch einmal verstärkt wurde.

Vielen Dank Euch dafür!

Abseits der Universität und dem chemischen Alltag möchte ich meinem sehr guten Freund HOBIE FISCHBACH für das offene Ohr und den Austausch über so viele unterschiedliche Thematiken danken. Es tut gut, einen Freund wie Dich an meiner Seite zu wissen.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner ganzen Familie bedanken. Viele schöne Treffen oder Feiern im Familienkreis haben mir immer wieder die Gelegenheit gegeben, vom Arbeitsalltag abzuschalten und gleichzeitig neue Energie für die Promotion zu schöpfen. Vielen Dank Euch allen! Herausgreifen möchte ich hierbei zwei Menschen, die mich „schon länger kennen“ und die mir stets mit Rat und Tat unterstützend zur Seite stehen: Meine Eltern CLAUDIA KIRCHHOFF und DETLEV KIRCHHOFF. Ich danke Euch sehr, dass Ihr mich zu dem Menschen gemacht habt, der ich heute bin. ***Danke*** Euch für alles!

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel

[22] D. Kanzari-Mnallah, S. Salhi, S. Ben Kammouda, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, , K. Essafi-Benkhadir, C. Strohmann, M. Lotfi Efrit, H. M'rabet, A. Ben Akacha, *Manuskript zur Einreichung in J. Mol. Struct. vorbereitet*.

[21] S. Salhi, D. Kanzari-Mnallah, I. Jourdain, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, Y. Arfaoui, R. Ben Ali, M. Lotfi Efrit, H. M'rabet, A. Ben Akacha, *J. Mol. Struct.* **2025**, *derzeit in Revision.*

[20] J.-L. Kirchhoff, T. Mairath, M. Schöler, R. Risken, C. Strohmann, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 13355.

[19] R. Esken, P. Antoni, Y. Lorenz, C. Burdenski, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, M.M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202506305, *angenommen*.

[18] S. Salhi, D. Kanzari-Mnallah, I. Jourdain, M. Knorr, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, H. M'rabet, A. Ben Akacha, *Molbank* **2024**, *2024*, M1926.

[17] W. Arar, N. Ekici, M. Knorr, I. Jourdain, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, *Molbank* **2024**, *2024*, M1923.

[16] Q. Gaudillat, J.-L. Kirchhoff, I. Jourdain, V. Humblot, A. Figarol, M. Knorr, C. Strohmann, L. Viau, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 19249.

[15] J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Z. anorg. allg. Chem*. **2024**, e202400135.

[14] D. Kanzari, S. Salhi, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, M. L. Efrit, A. B. Akacha, , *J. Mol. Struct.* **2024**, *1317*, 139035.

[13] H. Guo, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann; B. Grabe; C.C.J. Loh, , *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202400912; *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202400912.

[12] H. Jelizi A. Toumi, F.I.A. Abdella, I. Daoud, S. Boudriga, A.K. Alshamari, T.Y.A. Alanazi, A. Abdulrahman Alrashdi, Edziri, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *J. Mol. Struct.* **2024**, *1308*, 138104.

[11] H. Guo, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann; B. Grabe; C.C.J. Loh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *23*, e202316667; *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202316667.

[10] H. Aoyama, C. Davies, J. Liu, A. Pahl, J.-L. Kirchhoff, R. Scheel, S. Sievers, C. Strohmann, M. Grigalunas, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.* **2024**, e202303027.

[9] W. Ma, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 26611.

[8] A.T. Toumi, F.I.A. Abdella, S. Boudriga, T.Y.A. Alanazi, A.K. Alshamari, A.A. Alrashdi, A. Dbeibia, K. Hamden, I. Daoud, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Molecules* **2023**, *28*, 7443.

[7] I. Jourdain, M. Knorr, T. Charenton, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, M. Othman, *Molbank* **2023**, *2023*, M1545.

[6] A.K.A. Veettil, J.-L. Kirchhoff, L. Brieger, C. Strohmann, P. Wu, *ACS Omega* **2023**, *8*, 1168.

[5] F. Langenohl, J. Rösler, S. Zühlke, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202935.

[4] A. Toumi, S. Boudriga, Y.M. Mandour, A.A. Mekki, M. Knorr, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, M. Sobeh, *Molecules* **2022**, *27*, 3945.

[3] J.-L. Kirchhoff, S. G. Koller, K. Louven, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2022**, *E78*, 135.

[2] J.-L. Kirchhoff, L. Brieger, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2022**, *E78*, 130–134.

[1] M. Achternbosch, L. Zibula, J.-L. Kirchhoff, J. O. Bauer, C. Strohmann, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11562.

Vorträge

[3] J.-L. Kirchhoff, T. Mairath, M. Nuss, C. Strohmann, *20th International Symposium on Silicon Chemistry*, Hiroshima **2024**, Vortrag 1CO01.

[2] J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Tag der Chemie 2024*, Dortmund, **2024**, Vortrag 3V.

[1] J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Fachgruppentag Nachhaltige Chemie bei BASF*, Ludwigshafen, **2023**, Vortrag 2.

Posterbeiträge

[22] J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *27th Spring Symposium*, Münster, **2025**, Poster P051.

[21] M. Nuss, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *9th EuChemS Chemistry Congress,* Dublin, **2024**, Poster P2.104.

[20] S. Salhi, D. Kanzari-Mnallah, I. Jourdain, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, A. Ben Akacha, *23rd Doctoral School Day*, Besançon, **2024**, Poster.

[19] J.-L. Kirchhoff, T. Mairath, M. Nuss, C. Strohmann, *26th Spring Symposium*, Ulm, **2024**, Poster P075.

[18] J.-L. Kirchhoff, T. Mairath, M. Nuss, C. Strohmann,*12th Young Chemists Symposium Ruhr*, Ulm, **2024**, Poster 23.

[17] S. Salhi, D. Kanzari-Mnallah, I. Jourdain, M. Knorr, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, M.L. Efrit, A. Ben Akacha, *9th Solid Chemistry Conference SCC 2023*, Port El-Kantaoui, **2023**, Poster PC 111.

[16] J.-L. Kirchhoff, T. Mairath, M. Nuss, C. Strohmann, *JCF-Herbstorganisationstreffen 2023*, Karlsruhe, **2023**, Poster.

[15] M. Nuss, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *GDCh Science Forum 2023: "Rethinking Chemistry"*, Leipzig, **2023**, Poster AN-069.

[14] J.-L. Kirchhoff, T. Mairath, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum 2023: „Rethinking Chemistry"*, Leipzig, **2023**, Poster AN-049.

[13] J. Hättasch, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum 2023: „Rethinking Chemistry"*, Leipzig, **2023**, Poster AN-018.

[12] J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *25th Spring Symposium*, Gießen, **2023**, Poster P033.

[11] S. Salhi, I. Jourdain, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, A. Ben Akacha, *Tunisia Chemistry Conference 2022*, Tunisia, **2022**, Poster OC26A.

[10] R. Risken, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *21st Conference on Inorganic Chemistry*, Marburg, **2022**, Poster W115.

[9] M. Nuss, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *21st Conference on Inorganic Chemistry*, Marburg, **2022**, Poster W096.

[8] J.-L. Kirchhoff, M. Nuss, C. Strohmann, *21st Conference on Inorganic Chemistry*, Marburg, **2022**, Poster W063.

[7] J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *8th EuChemS Chemistry Congress*, Lissabon, **2022**, Poster A12.

[6] J.-L. Kirchhoff, M. Nuss, C. Strohmann, *2nd Sustainability Session: Circular Plastics*, Frankfurt **2022**, Poster und Kurzvortrag.

[5] J.-L. Kirchhoff, R. Seymen, C. Strohmann, *9th International Charge Density Meeting*, Aarhus **2022**, Poster und Kurzvortrag.

[4] J.-L. Kirchhoff, M. Nuss, C. Strohmann, *24th Spring Symposium,* Hannover, **2022**, Poster P053.

[3] F. Langenohl, J. Rösler, J.-L. Kirchhoff, S. Zühlke, C. Strohmann, *GDCh Science Forum 2023: "Chemists create solutions"*, München, **2021**, Poster AN 032.

[2] J.-L. Kirchhoff, M. Achternbosch, L. Zibula, C. Strohmann, *GDCh Science Forum 2023: "Chemists create solutions"*, München, **2021**, Poster AN 014.

[1] J.-L. Kirchhoff, M. Achternbosch, L. Zibula, C. Strohmann, *19th International Symposium on Silicon Chemistry*, Toulouse **2021**, Poster P 053.

„*Man braucht nichts im Leben zu fürchten;*
man muss nur alles verstehen.“

MARIE CURIE (* 1867 – † 1934)
E. Curie*, Madame Curie: A Biography*, **1937**

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	ÅNGSTRØM
Ac	Acetyl
al	aliphatisch
Ar	aromatischer Ring
a.u.	engl.: *arbitrary units* (einheitenlos)
B3LYP	BECKE-style 3 Parameter Hybridfunktional inklusive der Verwendung des LEE-YANG-PARR-Korrelationsfunktionals)
BASF	engl.: *batch scale factor* (Strukturparameter von Verfeinerungen von „Zwillingen“)
Bn	Benzyl-Rest
BPR	BERRY-Pseudo-Rotation
br	breites Signal
Bsp.	Beispiel
Bu	Butyl-Rest
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
C_{ar}	aromatisches Kohlenstoffatom
CH_{ar}	aromatisches Kohlenstoffatom mit gebundenem Wasserstoff (sp^2-hybridisiert)
X	Elektronegativität
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CD	Circulardichroismus
CIP	CAHN-IHNGOLD-*Prelog*; zur Bestimmung der absoluten Konfiguration
C_q	quartäres Kohlenstoffatom
Cy	Cyclohexyl-Rest
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
d	Tag(e)
d	Dublett
d.r.	engl.: *diastereomeric ratio* (Diastereomerenverhältnis)
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett

DEPT	engl.: *distortionless enhancement by polarization transfer* (Messmethode der NMR-Spektroskopie)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DIBAL-H	Di-*iso*-butylaluminiumhydrid
D_{maj}	Hauptmengendiastereomer
D_{min}	Mindermengendiastereomer
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Dublett vom Triplett
e.r.	engl.: *enantiomeric ratio* (Enantiomerenverhätnis)
E_A	Elektronenaffinität
ED	Elektronendichte
Ed	Edukt
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
E_I	Ionisierungsenergie
El	Elektrophil
EN	Elektronegativität
engl.	englisch
ent	*enantio* (relativer Stereodeskriptor)
equiv.	Äquivalente
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie
ESP	engl.: *electrostatic potential* (elektrostatisches Potential)
et al.	lat.: *et alia* (und andere)
Et	Ethyl-Gruppe
Et_2O	Diethylether
etc.	lat.: *et cetera* (und die übrigen)
EtOAc	Ethylacetat
eV	Elektronenvolt
exo	griech.: *ἔξω* (außerhalb)
FID	in Bezug auf NMR-Spektroskopie: engl.: *free induction decay* (freier Induktionszerfall) in Bezug Gaschromatographie: Flammenionisationsdetektor
exp	e; EULERsche Zahl
FT	Fourier-Transformation

ΔG	Differenz der freien GIBBSschen Energie
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
gd3	GRIMME's Dispersionskorrektur 3
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker
GGA	engl.: *generalized gradient approximation* (verallgemeinerte Gradientennäherung)
ggf.	gegebenenfalls
ΔH	Differenz der Standardenthalpie
h	Stunde(n)
H_0	Standardenthalpie
H_{ar}	Wasserstoffatom benachbart am aromatischen Kohlenstoffatom
HAR	engl.: *Hirshfeld atom refinement* (Verfeinerungsmethode)
HF	HARTREE-FOCK
HFIP	Hexafluor-*iso*-propanol
HMBC	engl.: *heteronuclear multiple bond correlation* (Messmethode der NMR-Spektroskopie)
HMDS	Hexamethyldisilazan
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HR-MS	engl.: *high resolution mass spectrometry* (hochauflösende Massenspektrometrie)
HSQC	engl.: *heteronuclear single quantum correlation* (Messmethode der NMR-Spektroskopie)
Hz	HERTZ; physikalische Einheit
i	*iso*- (für die Spezifizierung von Konstitutionsisomeren)
IM	Intermediat
in situ	lat.: für am Ort
INEPT	engl.: *insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer* (Messmethode der NMR-Spektroskopie)
IR	Infrarot
IUPAC	engl.: *International Union of pure and applied chemistry*
J	Joule
J	Kopplungskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
K	KELVIN; Temperatureinheit
Kat.	Katalysator

kat.	kationisch
k_B	JOULE; Energieeinheit
KI	künstliche Intelligenz
l	engl.: *like* (relativer Stereodeskriptor)
lat.	lateinisch
LC-MS	engl.: *low resolution mass spectrometry* (niedrigauflösende Massenspektrometrie)
LG	engl.: *leaving group* (Abgangsgruppe)
Lit.	Literatur
ln	natürlicher Logarithmus
m	Multiplett
M	Molgewicht (in $g \cdot mol^{-1}$)
m/*z*	Masse pro Ladung
$M^{+\cdot}$	Molekülradikalkation
M062X	*Minnesota 06*: Meta GGA Hybridfunktional
mbar	Millibar
Me	Methyl-Gruppe
Men	Menthyl-Gruppe [s. (–)-Menthol]
Mes	Mesityl-Gruppe
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MO	Molekülorbital
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropan (Methyl-*tert*-Butylether)
Mw	Mikrowelle bzw. Mikrowellen(be)strahlung
n	*n-; f*ür die Spezifizierung von Konstitutionsisomeren
NMR	engl.: *nuclear magnetic resonance* (Kernspinresonanz)
NOE	engl.: *nuclear OVERHAUSER effect* (Kern-OVERHAUSER-Effekt)
^{1}Np	1-Naphthyl
Nu	Nucleophil
Oc	Octyl-Rest
p	Druck
pcm	*engl.*: *polarizable continuum model* (implizites Lösungsmittelmodell)

Ph	Phenyl-Rest
Pip	Piperidino-Rest
pm	Pikometer
PMDTA	*N,N,N′,N″,N‴*-Pentamethyldiethylentriamin
ppm	engl.: *parts per million* (Anteile pro Million)
Pr	Produkt (z.B. bei quantenmechanischen Berechnungen)
Pr	Propyl-Rest
Q	Volumenstrom
q	Quartär
q	Quartett
QTAIM	engl.: *quantum theory of atoms in molecules* [Quantentheorie der Atome in Molekülen (nach BADER)]
(*R*)	lat.: *rectus* [rechts(-drehende absolute Konfiguration)]
r	Radius
r	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (physikalische Größe der Kinetik)
R	universelle Gaskonstante
R, R‘ etc.	organischer Rest
rac	racemisch
RED	engl.: *residual electron density* (Restelektronendichte)
rpm	engl.: *rounds per minute* (Umdrehungen pro Minute)
Rt	Raumtemperatur
(*S*)	lat.: *sinister* [links(-drehende absolute Konfiguration)]
s	*sec*- (für die Spezifizierung von Konstitutionsisomeren)
s	Singulett
SCF	engl.: *self-consistent field* (selbstkonsistentes Feld)
SI	franz.: *système international d’unités* (Internationales Einheitssystem)
SMP	(2S_C)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin
T	Temperatur
T_m	Schmelzpunkt
T_R	Reaktionstemperatur
T_b	Siedepunkt
t	*tert*- (für die Spezifizierung von Konstitutionsisomeren)
t	Zeit
t	Triplett

$t_{1/2}$	Halbwertszeit
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TIC	engl.: *total ion current* (Gesamtanzahl detektierter Ionen)
TMEDA	*N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylethan-1,2-diamin
TMS	Trimethylsilyl-Rest
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
t_R	Retentionszeit
TS	engl.: *transition state* (Übergangszustand)
u	engl.: *unlike* (relativer Stereodeskriptor)
UV	Ultraviolett
via NMR	Strukturbestimmung einer Verbindung mithilfe von NMR-Spektroskopie
via Xray	Strukturbestimmung einer Verbindung mithilfe von Röntgenbeugung
VB	engl.: *valence bond theory* (Valenzbindungstheorie)
°C	Grad Celsius
vgl.	vergleiche
VIS	engl.: *visible* (sichtbares Licht)
VSEPR	engl.: *valence shell electron pair repulsion* (Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung; Bindungskonzept
W	Watt
Xray	Röntgenstrahlung
z.B.	zum Beispiel
Z_{eff}	effektive Kernladung
ZPE	engl.: *zero point energy* (Nullpunktsenergie)
ρ	Elektronendichte
σ	Standardabweichung
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
∇	Nabla-Operator
$\nabla^2\rho(r_{BCP})$	LaPlacefunktion am bindungskritischen Punkt

Allgemeine formale Informationen

Alle Einheiten mit Ausnahme Ångstrøm (Å) und °C wurden nach der SI-Konvention verwendet. 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. Tabellen, Schemata und Abbildungen wurden ebenfalls im entsprechenden Kapitel fortlaufend nummeriert.

Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Großbuchstaben versehen. Übergangszustände wurden mit **TS** bezeichnet. 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 der absoluten Konfiguration (*R*,*S*) nach den CIP-Regeln wurden den Verbindungen in Klammern vorangestellt, sofern die Konfiguration vollständig aufgeklärt wurde. Alle weiteren genutzten stereochemischen Deskriptoren wurden nach Regeln und Normen der IUPAC verwendet.

Primär- und Sekundärquellen sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern gekennzeichnet. Das vollständige Literaturverzeichnis befindet sich in Kapitel 7, geordnet nach den entsprechenden Nummern. Fußnoten dienen als ergänzende Erläuterungen und werden am Seitenende durch hochgestellte römische Zahlen (i, ii, iii etc.) im Fließtext referenziert.

Für ausgewählte Abschnitte der Dissertation wurde bei der sprachlichen Endkorrektur sowie bei der Überprüfung formaler Aspekte (z. B. Zeichensetzung, Abkürzungen, Formatierung) auf KI-gestützte Werkzeuge wie *ChatGPT* (OpenAI) und *Chat AI* (Academic Cloud,) zurückgegriffen.

Farblegende für Atomdarstellungen in quantenchemischen Berechnungen und Bildern von Festkörperstrukturen

Im Folgenden sind die Farben der jeweiligen Atomsorten gelistet. In Klammern stehen zunächst die Farbe sowie ebenfalls der zuständige Hexcode, der den jeweiligen Farben zugrunde liegt:

	Wasserstoff*	(grauweiß, #C0C0C0)		Silicium	(violett, #7F007F**)**
	Lithium	(rot, #FF0000)		Phosphor	(braun, #3F1F00)
	Kohlenstoff	(schwarzgrau, #323232)		Schwefel	(gelb, #FFFF00)
	Stickstoff	(grün, #007F00)		Chlor	(grün, #009600)
	Sauerstoff	(orange, #FF7F00)		Germanium	(lila, #3F007F)
	Fluor	(gelbgrün, #BFFF00)		Silber	(blau, #0000FF)

* Bei den Darstellungen von Festkörperstrukturen wurde als Füllfarbe der Wasserstoffatome „weiß“ (#FFFFFF) gewählt.

„Man merkt nie, was schon getan wurde;
man sieht immer nur das, was noch zu tun bleibt.“

MARIE CURIE (* 1867 – † 1934)
E. Curie*, Madame Curie: A Biography*, **1937**

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Kenntnisstand 5

2.1 Struktur, Bindungssituation und Reaktivität des Siliciums 5

2.1.1 Struktureigenschaften und Reaktivitäten von Siliciumverbindungen 5

2.1.2 Chiralität in der Chemie - Einführung von Si-stereogenen Zentren an tetravalenten Silanen 24

2.1.3 Nucleophile Substitutionen am Siliciumzentrum – Mechanistische Grundlagen 30

2.2 Aggregation von Lithiumverbindungen in polaren Lösungsmitteln 36

2.2.1 Grundlagen der Aggregation von Lithiumorganylen 37

2.2.2 Einfluss der Aggregation auf Reaktivitäten und gezielte Beeinflussung der Aggregation von Lithiumnucleophilen in Lösung 39

2.2.3 Anwendungen von Lithiumnucleophilen in der präparativen Synthese 45

2.3 Aufbau und Transformation von Si–N,O-funktionalisierten Silanen 50

2.3.1 Von SiO_2 zu Chlorsilanen: Reduktion und MÜLLER-ROCHOW-Prozess 51

2.3.2 Darstellungsmethoden von Si–N- und Si–O-funktionalisierten Silanen 53

2.3.3 Aufbau und Synthese von Si-stereogenen Siliciumverbindungen 60

3. Motivation und Zielsetzung 67

4. Ergebnisse und Diskussion 71

4.1 Umsetzungen von Methoxysilanen zu Aminosilanen 72

4.1.1 Selektive Einführung von Si–N-Bindungen an tetravalenten Dimethoxysilanen 72

4.1.2 Asymmetrische reagenzinduzierte Synthesen mittels chiraler Lithiumamide an Methoxysilane 100

4.1.3 Struktur und Reaktivität von Lithiumamiden in polaren Lösungsmitteln 108

4.1.4 Analyse des Reaktionsmechanismus von Lithiumamidsubstitutionen an Methoxysilanen mithilfe von DFT-Berechnungen 117

4.1.5 *In situ* FTIR-spektroskopische Untersuchungen von Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen 139

4.1.6 Stereoselektive Umsetzungen von Si-stereogenen Silanen 165

4.2 Selektive Transformationen von Si–N,O,C-funktionalisierten Silanen 185

4.2.1 Alkoholysen an Amino(methoxy)silanen 187

4.2.2 Theoretische und experimentelle Elektronendichtestudien Si–N,O,C-funktionalisierter Silane 202

4.2.3 Studien zur metallfreien Si–N-Bindungsbildung mithilfe von Aminen 230

4.3 Untersuchungen von selektiven Alkoxyaustauschreaktionen an Methoxysilanen 235

4.3.1 Selektive Synthese von *tert*-Butoxyfunktionalisierten Silanen 236

4.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Alkoxyaustauschprozessen mittels Methanol-d_4 248

4.3.3 Methoxy-Alkoxyaustauschprozesse an Di- und Trimethoxyorganosilanen mithilfe unterschiedlicher Alkohole 253

4.3.4 Transformationen an gemischten Alkoxymethoxysilanen – Selektive Differenzierung unterschiedlicher Alkoxygruppen am Siliciumzentrum 263

4.3.5 Alkoxyaustauschprozesse an Aminomethoxysilanen 270

5. Zusammenfassung 279

6. Experimentalteil 295

6.1 Arbeits- und Messtechniken 295

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen 295

6.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik 296

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen DFT-Berechnungen 303

6.2 Synthesen und Reaktionsvorschriften 304

6.2.1 Synthese von Amino- und Aminomethoxysilanen 304

6.2.2 Asymmetrische Induktionen an Dialkoxysilanen mittels chiraler Lithiumamide 321

6.2.3 *in situ* FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Lithiumamidsubstitution an Dimethoxysilanen . 334

6.2.4 Versuchte Lithiumamidsubstitution an Dimethoxydiphenylsilan (109) mit substöchiometrischen Mengen *n*-Butyllithium 337

6.2.5 Synthese von Methoxysilanen 338

6.2.6 Synthese von Alkoxysilanen 346

6.2.7 Selektivitätsstudien an Di- und Triethoxysilanen 352

6.2.8 Synthese von (*S*)-*N*-Methyl-1-phenylethyl-1-ammoniumchlorid [S_C-(154)] 355

6.2.9 Kristallisationsansätze von Lithiumamiden in polaren und unpolaren Lösungsmitteln 356

6.2.10 Kristallisationsansätze von lithiierten Aminosilanen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln 361

6.2.11 Transformationen an racemischen Monomethoxysilanen 365

6.2.12 Versuchte Substitution mittels *n*-Butyllithium an Methoxydiphenyl-*iso*-..propylaminosilan (117) .. 367

6.2.13 Alkoholysen an Amino- und Aminomethoxysilanen mittels unterschiedlicher Alkohole 368

6.2.14 Kristallisation von synthetisierten Alkoxysilanen 376

6.2.15 Versuchte metallfreie Syntheseansätze zu Si–N-funktionalisierten Silanen 377

6.2.16 Methoxy-Alkoxyaustauschprozesse – Synthese von Alkoxymethoxysilanen 380

6.2.17 Ethoxy-Alkoxyaustauschprozesse – Synthese von Alkoxyethoxysilanen 387

6.2.18 Selektive Methoxysubstitutionen am *tert*-Butoxymethoxydiphenylsilan (188) 389

6.2.19 Untersuchungen von Alkoxysubstitutionen an Aminomethoxydiphenylsilanen 396

6.3 Energien der quantenchemischen DFT-Berechnungen 399

6.3.1 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Dimethoxydimethylsilan[248] 399

6.3.2 Reaktionspfadberechnungen der Lithiummethylamidsubstitution an Dimethoxydimethylsilan 400

6.3.3 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumamidsubstitution an Dimethoxydimethylsilan 402

6.3.4 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Methoxytrimethylsilan 403

6.3.5 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Methoxydimethyl(dimethylamino)silan 404

6.3.6 Reaktionspfadberechnungen der Lithiummethylamidsubstitution an Methoxydimethyl(dimethylamino)silan 405

6.3.7 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumamidsubstitution an Methoxydimethyl(dimethylamino)silan 406

6.3.8 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Dimethoxydimethylsilan mit Diethylether 407

6.3.9 Reaktionspfadberechnungen der Methyllithiumsubstitution an Dimethoxydimethylsilan 408

6.3.10 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Dimethoxydimethylgerman 409

6.3.11 Reaktionspfadberechnungen der Lithiummethylamdsubstitution an Dimethoxydimethylgerman ... 411

6.3.12 Reaktionspfadberechnungen der Methyllithiumsubstitution an Dimethoxydimethylgerman 412

6.3.13 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an *tert*-Butoxymethoxydimethylsilan, Substitution einer Methoxygruppe 414

6.3.14 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an *tert*-Butoxymethoxydimethylsilan, Substitution einer *tert*-Butoxygruppe 415

6.3.15 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen der Lithiumamidsubstitution von Lithiummethylamid am Dimethoxydimethylsilan (36) 417

6.3.16 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen des Methoxy-Alkoxyaustauschs an Dimethoxydiphenylsilan (109) 418

6.3.17 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen von Kaliumalkoxid induzierten Alkoholysen an Dimethoxydiphenylsilan (109) 419

6.3.18 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen von Lithiumalkoxid induzierten Alkoholysen am Dimethoxydiphenylsilan (109) 419

6.3.19 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen von Aminolysen und Alkoholysen an Methoxysilanen und Aminomethoxysilanen 420

7. Literaturverzeichnis 421

8. Anhang 437

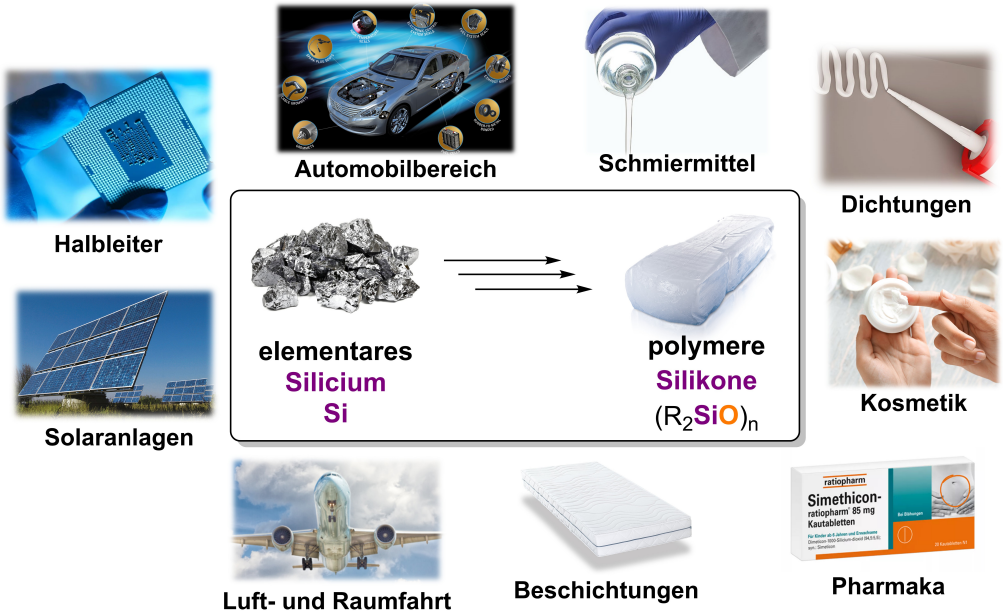
Eidesstattliche Versicherung (Affidavit) 439

1. Einleitung

„Die Wirklichkeit, von der wir sprechen können, ist nie die Wirklichkeit an sich, sondern […] eine von uns gestaltete Wirklichkeit.“

WERNER HEISENBERG (*1867 – †1934)
C. F. von Weizsäcker, *Ordnung der Wirklichkeit*, **1989**

Silicium-basierte Materialien nehmen in unterschiedlichen Formen und Strukturen eine entscheidende Rolle in unserem modernen alltäglichen Leben ein. Wichtige Beispiele hierfür sind das elementare polykristalline Silicium, das in der Solar- und Halbleiterindustrie als Grundlage für energie- und elektronikbasierte Technologien dient, sowie Polysiloxane, die aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt in einer Vielzahl hochfunktionaler Materialien Anwendung finden. Letztere, die auch als Silikone bekannt sind, treten in zahlreichen alltäglichen Gegenständen in Erscheinung und sind essenziell für Produkte in Bereichen wie Bau, Medizin, Kosmetik und Automobilindustrie. Hierbei können sie funktionell als Dichtungsmittel, Klebstoffe, Pharmazeutika oder auch Beschichtungen eingesetzt werden, um gewünschte Materialeigenschaften zu realisieren (s. Schema 1.1).[1–3]

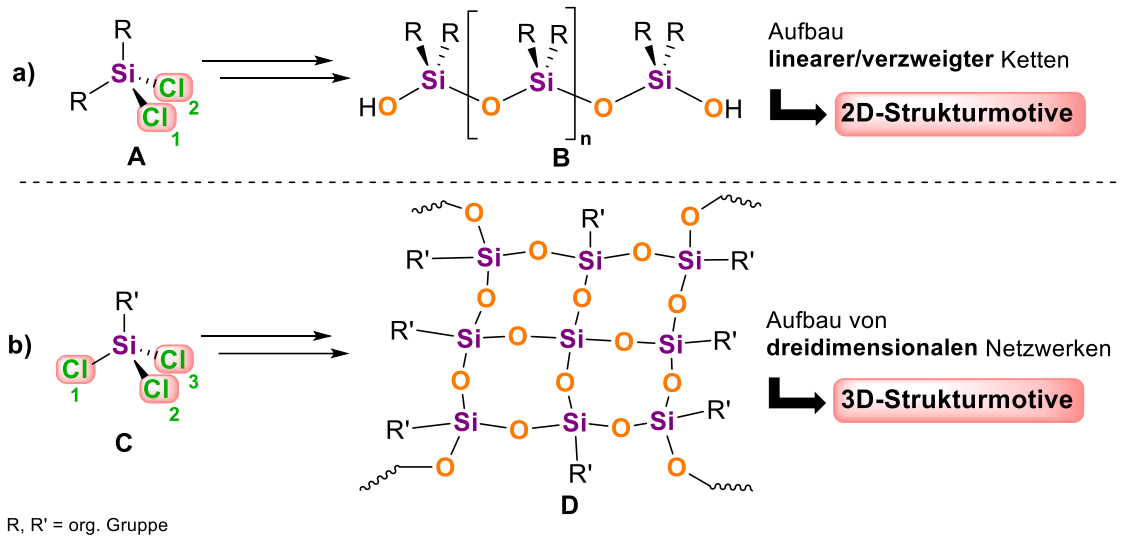


Schema 1.1 Vereinfachtes Reaktionsschema zur Darstellung von polymeren Silikonen aus elementarem Silicium über ein mehrstufiges Herstellungsverfahren. Um das hervorgehobene Schema herum sind industrielle Anwendungsbeispiele dargestellt, in denen Silicium bzw. Silikone von essenzieller Bedeutung sind. Die Summenformel des polymeren Silikons wurde durch $(R_2SiO)_n$ abgekürzt.[3,4,5,6–9]

Natürliche Siliciumverbindungen kommen überwiegend in Form von Silikaten oder Siliciumdioxid (SiO_2) vor, beispielweise in unterschiedlichen Sandarten und dienen als Hauptressource für die Gewinnung von elementarem Silicium sowie den daraus synthetisierbaren polymeren Siliciumverbindungen, z.B. Silazane, Polycarbosilane oder Silikone (s. Kapitel 2.3.1). Die Produktion von elementarem Silicium ist jedoch energieintensiv und kostenaufwendig, insbesondere durch den

Einsatz der Schmelzflusselektrolyse, die hohe Temperaturen und spezielle Reaktoren erfordert.[10] Während elementares Silicium aufgrund seiner Eigenschaft als Halbleiter von fundamentalem industriellem Interesse ist, entscheiden bei Silikonen hingegen andere chemische und physikalische Eigenschaften über die vielfältigen Anwendungsbereiche. Diese polymeren Verbindungen treten wie ihre Kohlenstoffanaloga (Kunststoffe wie Polyethylene oder Polyurethane) als lineare bzw. verzweigte Ketten oder dreidimensional verknüpfte Netzwerke auf und bieten dadurch einen hohen Grad an struktureller Flexibilität.[3,11]

Neben der makromolekularen Struktur entscheiden vor allem chemische Funktionalitäten bzw. funktionelle Gruppen der molekularen Ausgangsverbindungen über physikalische und chemische Eigenschaften der Silikone. Somit können anwendungsspezifische Anforderungen sowohl über strukturelle als auch chemische Eigenschaften gezielt in Silikone eingebracht werden. Auf molekularer Ebene sind Silikone aus R_2Si–O-Einheiten zusammengesetzt, die in hunderten oder tausenden Wiederholungseinheiten hintereinander gereiht und chemisch miteinander verbunden sind. Dabei sind am Siliciumzentrum weitere organische Reste gebunden, die für das entsprechende Silikon variiert werden können. Abhängig von den gewünschten Materialanforderungen wie der Viskosität, thermischer Stabilität oder elektrischer Leitfähigkeit können diese Reste in die jeweilige molekulare Ausgangsverbindung eingeführt werden und bleiben bei der Polykondensation unberührt (s. Schema 1.2).[1,12]



Schema 1.2 Darstellungsmethoden von Polysiloxanen. a): Organodichlorsilane **A** dienen als Ausgangsstoffe für die Herstellung von linearen zweidimensionalen Silikonstrukturmotiven. b): Aus Organotrichlorsilanen **C** können dreidimensional verknüpfte Silikone aufgebaut werden. Die funktionellen Gruppen an den Resten R und R‘ bestimmen ebenfalls die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Silikons.[2]

Bei der in Schema 1.2 dargestellten Polykondensation werden Di- und Trichlorsilane zunächst mithilfe von sauren oder basischen Reaktionsbedingungen hydrolysiert und im nächsten Schritt zu Silikonen polykondensiert. Die entsprechenden Zwischenprodukte, die aus der Umsetzung mit den

Organochlorsilanen **A** und **C** folgen und für die Produktion der polymeren Verbindungen benötigt werden, sollten für eine hohe ökonomische sowie ökologische Effizienz zielgerichtet und unter definierten Prozessen hergestellt werden. Dies setzt wiederum voraus, dass die molekularen Prozesse und Funktionalitätseinführungen am Siliciumzentrum kontrolliert gesteuert werden können, um die entsprechenden Zielverbindungen aufzubauen. Solche molekularen Bausteine selbst, sogenannte Silane, weisen spezifische Eigenschaften auf, was beispielsweise ihre einzigartige Klebstofffähigkeit erklärt: Si–O-Funktionalitäten an Alkylresten ermöglichen es, starke Bindungen zu anorganischen Füllmaterialien aufzubauen, während funktionelle Gruppen am organischen Rest R die Bindung an organische Kunststoffe vereinfachen. Dies macht sie zu einflussreichen sowie chemisch starken *Linker*-Molekülen, die auf molekularer Ebene den sehr stabilen Zusammenhalt von unterschiedlichen Materialien ermöglichen (s. Abbildung 1.1).[13,14]

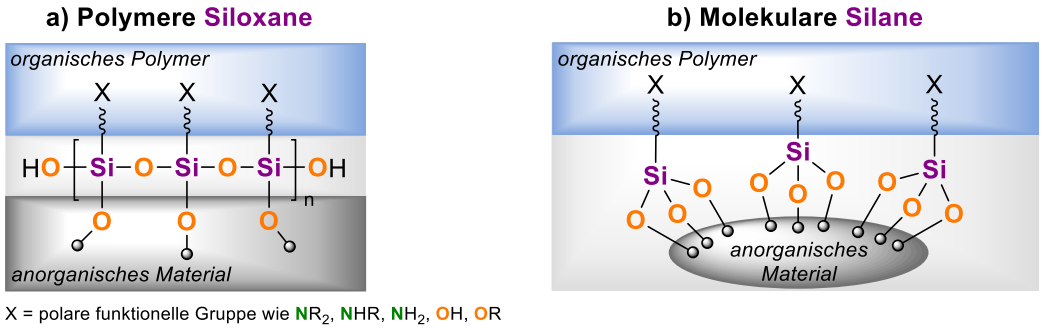
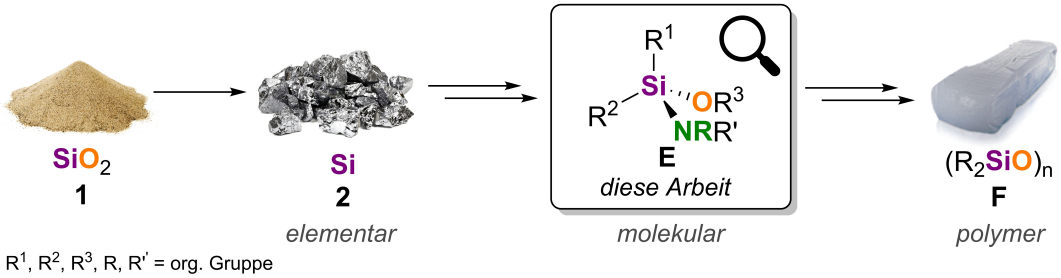


Abbildung 1.1 Veranschaulichung der Eigenschaften von polymeren Silikonen (links) und molekularen Silanen (rechts) als Haftmittel bzw. Klebstoffe. Die stark ionischen Si–O-Bindungen binden an polare funktionelle Gruppen, Metallion-Zentren bzw. glas- oder keramikhaltige Materialien.[13,14]

Die in Abbildung 1.1 exemplarisch visualisierten Silikone und Silane dienen als *Linker* zwischen Polymeren und anorganischen Materialien, wobei die Substituenten am Siliciumzentrum und funktionellen Gruppen X die physikalisch-chemischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. Die selektive Einführung von solchen Funktionalitäten in molekularen Verbindungen ist essenziell, um sie danach in den Polymeren nutzen zu können. Diese Aspekte werden im Rahmen dieser Dissertation aufgegriffen und anhand von Reaktivitätsstudien an unterschiedlichen molekularen Siliciumverbindungen detailliert untersucht.



Schema 1.3 Vereinfachte Wertschöpfungskette zur Herstellung von Silikonen ausgehend von SiO_2 (**1**). Die hervorgehobenen Si–N,O-funktionalisierten Silane stehen im Fokus der Untersuchungen dieser Arbeit und werden hinsichtlich ihres selektiven Zugangs und ihrer Reaktivität in Folgetransformationen analysiert. [4,9,15]

2. Kenntnisstand

Das folgende Kapitel führt in die wichtigsten Grundlagen und aktuellen Forschungsbeiträge der Siliciumchemie sowie der Organometallchemie ein, die zum Verständnis und zur allgemeinen Strukturierung dieser Arbeit (s. Kapitel 4) signifikant beitragen sollen. Hierbei werden zunächst die grundlegenden Eigenschaften des Siliciums auf atomarer und molekularer Ebene dargestellt sowie die wichtigsten Prinzipien der Chiralität in der Stereochemie erklärt. Im Weiteren werden die wichtigsten Konzepte und Erkenntnisse aus dem Bereich der Organolithiumchemie, wie beispielweise die Aggregation von Lithiumverbindungen, dargelegt, um anschließend deren Anwendungen in der organischen Synthesechemie anhand mehrerer Beispiele zu erläutern. Zuletzt wird der Fokus auf die Synthese und Transformationen von Organosilanen mit Si–N- (Aminosilane) sowie Si–O-Funktionalitäten (Alkoxysilane) gerichtet, die auch in der vorliegenden Arbeit die zentralen Schlüsselverbindungen darstellen. Hierbei werden neben der Herstellung und Funktionalisierung von solchen Amino- und Alkoxysilanen auch die wichtigsten Errungenschaften im Aufbau von zentraler Chiralität am Siliciumzentrum in Molekülen vorgestellt, die mittels unterschiedlicher Techniken umgesetzt wurden.

Im Folgenden werden zunächst die grundlegenden Eigenschaften des Siliciums und dessen Reaktivitäten innerhalb von Molekülen adressiert und erläutert.

2.1 Struktur, Bindungssituation und Reaktivität des Siliciums

Um chemische Transformationsprozesse am Siliciumzentrum im Detail nachvollziehen zu können, ist es erforderlich, grundlegende atomare und molekulare Eigenschaften dieses Elements zu kennen. Mithilfe dieser Kenntnisse lassen sich die elektronische Situation und die daraus abgeleitete Reaktivität von Siliciumverbindungen besser erklären.[11] Dabei werden vor allem die Unterschiede zu Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen herausgestellt, welche sich maßgeblich durch die abweichenden elektronischen Eigenschaften beider Elemente ergeben.[11,16] Zentrale Erklärungsansätze werden im Folgenden erläutert und nach den wichtigsten Informationen über das Element Silicium angeführt.[1,2,11]

2.1.1 Struktureigenschaften und Reaktivitäten von Siliciumverbindungen

Silicium stellt mit einem Gewichtsanteil von über 25% das am zweithäufigsten vorkommende Element in der Erdkruste dar. Hierbei liegt es nicht in atomarer Form, sondern in Form von Silicaten ($M_xSi_yO_z$) bzw. Quarz (SiO_2) vor. Auf der Erdoberfläche ist Silicium ebenfalls als Quarz in unterschiedlichen Sanden in Wüsten- und auch Küstenregionen zu finden.[1] Im Periodensystem der Elemente stellt es mit der Ordnungszahl 14 ein Element der vierten Hauptgruppe, der sogenannten

Tetrele, dar (s. Abbildung 2.1.1). Neben dem leichteren Kohlenstoff (C) gehören Germanium (Ge), Zinn (Sn) sowie Blei (Pb) ebenfalls zur Gruppe der Tetrele. Eine wichtige Besonderheit in dieser Hauptgruppe ist die große Varianz des metallischen Charakters dieser Elemente, der innerhalb der Hauptgruppe zunehmend größer wird. Hierbei stellt Kohlenstoff ein klassisches Nichtmetall dar, wohingegen Silicium und auch Germanium als Halbmetall fungieren und die restlichen Elemente als Metalle eingestuft werden. Zusätzlich zu ihren halbmetallischen Eigenschaften weisen Silicium und Germanium auch halbleitende Eigenschaften auf, die sie zu essenziellen Materialien in der Chip- und der Solarindustrie machen.[1,11] Aufgrund der deutlich besseren Verfügbarkeit und der daraus resultierenden niedrigeren Herstellungskosten ist vor allem Silicium für die gesamte Tech-Industrie ein Schlüsselmaterial, was seine weltwirtschaftliche Rolle verdeutlicht.[17]

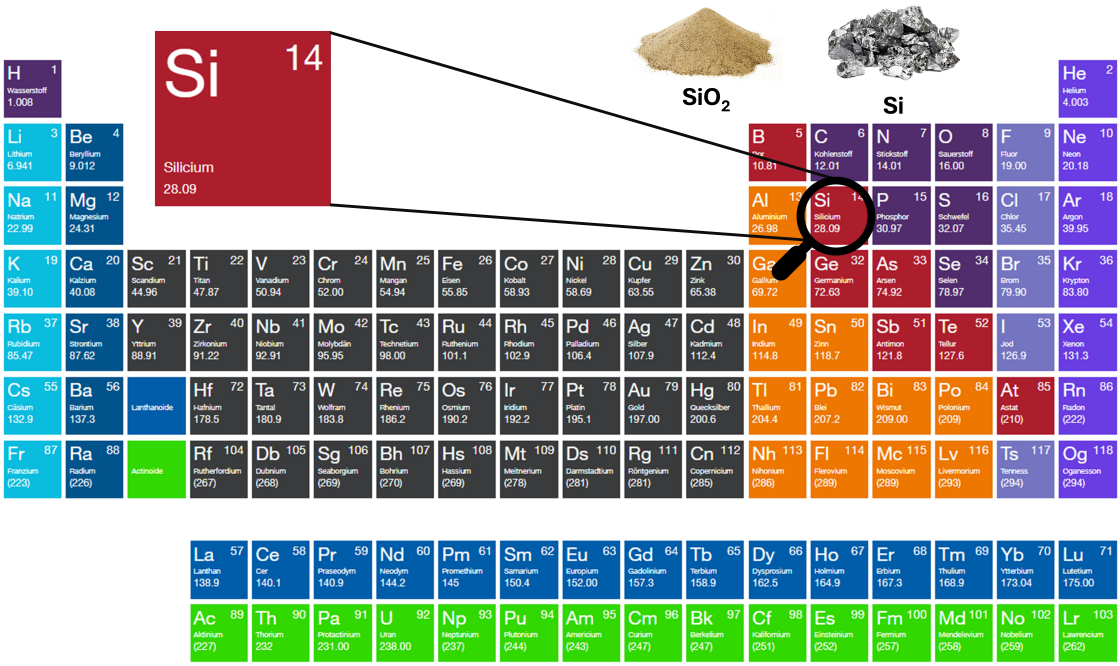


Abbildung 2.1.1 Periodensystem der Elemente.[18] Hervorgehoben ist das Element Silicium, was ausgehend von SiO_2 zu elementarem Silicium umgewandelt werden kann und als wichtiges Material in der Halbleiterindustrie fungiert.[4,15]

Neben der Verwendung von metallischem - also atomarem - Silicium in der Halbleiterindustrie stellt die Erzeugung von Silikonen eine weitere wichtige Applikation dar. In Kapitel 2.1.1.2 werden die genauen Eigenschaften und Informationen zu deren Synthese weiter vertieft. An dieser Stelle soll bereits erwähnt werden, dass für die Herstellung solcher polymeren Strukturen zuerst eine chemische Weiterverarbeitung des elementaren Siliciums in molekulare Verbindungen erfolgen muss. Dies setzt wiederum ein Verständnis der strukturellen sowie elektronischen Eigenschaften des Siliciums voraus, um Reaktivitäten für gezielte chemische Transformationen zu verstehen und damit nutzen zu können.

Im Folgenden werden die wichtigsten Informationen zum Reaktivitätsverständnis am tetravalenten und höher koordinierten Siliciumzentrum aufgeführt und mit den bereits sehr gut erforschten Prozessen am Kohlenstoffzentrum verglichen. Dabei soll besonders auf die Stärke von Bindungen, die Elektronegativitäten, die elektronische Struktur und auf stabilisierende elektronische Effekte eingegangen werden.

2.1.1.1 Methan und Monosilan – Bindungslängen *d* und -Bindungsdissoziationsenergien ΔH^0

Um die Bindungen und deren Reaktivitätsverhalten am Siliciumzentrum besser verstehen zu können, empfiehlt sich ein einleitender Vergleich zwischen Monosilan (**3**, SiH_4) und dem Kohlenstoffanalogon Methan (**4**, CH_4). Beide bei Raumtemperatur in der Gasphase vorliegenden Moleküle weisen eine tetraedrische Struktur auf, unterscheiden sich aber in diversen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Der wohl wichtigste Unterschied besteht in der höheren Reaktivität des Monosilans im Vergleich zu Methan. SiH_4 entzündet sich bei Anwesenheit von Sauerstoff wesentlich leichter als CH_4 und ist darüber hinaus nicht feuchtigkeitsstabil. Diese erhöhte Reaktivität kann durch die unterschiedlich großen Standardbindungsdissoziationsenergien ΔH^0_{298K} der Silicium-Wasserstoff- (Si–H = 314 kJ·mol^{-1}) und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung (C–H = 413 kJ·mol^{-1}) sowie durch die charakteristischen Bindungsabstände einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Einfachbindung $d_{C–H}$ = 1.09 Å und Silicium-Wasserstoff-Einfachbindung $d_{Si–H}$ = 1.48 Å erklärt werden.[1,2,19] Aufgrund der signifikant höheren Bindungsdissoziationsenergie und des kürzeren Bindungsabstands zwischen den beiden Atomen im Methan zeigt dieses ein vergleichsweise geringeres Reaktionsverhalten.[i]

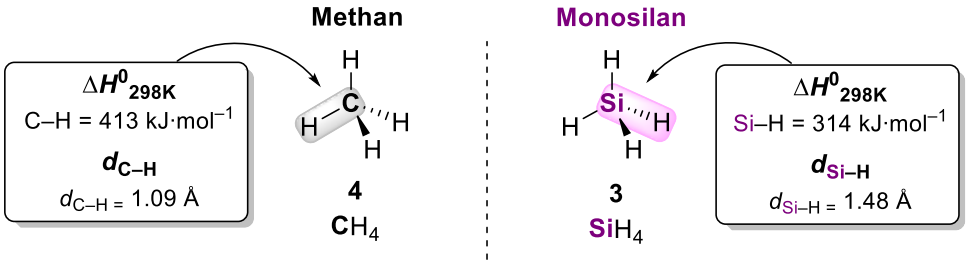


Abbildung 2.1.2 LEWIS-Strukturformeln[20] von Methan (**4**, links) und Monosilan (**3**, rechts), in denen die jeweiligen charakteristischen Standardbindungsdissoziationsenergien ΔH^0_{298K} und Bindungslängen *d* visualisiert sind.

Ein weiteres Konzept für die Analyse von unterschiedlichen Bindungen stellen die entsprechenden Elektronegativitätswerte χ dar. In der folgenden Tabelle sind die Elektronegativitäten von Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff sowie die Differenzen $\Delta\chi$(C–H) und $\Delta\chi$(Si–H) aufgeführt.

[i] Bei den Bindungsdissoziationsenergien sowie Bindungslängen handelt es sich um Durchschnittswerte, die für Methan (**4**) sowie Monosilan (**3**) je nach den zugrunde liegenden experimentellen Bedingungen leicht variieren können.

Tabelle 2.1.1 Übersicht der Elektronegativitätswerte von Kohlenstoff, Silicium und Wasserstoff sowie der entsprechenden Differenzen nach der PAULING-[21], ALLRED-ROCHOW-[22], MULLIKEN-[23] und ALLEN-Skala.[24]

Skala	X(C)	X(Si)	X(H)	ΔX(C–H)	ΔX(Si–H)
PAULING	2.55	1.90	2.20	0.30	–0.35
ALLRED-ROCHOW	2.50	1.74	2.20	0.30	–0.46
MULLIKEN	2.48	2.28	2.25	0.20	0.03
ALLEN	2.54	1.92	2.30	0.38	–0.24

Aus Tabelle 2.1.1 ist ersichtlich, dass Kohlenstoff die größte Elektronegativität aufweist und Wasserstoff im Vergleich zum elektropositiveren Silicium einen höheren Elektronegativitätswert aufweist. Die unterschiedlichen Skalen zeigen nur leichte Unterschiede. Lediglich nach der PAULING-Skala[21] liegt betraglich zwischen Silicium und Wasserstoff eine größere Elektronegativitätsdifferenz ΔX vor als bei Kohlenstoff und Wasserstoff. Da die Berechnung der Werte unmittelbar aus den Bindungsdissoziationsenergien erfolgt, ist diese Beobachtung aufgrund der größeren Bindungsdissoziationsenergie bei Methan bereits vorab zu erwarten gewesen. Die anderen drei Skalen basieren auf anderen Messgrundlagen, sodass andere Werte zustande kommen:

- ALLRED-ROCHOW:[22] Proportionalitätsfaktor zwischen effektiver Kernladung sowie quadratischem Atomradius $Z_{\text{eff}} \cdot r^{-2}$
- MULLIKEN:[23] Mittelwertberechnung aus Ionisierungsenergie E_I und Elektronenaffinität E_A
- ALLEN:[24] Spektroskopische Bestimmung der Energie von Valenzelektronen

Diese unterschiedlichen Modelle samt der variierenden Werte verdeutlichen, dass für die Analyse eines spezifischen Problems in der Chemie oftmals mehrere Erklärungskonzepte genutzt werden können, wobei die Modelle je nach Komplexität der Fragestellung an Grenzen stoßen können.[i]

2.1.1.2 Chemische Bindungskonzepte – Geometrische und elektronische Struktur

Neben den Bindungsdissoziationsenergien, Bindungsabständen sowie anderen physikalischen Werten, z.B. der Elektronegativität, ist die Beschreibung der chemischen Bindung für eine Reaktivitäts- bzw. Stabilitätsprognose von fundamentaler Bedeutung. Auch hierbei existieren mehrere Modelle, die für die strukturelle Untersuchung von Siliciumverbindungen herangezogen werden können. Eine einfache Möglichkeit stellt das Valenzschalen-Elektronenpaarabstoßungs-

[i] Weitere mögliche Erklärungssätze für die unterschiedlichen Elektronegativitätsdifferenzen, wie beispielweise die erhöhte Polarisierbarkeit des Siliciums gegenüber Kohlenstoff, werden an einer anderen Stelle des Kenntnisstands weiter ausgeführt.

Modell[25] (kurz: VSEPR für *Valence Shell Electron Pair Repulsion*) dar, mittels dem sich die Geometrie von Molekülen vorhersagen lässt. Bei Methan (**3**) und Monosilan (**4**) handelt es sich demnach um Moleküle des Typs AX_4, welche eine tetraedrische Struktur aufweisen. Eine Analyse der elektronischen Struktur ist mittels VSEPR-Modells allerdings nicht möglich.[11] Hierfür eignen sich die *valence bond theory* (kurz: VB-Theorie) nach PAULING[26] sowie die Molekülorbital-Theorie (kurz: MO-Theorie) nach HUND[27] und MULLIKEN[28]. Der wichtigste Unterschied der beiden Theorien liegt in der Beschreibung der Bindungselektronen, die bei der VB-Theorie lokalisiert sind, hingegen bei der MO-Theorie delokalisiert vorliegen.

In der organischen Chemie ist die VB-Theorie samt Hybridisierungskonzept von Atomorbitalen zu gleichwertigen Hybridorbitalen gut geeignet, um die meisten auf Kohlenstoff basierenden chemischen Prozesse verstehen zu können.[16] Zwar können Mehrfachbindungen mithilfe von sp^2- und sp-Hybridorbitalen geometrisch und elektronisch beschrieben werden, jedoch kommt das Modell bei ausgewählten Reaktionstypen, wie z.B. pericyclischen Reaktionen, an seine Grenzen. Die DIELS-ALDER-Reaktion,[29] an der vor allem delokalisierte π-Bindungen beteiligt sind, kann lediglich mithilfe der MO-Theorie erklärt werden.[30]

Für chemische Prozesse am Siliciumzentrum erweist sich eine elektronische Beschreibung der Bindungen mithilfe von lokalisierten Hybridorbitalen ebenfalls als unzureichend, da die Überlappung der 3s- und 3p-Orbitale im Vergleich zu den 2s- sowie 2p-Orbitalen in der ersten Achterperiode deutlich abgeschwächt ist. Einen weiteren Grund stellen die größeren bzw. diffuseren 3p- gegenüber den 2p-Orbitalen dar, die für eine schlechtere Überlappung bei π-artigen Bindungen verantwortlich sind.[2,11]

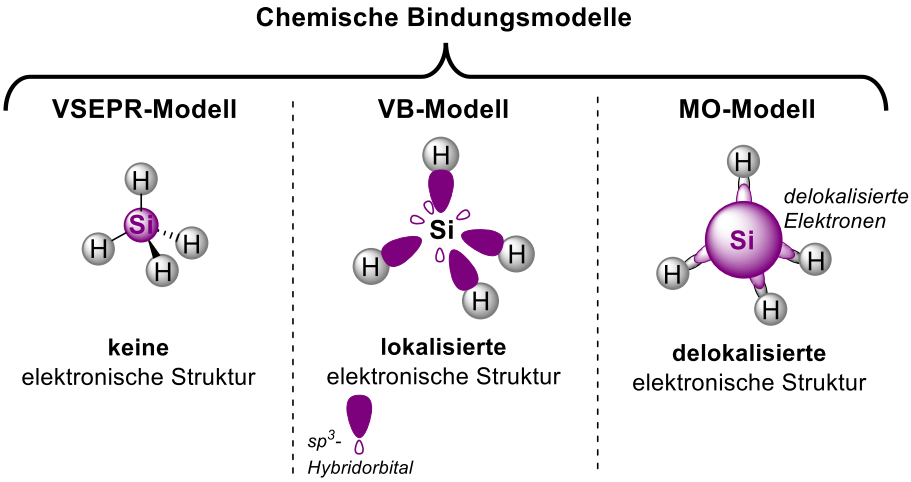


Abbildung 2.1.3 Übersicht der chemischen Bindungsmodelle: VSEPR- (links), VB- (Mitte) und MO-Modell (rechts) zur Beschreibung der geometrischen bzw. elektronischen Struktur am Beispiel des tetravalenten Monosilans. Die hier vereinfacht dargestellte Form des MO-Modells am Beispiel des SiH_4 soll visualisieren, dass die Elektronen in unterschiedlichen Molekülorbitalen delokalisiert und nicht in vier gleichen lokalisierten Hybridorbitalen wie sie beim VB-Modell vorliegen.

Ein zentraler Grund für die unzureichende Hybridisierung am Siliciumzentrum liegt in der geringen Überlappung der 3s-Orbitale mit den 3p-Orbitalen. Diese lässt sich anhand der radialen Anteile der Eigenfunktionen bzw. der radialen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen nachvollziehen. Wie in Abbildung 2.1.4 dargestellt, fällt das zweite lokale Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte des 3s-Orbitals mit einem lokalen Minimum der entsprechenden Funktion des 3p-Orbitals zusammen. Aufgrund dieser Phasenbeziehung ist eine konstruktive Linearkombination beider Orbitale im Sinne der Valenzbindungstheorie nicht effektiv realisierbar. Dieser „Hybridisierungsdefekt“, der sich nicht nur auf Silicium, sondern auch auf die anderen Elemente ab der zweiten Achterperiode im PSE erstreckt, liefert eine Erklärung für die elektronischen Strukturen und Bindungsverhältnisse weiterer Verbindungsklassen, bei denen das klassische VB-basierte Hybridisierungskonzept an seine Grenzen stößt.[2,11,19]

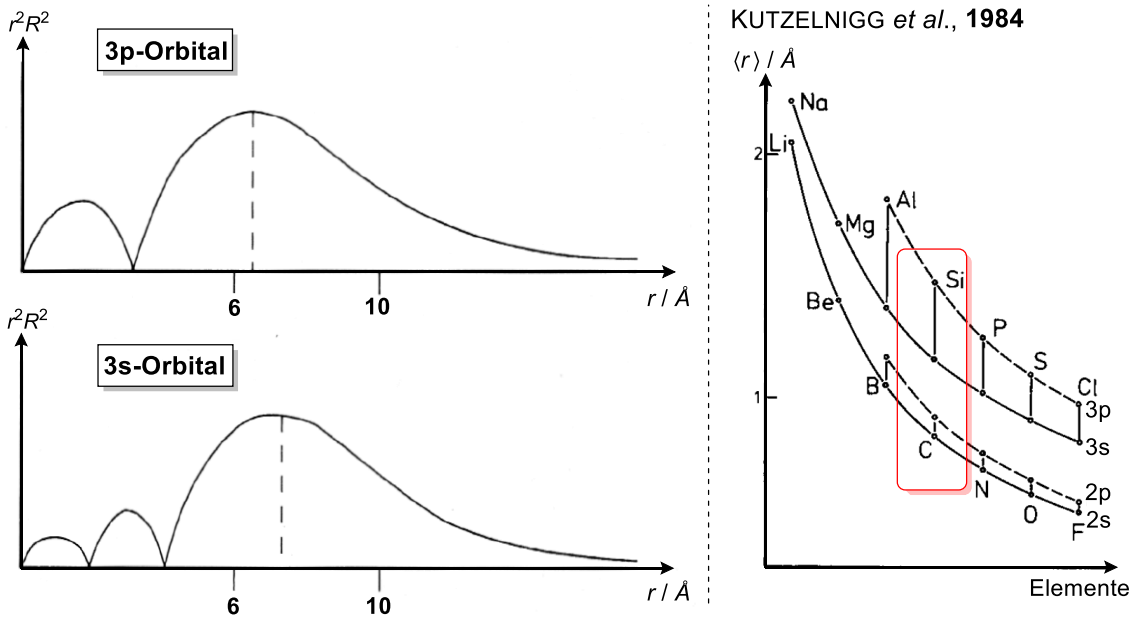


Abbildung 2.1.4 Links: Vereinfachte Darstellung der radialen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen des Wasserstoffatoms für das 3s- (unten) und 3p-Orbital (oben). Die dargestellten Funktionen geben die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einer kugelförmigen Schale der Dicke *dr* im Abstand *r* vom Kern an; *R* = Radiale Wellenfunktion.[11] Rechts: Erwartungswert ⟨*r*⟩ für Valenzorbitale der ersten und zweiten Achterperiode im Vergleich nah KUTZELNIGG *et al*. Im Fokus stehen hierbei die beiden Elemente C (2s, 2p) und Si (3s, 3p).[19]

2.1.1.3 Silylene und Carbene – Reaktive Intermediate

Eine strukturell besondere Verbindungsklasse innerhalb der Siliciumchemie stellen die Silylene dar. Innerhalb der Tetrylene stellen sie neben Carbenen, ihren Kohlenstoffanaloga, wichtige Bausteine für die (metall)organische Synthese und Generierung neuer Materialien dar.[31,32] Dies ist auf ihre einzigartige elektronische Struktur zurückzuführen. Silylene und Carbene sind bivalente Verbindungen, die jeweils ein Elektronensextett und somit einen Elektronenmangel aufweisen. Entsprechend der jeweiligen Multiplizität (*M*) wird zwischen Singulett- sowie Tripletttetrylenen unterschieden (s. Abbildung 2.1.5).

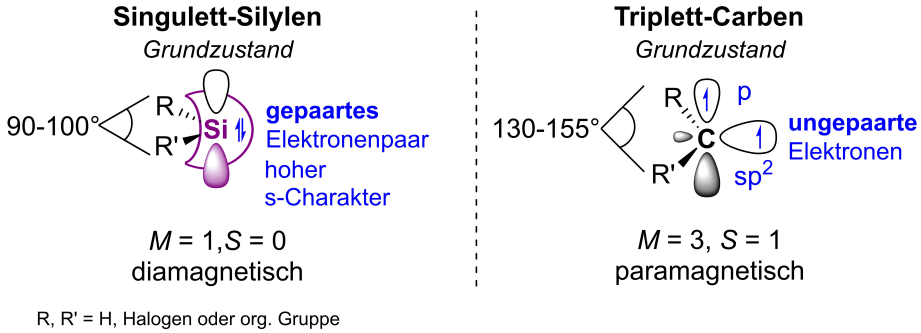


Abbildung 2.1.5 Vereinfachte Visualisierung eines Singulett-Silylens und Triplett-Carbens im elektronischen Grundzustand. Das gepaarte Elektronenpaar im Silylen ist in einem Orbital mit hohem s-Charakter lokalisiert, während im Carben je ein ungepaartes Elektron in einem sp^2-Hybridorbital und p-Orbital lokalisiert ist.[32,33]

Wie in Abbildung 2.1.5 zu erkennen ist, weisen Singulett-Silylene einen kleineren Winkel zwischen den beiden Substituenten auf als im entsprechenden Triplett-Carben.[i] Dies wurde mithilfe unterschiedlicher Methoden, wie einkristallröntgenstrukturanalytischen und spektroskopischen Untersuchungen sowie quantenchemischen Berechnungen für ausgewählte Carbene und Silylene, bestätigt.[32] Das Singulett-Silylen weist ein gepaartes Elektronenpaar in einem s-artigen Orbital auf, während im Triplett-Carben zwei ungepaarte Elektronen in einem sp^2-Hybridorbital bzw. einem p-Orbital lokalisiert sind.

Bei der Betrachtung von Silylenen und Carbenen fällt auf, dass sich die beiden Grundzustände, die energetisch günstigsten Zustände, in ihrer Multiplizität unterscheiden. Während Silylene bevorzugt als Singulett-Silylene vorliegen, sind Triplett-Carbene energetisch stabiler als im Singulett-Zustand.[34] Zwar macht eine gezielte Synthese und die Wahl der Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom die Zugänglichkeit von Singulett-Carbenen möglich, doch ist der elektronische Zustand meist metastabil. Mithilfe der chemischen Bindungskonzepte und des skizzierten Hybridisierungsdefekts des Siliciums lässt sich diese Beobachtung erklären. Sowohl die energetische Anordnung als auch die relevanten Molekülorbitale sind neben der Spinpaarungsenergie für die Stabilität von Singulett- bzw. Triplett-Zuständen entscheidend.[11]

[i] In Abbildung 2.1.5 wurde eine Spannbreite der jeweiligen Tetrylen-Winkel angegeben, da diese in Abhängigkeit von der Art der Substituenten signifikante Variationen aufweisen können.

1964 gelang Nobelpreisträger FISCHER[35] die erstmalige Synthese eines Carbens, welches als Singulett-Carben (Carben-Komplex: **5**) einen starken Liganden für diagnostische Übergangsmetallkomplexe darstellt. Zehn Jahre später entwickelte die Gruppe von Nobelpreisträger SCHROCK[36] mit der Synthese eines Triplett-Carbens (Carben-Komplex: **6**) einen ebenfalls starken Liganden, der besonders paramagnetische Übergangsmetallkomplexe koordinieren kann. Die hohe Stärke dieser Liganden ergibt sich durch eine zusätzliche π^*-Rückbindung in das antibindende Molekülorbital des Carbens seitens des Übergangsmetalls. Diese Beziehung wird auch σ-Hinbindung-π^*-Rückbindung-Synergismus genannt.[2] Besondere Bekanntheit erlangten Carbene durch die Forschungen von ARDUENGO *et al.*[37], welche durch die Synthese von *N*-Heterocyclischen-Singulett-Carbenen **7** (kurz: NHC) den Zugang von stabilen Carbenen für die organische Synthese zugänglich machte.

Parallel hierzu führten JUTZI *et al.*[38] im Jahr 1986 Studien zur Synthese von Silylenen durch, die mit Decamethylsilicocen (**8**) das erste Singulett-Silylen erfolgreich isolieren konnte. Im Jahr 1994 folgte auf die Entdeckung von NHC-Liganden die Synthese des entsprechenden Silicium-Analogons, einem *N*-Heterocyclischen-Silylen **9** durch WEST *et al.*[33,39,40] Auch heute wird im Bereich der Silylen-Chemie weiterhin geforscht, um neue Anwendungen für die Synthese- und Materialwissenschaft zu finden.[1,41]

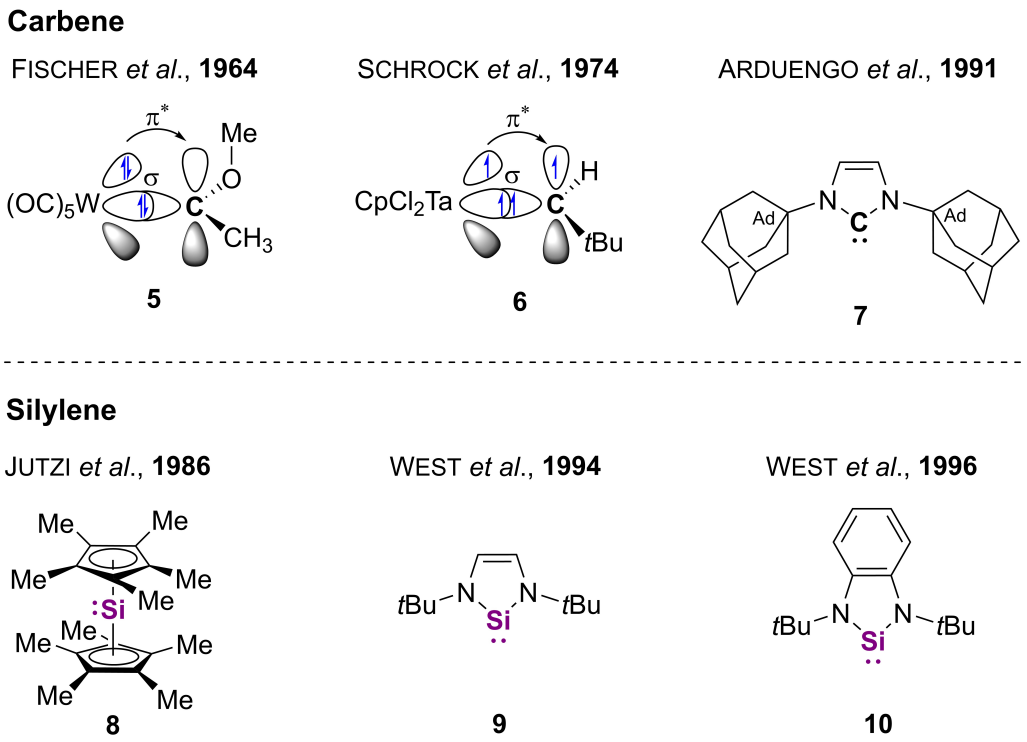


Abbildung 2.1.6 Übersicht der wichtigsten synthetisierten Carbene und Silylene. Das FISCHER-Carben[35] **5** und das SCHROCK-Carben[36] **6** sind als Carbenkomplexe dargestellt, um die elektronische Bindungssituation an den entsprechenden Übergangsmetallzentren zu visualisieren. Außer dem SCHROCK-Carben[36] liegen alle anderen Tetrylene im elektronischen Singulett-Zustand vor.[33,37,39,40]

Mithilfe der vorgestellten Bindungstheorien und des elektronischen Verständnisses von Tetrylenen werden im Folgenden Doppel- und Dreifachbindungen am Siliciumzentrum betrachtet, die sich elektronisch grundlegend von Mehrfachbindungen an Kohlenstoffzentren unterscheiden.

2.1.1.4 Mehrfachbindungen am Siliciumzentrum – Silene und Silanone

Carbonylverbindungen (C=O) und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (C=C) bieten in der organischen Chemie zwei der wohl wichtigsten funktionellen Gruppen, die mit unterschiedlichen Reagenzien funktionalisiert werden können. Beispiele hierfür sind die bereits angeführte DIELS-ALDER-Reaktion,[29] die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung[42] oder die Aldoladdition nach WURTZ,[43] um nur einige von vielen chemischen Reaktionen zu nennen. Aufgrund des Hybridisierungsdefekts des Siliciums sind am Siliciumzentrum keine π-Doppelbindungen im Rahmen der VB-Theorie in Form von ausgebildeten sp^2- und sp-Hybridorbitalen möglich. Der größere Si–Si-Abstand bzw. Si–O-Abstand und die größere diffusere Form der p-Orbitale ermöglichen keine starken Wechselwirkungen, sodass sich elektronisch keine klassische Doppelbindung nach der VB-Theorie ausbilden kann (s. Abbildung 2.1.7).[32]

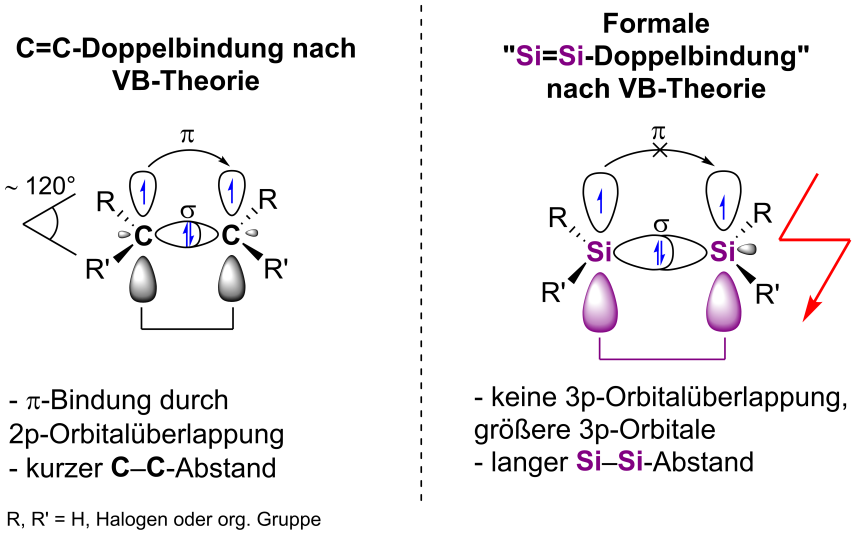
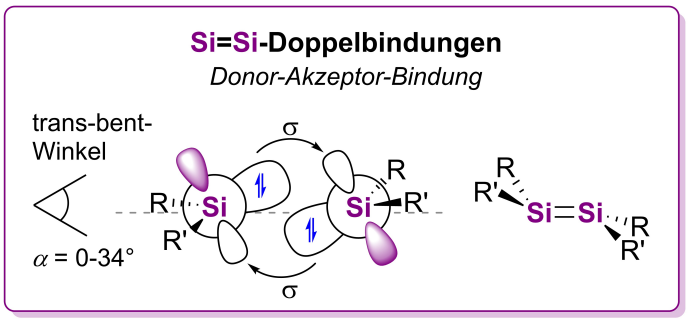


Abbildung 2.1.7 Visualisierung einer C=C-Doppelbindung sowie einer fiktiven Si=Si-Doppelbindung, die aufgrund des zu großen Si–Si-Bindungsabstands und des Hybridisierungsdefekts nicht ausgebildet wird.[11,32]

Die in Abbildung 2.1.7 zum Verständnis dargestellte Si=Si-Doppelbindung, die in der Realität nicht existent ist, kann als Kombination zweier Triplett-Silylen-Fragmente aufgefasst werden. Diese sind energetisch nicht stabil und stellen lediglich bei Carbenen den elektronischen Grundzustand dar. Analog hierzu fällt auf, dass die dargestellte C=C-Doppelbindung als eine solche Kombination aus zwei Triplett-Carbenen verstanden werden kann.

ROBERT WEST und seiner Arbeitsgruppe gelang es im Jahr 1987, die erste Verbindung mit einer Si=Si-Bindung, ein sogenanntes Silen, zu synthetisieren sowie anschließend strukturell zu untersuchen. In den anschließenden Jahren erforschte er die Natur von Si=Si-Bindungen weiter, seine Arbeiten wurden durch Untersuchungen von weiteren Arbeitsgruppen wie ROBINSON *et al.*[44] sowie COREY *et al.* ergänzt.[30]

WEST *et al.* konnte bei der Kristallisation einer Si=Si-Spezies feststellen, dass diese im Vergleich zu Kohlenstoffanaloga nicht planar ist, sondern eine leichte Verzerrung um wenige Grad aufweist. Dieser sogenannte *trans*-bent-Winkel wurde im Jahr 1989 von TRINQUIER *et al.* näher untersucht und elektronisch interpretiert.[45] Solche nicht klassischen Doppelbindungen höherer Tetrele können als Zusammensetzung zweier Singulett-Silylen-Fragemente verstanden werden, die eine Donor-Akzeptor-Doppelbindung (σ-σ-Bindung) ausbilden.



R, R' = H, Halogen oder org. Gruppe

Abbildung 2.1.8 Visualisierung einer Si=Si-Doppelbindung als Donor-Akzeptor-Bindung nach WEST[46] und TRINQUIER[45]. Jeweils ein s-artiges Orbital eines Singulett-Silylen-Fragments doniert Elektronendichte in ein p-artiges Orbital. Durch die σ-σ-Bindung entsteht der *trans*-bent-Winkel, der sich je nach verwendeten Resten R und R‘ unterscheidet.

SEKIGUCHI *et al.* ergänzten diese Studien zu Si=Si-Doppelbindungen und stellten 2004 erstmals eine vollständig charakterisierte Verbindung mit einer Si≡Si-Dreifachbindung dar, die ebenfalls einen trans-bent-Winkel und somit insgesamt drei σ-Bindungen aufweist. Dies konnte die Arbeitsgruppe mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigen.[47] Bereits kurz vor der Veröffentlichung von SEKIGUCHI *et al.* berichteten WIBERG *et al.* über ein isoliertes Disilyne mit einer Si≡Si-Dreifachbindung, das umfassend spektroskopisch charakterisiert wurde. Eine Kristallstruktur der Verbindung lag zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht vor.[48]

Die Untersuchungen zu ähnlichen Doppelbindungsstrukturen mit anderen Heteroatomen wie Si=C-[30] und auch Si=O-Bindungen, den Silanonen, wurden im 21. Jahrhundert erfolgreich weiterentwickelt. So konnten DRIESS *et al.*[49,50] und FILIPPOU *et al.*[51] unterschiedlichen Ansätzen für die Isolierung und Charakterisierung NHC-stabilisierter Silanone nachgehen.

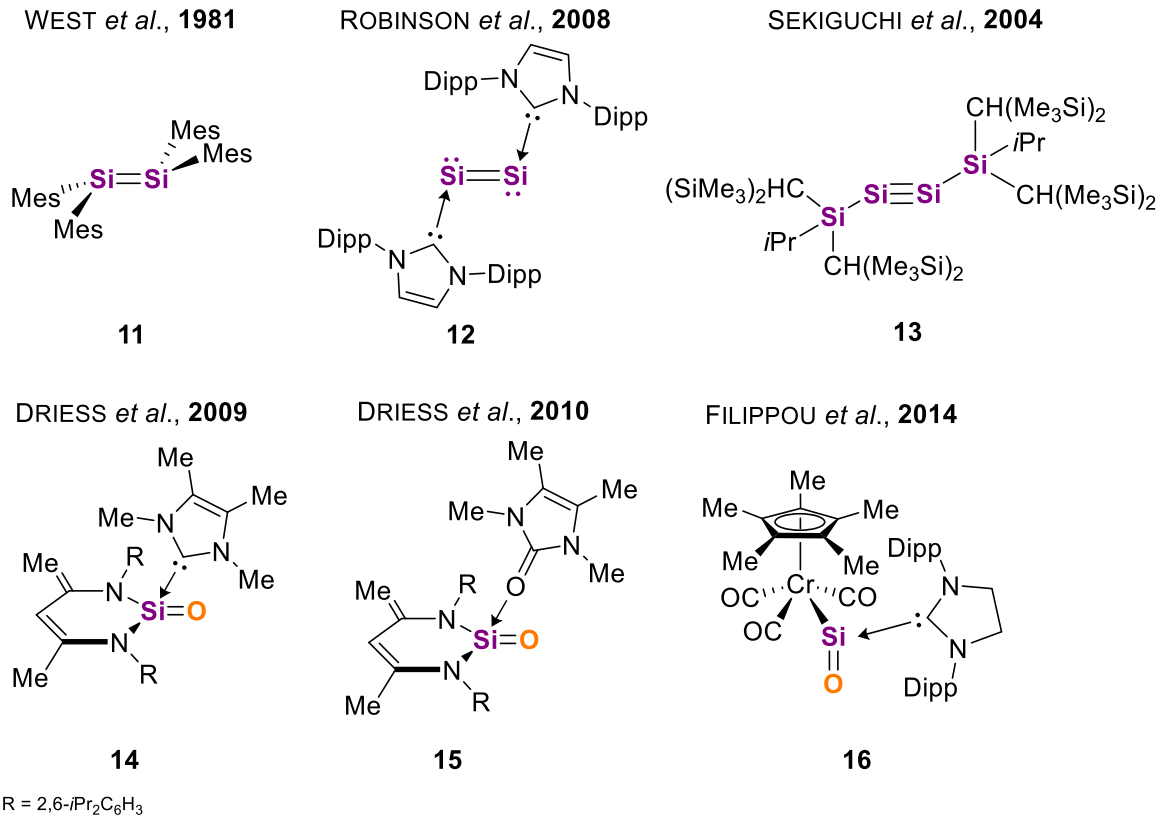


Abbildung 2.1.9 Ausgewählte molekulare Verbindungen mit Si=Si- oder Si=O-Doppelbindungen nach WEST[52], ROBINSON[44], SEKIGUCHI[47], DRIESS[49,50] und FILIPPOU *et al.*[51]

Allerdings handelt es sich elektronisch gesehen auch hierbei um Doppelbindungen ohne π-Charakter, die mittels VB-Theorie bzw. Hybridisierungskonzept nicht beschrieben werden können und deren synthetische Zugänge im Vergleich zu Kohlenstoffanaloga sehr begrenzt sind. Für die folgende Funktionalisierung von Siliciumverbindungen ist daher festzuhalten, dass Transformationsprozesse vor allem an Einfachbindungen und nicht wie in der organischen Chemie an C=O- oder C=C-Doppelbindungen stattfinden.[30] Bevor im Weiteren auf verschiedene Stoffklassen eingegangen wird, werden zuletzt noch zwei wichtige elektronische Effekte am Siliciumzentrum vorgestellt, die für das bessere Verständnis von Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum von hoher Relevanz sind.

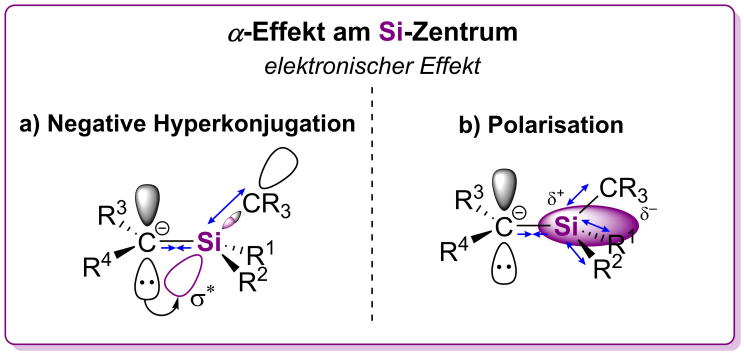
2.1.1.5 α-Effekt des Siliciums

Bereits 1945 entdeckten SOMMER *et al.*, dass α-silyllierte Halogenalkane in Substitutionsreaktionen anders als ihre Kohlenstoffanaloga reagieren. So zeigte SOMMER, dass Silyl-Neopentylchlorid in S_N2-Reaktionen reaktiver als Neopentylchlorid ist. Hierbei verwies er bereits auf eine destabilisierende Wirkung des Silyl-Rests auf das Carbokation, was bei einer S_N2-Reaktion als reaktives Intermediat gebildet wird.[53,54] Einige Jahre später wies er nach, dass Silyl-substituierte Carbokationen – positive Ladungen in α-Position zum Siliciumatom – destabilisiert werden und folgerte daraus indirekt, dass

negative Ladungen in dieser Position stabilisiert werden. Diese Beobachtung bildet die Grundlage für den heute als α-Effekt des Siliciums bekannten elektronischen Effekt, bei dem negative Ladungen in α-Position zu Siliciumatomen stabilisiert werden. Grund seien die niedrigere Elektronegativität sowie die Hyperkonjugation in freier Orbitale der Si–C-Bindung, was u.a. auch LAMBERT annahm.[11,55,56]

Elektronisch kann dieser Effekt mithilfe von zwei Modellen erklärt werden. Das erste Modell, das auf negativer Hyperkonjugation basiert, beschreibt, dass die negative Ladung des α-substituierten Heteroatoms (C = Kohlenstoff in Abbildung 2.1.10,) in ein antibindendes σ^*-Molekülorbital einer anderen benachbarten Si–C-Bindung donieren kann. Diese muss in antiperiplanarer Anordnung der jeweiligen Bindung (hier: Si–C) stehen und wird dadurch verlängert.

Das Modell der Polarisierbarkeit beschreibt hingegen, dass relativ schwere Atome wie Silicium eine anisotrope Elektronenhülle bilden, die eine partiell positive Ladung in Richtung des anionischen Heteroatoms Y ausbildet und das Molekül insgesamt stabilisiert. Hierbei werden alle drei restlichen Bindungen am Siliciumzentrum leicht verlängert (s. Abbildung 2.1.10).



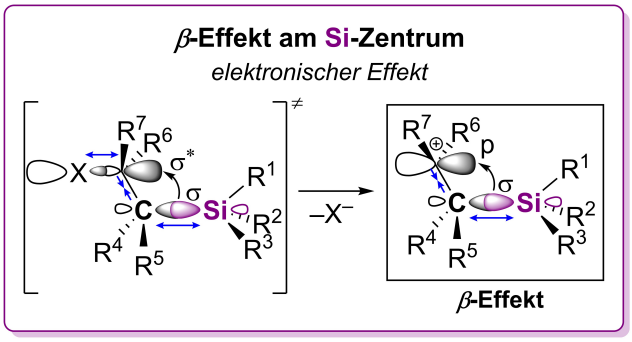
R, R^1, R^2, R^3, R^4 = org. Rest, H

Abbildung 2.1.10 Visualisierung des α-Effekts des Siliciums zur Stabilisierung negativer Ladungen in α-Position anhand zweier Modelle. Links: Stabilisierung der Ladung durch negative Hyperkonjugation in ein antibindendes σ^*-Molekülorbital, welches eine Verkürzung der Si–C- und eine Verlängerung der Si–CR_3-Bindung zur Folge hat.[55,56] Rechts: Erklärung der α-Effekts durch Polarisation der Elektronenhülle, bei der eine verkürzte Si–C-Bindung entsteht und die drei restlichen Bindungen am Siliciumzentrum verlängert werden.[11]

Eine besonders relevante Rolle hat der α-Effekt bei einem elektronegativen Bindungspartner wie Sauerstoff (O) oder Stickstoff (N), worauf in einem späteren Teil dieser Arbeit noch eingegangen werden wird.

2.1.1.6 β-Effekt des Siliciums

Einen weiteren wichtigen Effekt bei funktionalisierten Silanen stellt der β-Effekt dar. Hierbei handelt es sich ebenfalls um einen elektronischen Effekt am Siliciumzentrum, der eine Erklärung für die Stabilisierung von β-ständigen Ladungen liefert. Wichtige Erkenntnisse zu diesem Effekt wurden ebenfalls durch SOMMER[53,54] und LAMBERT[56] im 20. Jahrhundert erforscht. Elektronisch lässt sich der stabilisierende Effekt von positiven Ladungen, besonders von Carbokationen, durch eine Donierung der Elektronen im bindenden Silicium–Kohlenstoff $\sigma_{Si-C\alpha}$-Molekülorbital ins antibindende $\sigma^*_{C\beta-X}$-Molekülorbital erklären. Hierdurch wird die C_β–X-Bindung energetisch labiler, was zu einer leichteren Abstraktion des Nucleofugs X führt. Folglich wird die Si–C_α-Bindung energetisch abgeschwächt bzw. verlängert, während die C_α–C_β-Bindung verkürzt wird (s. Schema 2.1.1).



R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 = org. Rest, H
X = Nucleofug

Schema 2.1.1 Visualisierung des β-Effekts des Siliciums zur Stabilisierung positiver Ladung in β-Position. Stabilisierung des entstehenden Carbokations durch vorherige Schwächung der C_β–X-Bindung im Übergangszustand. Die Elektronendichte des bindenden σ_{Si-C}-Molekülorbitals der Si–C_α-Bindung wird in das freie p-Orbital des β-ständigen Kohlenstoffatoms delokalisiert, was eine Verlängerung der Si–C_α-Bindung zur Folge hat.[11,54]

Mithilfe des β-Effekts lässt sich die erhöhte Stabilität von β-substituierten Silyl-Kationen erklären, welche beispielweise die kinetische Kontrolle von S_N1-Substitutionsmechanismen am Kohlenstoffzentrum maßgeblich beeinflussen können.[32,57]

Nach der Vorstellung der wichtigsten strukturellen und elektronischen Eigenschaften zur Beschreibung der Bindungssituation am Siliciumzentrum werden im Folgenden wichtige Verbindungsklassen mit Si–O-Funktionalität vorgestellt, welche auch in der vorliegenden Arbeit eine zentrale funktionelle Gruppe darstellen.

2.1.1.7 Wichtige Stoffklassen in der Siliciumchemie mit Si–O-Funktionalitäten

Neben Chlorsilanen (Si–Cl), auf die in Kapitel 2.3 weiter eingegangen wird, stellen in der molekularen Siliciumchemie Si–O-Funktionalitäten eine zentrale Rolle dar. Dabei bestimmen die Reste am Silicium- sowie am Sauerstoffatom die genaue Nomenklatur. Die wichtigsten drei Verbindungsklassen stellen die Alkoxysilane (Si–OR), Silanole (Si–OH) und Siloxane dar (Si–O–Si) (s. Abbildung 2.1.11).

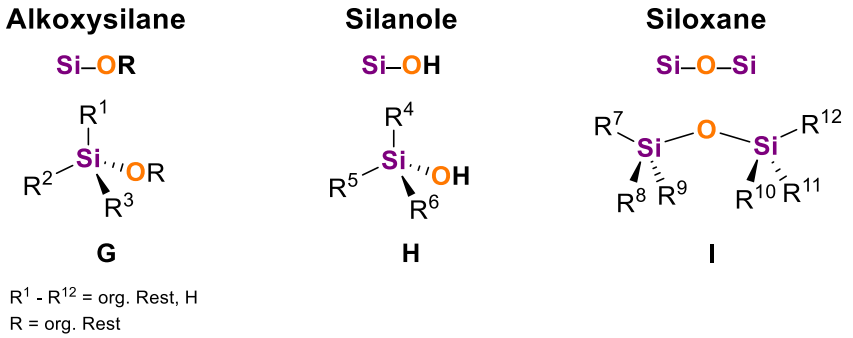
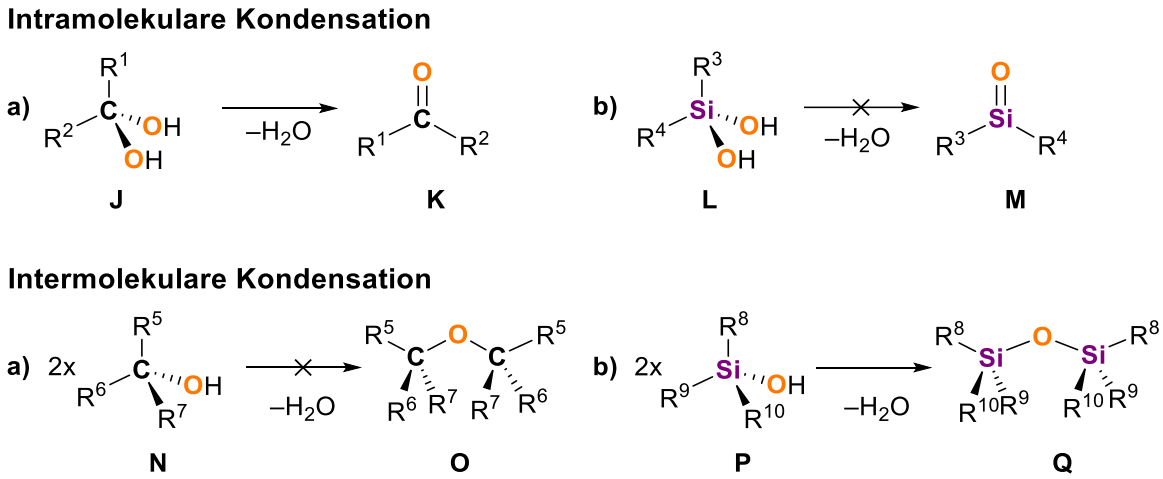


Abbildung 2.1.11 Übersicht von unterschiedlichen Verbindungsklassen mit Si–O-Funktionalitäten. LEWIS-Strukturformeln[20] von Alkoxysilanen **G**, Silanolen **H** und Siloxanen **I**.

Das in Abbildung 2.1.11 dargestellte Siloxan **I** weist einen deutlich linearen Si–O–Si-Winkel auf als analoge etherische Strukturen (C–O–C). Dieser beläuft sich je nach Wahl der restlichen organischen Substituenten auf mindestens 130° und bis zu 160°. Elektronisch kann diese Beobachtung mithilfe der enorm zunehmenden Elektronegativitätsdifferenz zwischen Silicium und Sauerstoff ΔX(Si–O) erklärt werden, die zu einer stärkeren Ionizität in der Bindung führt. Solche ionischen Bindungen sind im Vergleich zu kovalenten Bindungen weniger gerichtet und somit linearer.[2] GRABOWSKY *et al.* führte zu dieser Thematik quantenchemische sowie experimentelle Studien durch und verkleinerte den Winkel von Si–O–Si-Funktionalitäten gezielt in Fünfringen, um damit den kovalenten Charakter der Si–O-Bindungen zu erhöhen.[58]

Eine wichtige Besonderheit bei den dargestellten Siliciumverbindungen ist die inter- und intramolekulare Kondensationsfähigkeit, die sich von den jeweiligen Kohlenstoffanaloga unterscheidet. Silanole **H** können mehrere Hydroxy-Funktionalitäten (OH) besitzen, ohne dabei in intramolekularen Reaktionen Wasser abzuspalten; es sind stabile Verbindungen. Dies ist bei analogen Diolen nicht der Fall. Durch die Kondensation von Wasser kann eine stabile C=O-Doppelbindung entstehen, die beim Silicium aufgrund der beschriebenen elektronischen Struktur so nicht möglich ist. Allerdings kommt es dagegen häufiger zu intermolekularen Kondensationsreaktionen, die von Alkoxysilanen und Silanolen ausgehen können. Hierbei entstehen die thermodynamisch stabileren Siloxane. Diese Beobachtung ist wiederum bei Ethern und Alkoholen unüblich (s. Schema 2.1.2).[2,32]



Schema 2.1.2 Veranschaulichung von Kondensationsreaktionen an Alkoholen (links) und Silanolen (rechts). Oben: Intramolekulare Kondensation von Alkoholen **J** zu Carbonylverbindungen **K**, während keine analoge Reaktion für Silanole **L** zu beobachten ist. Unten: Nicht ablaufende intermolekulare Kondensation von Alkoholen **N** zu Ethern **O**. Die analoge Kondensation findet an Silanolen **P** statt, wobei thermodynamisch stabilere Siloxane **Q** entstehen.[2,11,57]

Um die intermolekulare Kondensation von Silanolen und Alkoxysilanen zu Siloxanen zu vermeiden, können große sterisch anspruchsvolle Substituenten am Siliciumzentrum genutzt werden. Diese großen Reste sind für die kinetische Hemmung der Kondensationsreaktion verantwortlich, sodass die entsprechende Aktivierungsenergie E_A des Übergangszustands nicht überschritten werden kann. Folglich findet die Reaktion trotz energetisch stabilerer Produkte nicht statt.[59,60]

In industriellen Prozessen sind Siloxane von besonders hoher Relevanz, da diese in Form von polymeren Polysiloxanen im Millionen-Tonnenmaßstab pro Jahr weltweit hergestellt werden.[14,61,62] Die langkettig verknüpften Siloxane mit mehreren hintereinander folgenden Si–O-Bindungen können dabei zwei- und auch dreidimensionale Strukturen bilden und weisen dadurch in Abhängigkeit der anderen Substituenten mannigfaltige chemische und physikalische Eigenschaften auf.[63] Neben Polysiloxanen gibt es eine weitere strukturell interessante Verbindungsklasse mit Si–O-Strukturmotiven: die Silsesquioxane. Diese Silicium-Sauerstoff-Käfiggerüste mit stark variierender Größe können als Stützmaterialien für Katalysatoren, für die Modifikation von Oberflächen sowie bei größeren Käfigen als meso- bzw. mikroporöse Materialien eingesetzt werden. Erstmals konnten GILKEY *et al.* Silsesquioxane synthetisieren und strukturell aufklären.[64] BROWN *et al.* untersuchten die Verbindungen in den 1960er Jahren genauer, wodurch sie zunehmend an wissenschaftlicher Relevanz gewannen.[65] Heute kann die molekulare Käfiggröße durch bekannte Reaktionsparameter gut gesteuert werden, sodass die Anwendungsvielfalt in den Bereichen der Materialwissenschaft, Katalyse und Nanotechnologie zugenommen hat.[60,66]

Solche Ring- und Käfigstrukturen sind in der Siliciumchemie auch in anderen Bereichen bekannt, da Si–O–Si-Funktionalitäten flexibler bzw. linearer als organische Gruppen (z.B. CH_2-Gruppen) sind. So nutzte JURKSCHAT *et al.* Si–O–Si-Funktionalitäten in großen zinnorganischen cyclischen Verbindungen, die als bidentate LEWIS-Säure-Komplexe genutzt werden können.[67,68]

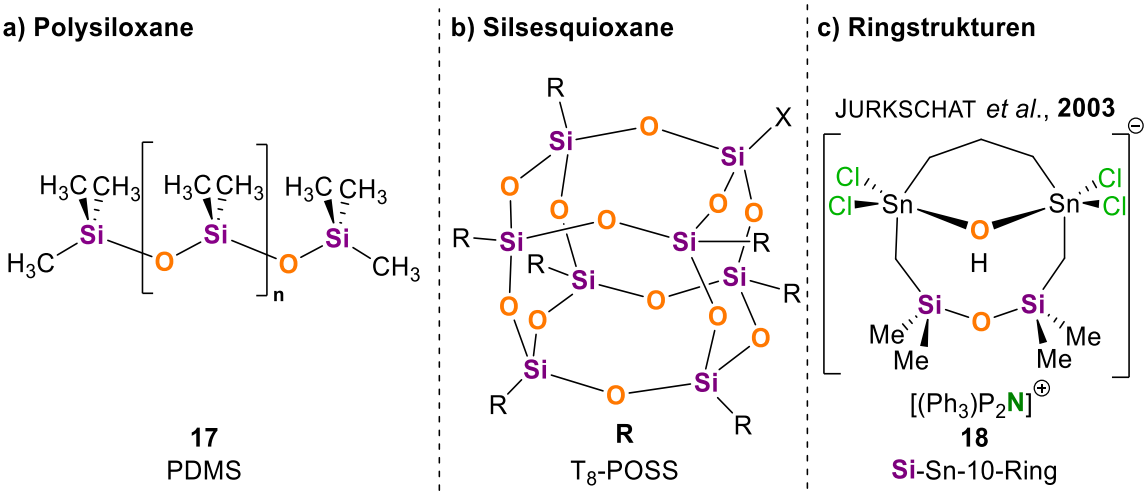


Abbildung 2.1.12 LEWIS-Strukturformeln[20] von ausgewählten Verbindungen mit Si–O-Funktionalität. a): Lineare Struktur von Polysiloxanen am Beispiel des Kunststoffs Polydimethylsiloxan (**17**, kurz: PDMS). Diese werden u.a in Dichtungsmitteln, in der Luft- und Raumfahrttechnik sowie in Schmiermitteln benötigt.[6–8,61,63] b): Struktur des T_8-polyedrischen oligomeren Silsesquioxans **R** (kurz: POSS)**,** X stellt eine nucleofuge Gruppe dar. c): Zinnorganische 10-Ring Struktur **18** nach JURKSCHAT *et al.* mit stabilisierendem Siloxan-Element.[67,68]

Die skizzierten Strukturmotive zeigen einige wenige ausgewählte Beispiele, die die strukturelle Vielfalt von Si–O-Funktionalitäten exemplarisch darlegen sollen. Die bislang vorgestellten Siliciumverbindungen sind bis auf wenige Ausnahmen tetravalente Verbindungen, die der tetraedrischen Struktur des in Kapitel 2.1.1.1 gezeigten Methans ähneln. Allerdings können am Siliciumzentrum auch mehr als vier Substituenten wechselwirken bzw. gebunden werden, sodass Siliciumverbindungen auch hypervalent sein können. Dies soll im folgenden Unterkapitel weiter ausgeführt und auch anhand mehrerer Beispiele von penta- und hexakoordinierten Siliciumstrukturen dargelegt werden.

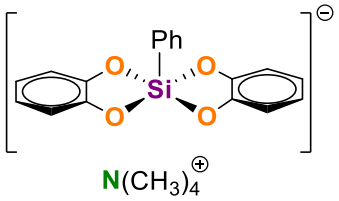
2.1.1.8 Höherkoordinierte Siliciumverbindungen: Penta- und Hexavalenz

Im Vergleich zu Kohlenstoffverbindungen können Siliciumverbindungen höher koordinierte Strukturen mit fünf oder mehr Substituenten bilden. Dies ist auf den Unterschied in der elektronischen Struktur der beiden Tetrelanaloga zurückzuführen. Siliciumatome weisen eine erhöhte Polarisierbarkeit auf, sind deutlich größer als Kohlenstoffatome und sorgen durch aus 3s- und 3p-zusammengesetzen Molekülorbitalen für größere Überlappungsmöglichkeiten mit mehr als vier Substituenten. Einen wesentlichen Aspekt stellt zudem die Stabilisierung von negativen Ladungen dar, die mithilfe des vorgestellten α-Effekts am Siliciumzentrum erklärt werden kann. Zwar existieren wenige Beispiele von fünfbindigen Kohlenstoffverbindungen, doch handelt es sich hierbei um intramolekulare Ring- oder mehrzähnige Ligandenstrukturen, die strukturell gezielt für den Nachweis der entsprechenden pentavalenten Kohlenstoffverbindung designt und synthetisiert wurden.[69]

Am Siliciumzentrum gelingt die Einführung von pentavalenten Strukturen mit einer Vielzahl an Substituenten und bildet in vielen Fällen sogar bei Raumtemperatur isolierbare Verbindungen. Nach VSEPR-Modell sind zwei Geometrien für solche fünfbindige Strukturen möglich: Die thermodynamisch stabilere trigonale Bipyramide oder eine quadratisch-pyramidale Form, die sich in Abhängigkeit der Substituenten sowie der Reaktionsbedingungen jeweils bildet. Wichtige Erkenntnisse konnten TURLEY *et al.* Ende der 1960er Jahre liefern, die eine verzerrte quadratisch-pyramidale Struktur **19** nachweisen konnten.[70] Neben einem axialen Phenylsubstituenten waren zwei bidentate Catechol-Reste über jeweils zwei Si–O-Bindungen an das Siliciumzentrum koordiniert. Darüber hinaus gelang es SCHOMBURG *et al.* im Jahr 1984, unterschiedliche trigonal-bipyramidale Siliciumverbindungen strukturell aufzuklären, was unter anderem auch die Struktur eines anionischen SiF_5^--Anions (**20**) umfasste.[71,72] Eine isovalenzelektronische Spezies $SiCl_5^-$ **21** konnte allerdings bislang nur spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden.[73] In den folgenden Jahren gelang es mehreren Forschungsgruppen, eine Vielzahl von weiteren pentavalenten Spezies zu isolieren, mittels quantenchemischer Berechnungen zu untersuchen sowie ebenfalls strukturell aufzuklären.[74,75] Hierzu wurde meist die Einkristallröntgenstrukturanalyse als Methode angewandt. Eine Übersicht der wichtigsten Strukturen haben LAMMERTSMA *et al.* im Jahr 2009 zusammengefasst.[76]

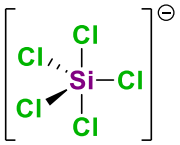
Ausgewählte pentavalente bzw. pentakoordinierte Siliciumverbindungen

TURLEY *et al.*, **1968**



19

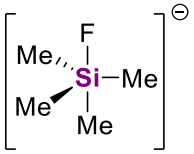
BEATTIE *et al.*, **1969**



postuliert durch spektroskopische Untersuchungen

21

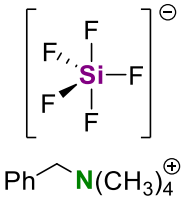
DEPUY *et al.*, **1980**



postuliert

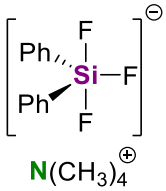
23

SCHOMBURG *et al.*, **1984**



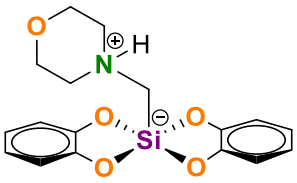
20

SCHOMBURG *et al.*, **1984**



22

TACKE *et al.*, **1999**

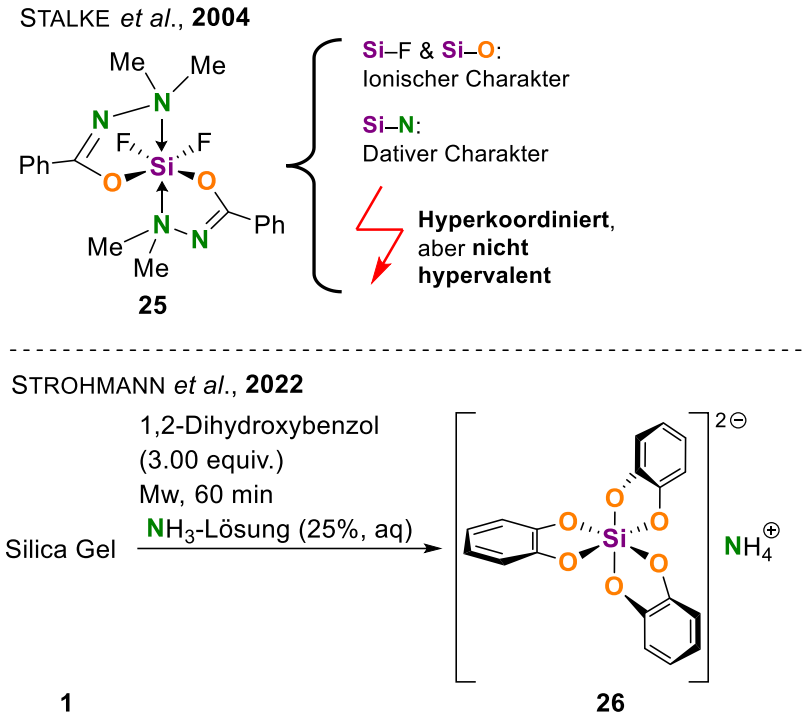


24

Abbildung 2.1.13 Ausgewählte höher koordinierte Siliciumverbindungen nach TURLEY *et al.*,[70] BEATTIE *et al.*,[73] DEPUY *et al.*,[77] SCHOMBURG *et al.*[71] und TACKE *et al.*[74] Bei den vier Strukturen **19**, **20**, **22** und **24** handelt es sich um isolierte sowie strukturell aufgeklärte Verbindungen, wobei **21** und **23** lediglich aufgrund eines gebildeten Produkts samt Reaktionsmechanismus bzw. durch spektroskopische Analysen postuliert wurden. In beiden Fällen sind daher keine entsprechenden Kationen visualisiert.

Auch höher koordinierte Verbindungen, im wesentlichen hexavalente Strukturen, können am Siliciumzentrum ausgebildet werden. Geometrisch weisen sie die Form eines Oktaeders auf, wie bereits mittels VSEPR-Modells vermutet werden konnte.[78] Die erste hexavalente Struktur wurde im Kaliumhexafluorosilicat (K_2SiF_6) untersucht und konnte in Form des SiF_6^{2-}-Anions strukturell aufgeklärt werden.[79] STALKE *et al.* gelang es darüber hinaus im Jahr 2004, eine Si–F,N,O-funktionalisierte Organosilikatstruktur in sehr hoher Qualität zu kristallisieren, um sie danach einer hochaufgelösten Einkristallröntgenstrukturanalyse samt Elektronendichtestudien zu unterziehen. Dabei verglich die Arbeitsgruppe die unterschiedlichen Bindungen zum Siliciumatom und konnte die experimentellen Daten mit DFT-Berechnungen vergleichen. Hieraus konstatierten sie, dass die Si–F- und Si–O-Bindungen sehr ionisch sind und einen geringen kovalenten Anteil aufweisen. Bei der Si–N-Bindung handelt es sich dagegen um eine dative Bindung des freien Elektronenpaars, welche stark in Richtung des Siliciums polarisiert ist. Daher wird die Verbindung **25** als hexakoordiniert, jedoch nicht als hexavalent klassifiziert.[80]

Ein anderes Beispiel aus der eigenen Arbeitsgruppe stellt das Silicat **26** dar, welches aus Silica Gel oder Sand (SiO_2) mithilfe von 1,2-Dihydroxybenzol unter Mikrowellenbestrahlung synthetisiert werden kann. Umfassende Untersuchungen, die die Ausbeute und Selektivität dieser interessanten Reaktion analysieren, fertigte ANDREAS VOß aus dem eigenen Arbeitskreis in seiner Dissertation an.[81] Ähnliche Beispiele, die das gleiche synthetische Vorgehen aufgreifen, sind auch in der Literatur zu finden.[82]



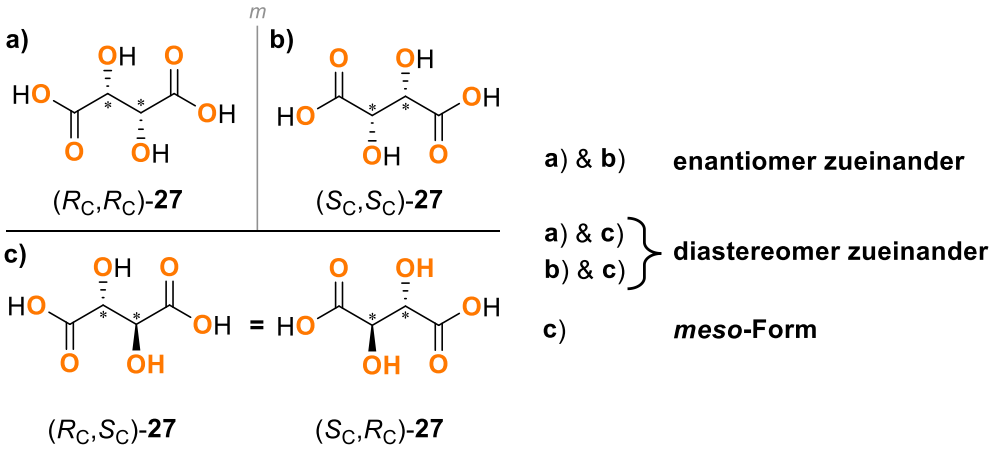
Schema 2.1.3 Beispiele von hexakoordinierten Siliciumverbindungen. Oben: Mittels experimenteller und quantenmechanischer Elektronendichtestudien untersuchte Siliciumverbindung **25** nach STALKE *et al.*, es liegt nach genauer Analyse keine hexavalente Verbindung vor.[80] Unten: Synthese des Silikats **26** nach STROHMANN *et al.* aus SiO_2 (hier Silica Gel).[81]

Die Existenz solcher hyperkoordinierten Siliciumverbindungen stellt eine zentrale Information für mechanistische Erklärungsansätze von Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum und für die Einführung sowie den Erhalt von zentraler Chiralität dar. Im Folgenden sollen zunächst die wichtigsten Informationen über Chiralität dargestellt werden, um anschließend die Einführung von zentraler Chiralität am Siliciumatom sowie die dafür relevanten Reaktionsmechanismen in den Fokus zu nehmen.

2.1.2 Chiralität in der Chemie - Einführung von Si-stereogenen Zentren an tetravalenten Silanen

Chiralität beschreibt in der Chemie die Eigenschaft von Molekülen, die Erzeugung des jeweiligen Spiegelbilds eines Moleküls nicht mithilfe von Drehungen in einer Selbstabbildung des ursprünglichen Moleküls realisieren zu können. Der Begriff Chiralität leitet sich vom griechischen Wort χείρ (*cheir,* griechisch: Hand) ab, da Hände ebenfalls chiral (also spiegelbildlich) zueinander sind und daher durch Drehung nicht ineinander überführt werden können.[83] Die Entdeckung der Chiralität gelang LOUIS PASTEUR 1848, als er erkannte, dass die unterschiedlichen Kristallformen von Natriumammoniumtartrat polarisiertes Licht in unterschiedliche Richtungen drehten.[84] Später stellte sich heraus, dass (+)-Weinsäure [(R_C,R_C)-**27**] bzw. das entsprechende Salz das Licht nach rechts drehte, (–)-Weinsäure [(S_C,S_C)-**27**] hingegen eine linksdrehende Wirkung hatte. Hiermit konnte er erstmalig zentrale Chiralität experimentell beobachten und aufklären.[84]

Im Folgenden sind alle möglichen Stereoisomere der Weinsäure dargestellt, wobei zueinander spiegelbildliche Moleküle auch Enantiomere genannt werden. Anderenfalls handelt es sich um Diastereomere bzw. zueinander diastereomere Strukturen.[85]



Schema 2.1.4 Darstellung aller drei möglichen Stereoisomere von Weinsäure. Die Spiegelebene *m* stellt die Enantiomerenpaare **a)** und **b)** gegenüber. Bei **c**) handelt es sich um die *meso*-Form, deren Spiegelbild das Molekül selbst darstellt.[57,84]

Enantiomere weisen die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften auf und lassen sich lediglich durch ihren Drehwert unterscheiden, den PASTEUR im Jahr 1848 für (S_C,S_C)-**27** und (R_C,R_C)-**27** untersuchte. Sofern die Verbindung stereochemisch rein vorliegt, ist auch eine einkristallröntgenstrukturanalytische Aufklärung der absoluten Konfiguration möglich. Die Nomenklatur der stereogenen Zentren in (*S*) und (*R*) erfolgt für alle zentral chiralen Moleküle nach den CAHN-INGOLD-PRELOG-Regeln (kurz: CIP).[86]

Chiralität ist in der Chemie nicht nur auf Chiralitätszentren (auch stereogene Zentren genannt) beschränkt, sondern kann auch in anderen Formen vorliegen. Neben stereogenen Zentren können auch Achsen, zweidimensionale Ebenen sowie helikale Strukturen chiral sein. Diese weiteren drei Arten von Chiralität klassifizieren sich in axiale, planare und helikale Chiralität.

Ein sehr bekanntes und industriell relevantes Beispiel für axial chirale Verbindungen stellen die bidentaten Liganden (*S*)- und (*R*)-BINOL dar.[87] Im Zuge des 2001 verliehenden Nobelpreises wurden KNOWLES, NOYORI und SHARPLESS für ihre Ergebnisse in der asymmetrischen Katalyse, u.a. aufgrund der Nutzung von BINOL, geehrt.[88] Durch die relative Anordnung der aromatischen Ringe wird die Achse der Kohlenstoffatome 1 und 2 chiral (s. Abbildung 2.1.14). Die Anwendungsbeispiele solcher chiralen Liganden sind vielfältig und wurden auch schon in der Siliciumchemie genutzt.[89]. ROESKY *et al*. nutzte solche molekularen Bausteine im Jahr 2022 dafür, chirale und darüber hinaus stabile Silene zu synthetisieren. Diese können wiederum zur Aktivierung kleinerer Moleküle genutzt werden und können neue chirale Systeme aufbauen, z.B. für Katalysatoren. Planar-chirale Verbindungen können beispielsweise in Paracyclophanen[90] bzw. Ferrocenen[91] beobachtet werden, wobei Helicene[92] oder große biologische Moleküle, wie etwa DNA-Doppelhelix oder Proteine, in helikal chiralen Strukturen vorliegen können. [83]

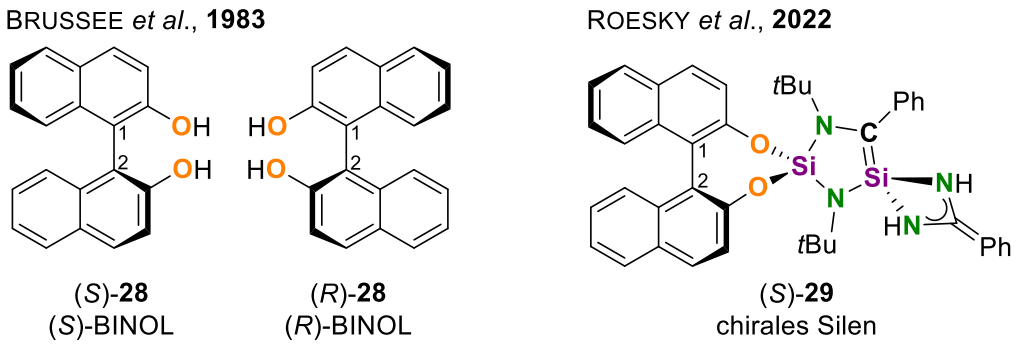


Abbildung 2.1.14 Links: Chemische Struktur der axial chiralen Liganden (*S*)- und (*R*)-BINOL [(*S*)-**28** und (*R*)-**28**]. Die Synthese erfolgte nach BRUSSEE *et al*.[87] Rechts: Chirales Silen nach ROESKY *et al*.[89] Die stereochemische Information von (*S*)-**29** kommt durch das (*S*)-BINOL zustande.

Doch warum spielt die Chiralität in der Chemie eine so wichtige Rolle, obwohl Enantiomere physikalisch nur durch ihren Drehwert voneinander unterschieden werden können? Zum einen können Enantiomere biologisch vom menschlichen Körper differenziert werden. Der tragische Contergan-Skandal in den 1960er Jahren zeigte, dass die Verwendung einer stereochemisch reinen und stabilen Verbindung höchstrelevant ist. Während das (R_C)-Enantiomer des Wirkstoffs Thalidomid die beabsichtigte Wirkung zeigte, so führte das (S_C)-konfigurierte Enantiomer als teratogenes Mittel zu körperlichen Missbildungen bei Kindern, deren Mütter das Medikament in der Schwangerschaft eingenommen hatten.[93] Selbst eine Verwendung des stereochemisch reinen

(R_C)-**30** führte im Körper zu einer kontinuierlichen Racemisierung, also einem 50:50 Gemisch beider Enantiomere. Dies ist bei näherer Betrachtung der Struktur bereits zu erwarten, da sich das stereogene Zentrum in α-Position zu einer Carbonylgruppe eines Imids befindet. Dieses stereogene Zentrum kann wiederum in Form einer Keto-Enol-Tautomerie umgewandelt werden, sodass je nach biologischen Bedingungen ein Racemat entstehen kann (s. Abbildung 2.1.15).[94]

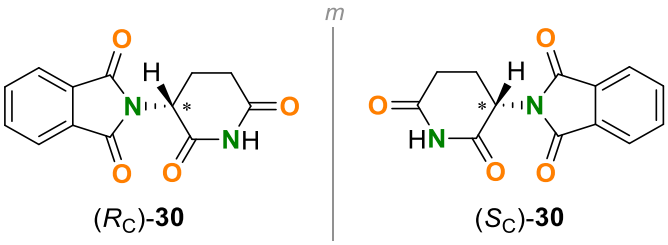
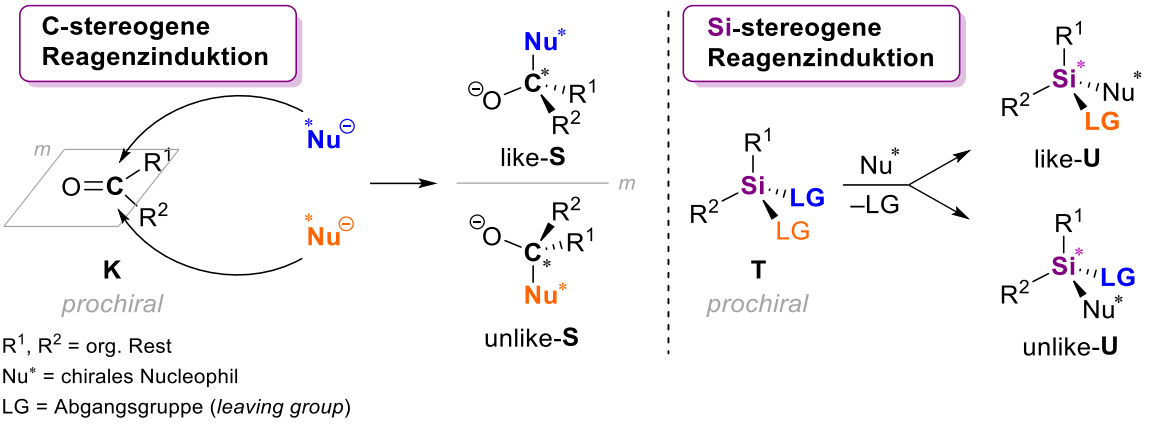


Abbildung 2.1.15 Chemische Struktur des Contergan-Wirkstoffs Thalidomid als (R_C)-konfiguriertes Enantiomer [(R_C)-**30**, links], welches biologisch die beabsichtigte Wirkung zeigte. Das (S_C)-konfigurierte Enantiomer [(S_C)-**30**, rechts] sorgte als teratogene Verbindung für körperliche Missbildungen bei Kindern, deren Mütter das Medikament in der Schwangerschaft eingenommen hatten.[93,94]

Diese Unterscheidung ist nicht nur auf biologische Systeme beschränkt, sondern spielt in der Anreicherung von chiralen Molekülen bzw. chiralen Materialien mit mehreren Chiralitätselementen eine signifikante Rolle. Auch wenn sich die bisherigen Beispiele von zentraler Chiralität allesamt auf Kohlenstoffzentren bezogen, sind die Konzepte und auch Eigenschaften auf tetravalente Siliciumstrukturen sowie auf andere Tetrele übertragbar. Die Anwendungsfelder bei Siliciumverbindungen reichen von der Nutzung optisch aktiver Polymere bis hin zu funktionalisierten Nanomaterialien, die besonders in der Sensorik benötigt und verbaut werden.[1,61]

Die Einführung von zentraler Chiralität an Siliciumverbindungen verläuft im Vergleich zu Kohlenstoffanaloga nicht über Carbonylfunktionalitäten bzw. C–C-Mehrfachbindungen, sondern erfolgt in den meisten Fällen durch den selektiven Austausch eines Substituenten bei einer prochiralen Verbindung. So kommt es in reagenzkontrollierten asymmetrischen Induktionen zum chemoselektiven Austausch einer von zwei Abgangsgruppen, wobei die vorhandene chirale Information am Reagenz eine stereochemische Information auf das Siliciumzentrum überträgt. Folglich können zwei unterschiedliche Stereoisomere aufgebaut werden, deren definierte Bildung vor allem durch den Mechanismus der Reaktion bestimmt wird (s. Schema 2.1.5).[57,83]



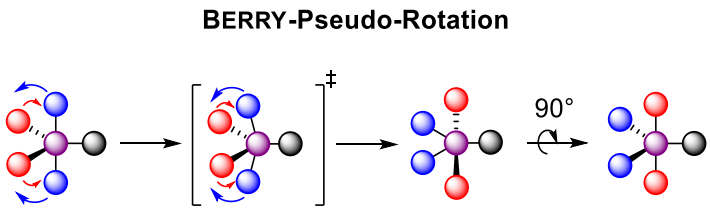
Schema 2.1.5 Einführung von zentraler Chiralität anhand eines Vergleichs von prochiralen Carbonylverbindungen und tetravalenten Organosilanen. Links: Asymmetrische Reagenzinduktion mittels chiralem Nucleophil Nu* an eine Carbonylverbindung **K**; der Angriff kann von oben oder unten erfolgen und führt demnach zu zwei Stereoisomeren. Rechts: Organosilan **T** mit zwei identischen Abgangsgruppen LG, bei der eine Abgangsgruppe mittels chiralem Nucleophil substituiert wird und folglich ein Si-stereogenes Zentrum induziert wird.[11,95]

In Schema 2.1.5 wird ersichtlich, dass für eine hohe stereochemische Anreicherung eines Si-stereogenen Produkts ebenfalls eine hohe Chemoselektivität für die Reagenzinduktion erforderlich ist. Da lediglich eine Abgangsgruppe LG aufgrund des angreifenden Nucleophils reagieren darf, sollten die Reaktionsbedingungen für eine Maximierung der Chemo- und Stereoselektivität angepasst werden.

Neben der reagenzinduzierten Synthese existieren weitere Methoden, Si-stereogene Zentren aufzubauen. Diese werden in Kapitel 2.3.4 anhand der wichtigsten literaturbekannten Beispiele dargelegt.

2.1.2.1 BERRY-Pseudo-Rotation in pentakoordinierten Siliciumverbindungen

In Kapitel 2.1.1 wurde bereits die Fähigkeit zur Bildung von pentavalenten bzw. pentakoordinierten Siliciumverbindungen dargelegt und diskutiert. Diese stabilen Intermediate oder teils sogar isolierbaren Verbindungen können für die Einführung und auch für den Erhalt von Silicium-stereogenen Verbindungen eine entscheidende Rolle einnehmen. Dies wird bei Betrachtung der sogenannten BERRY-Pseudo-Rotation (kurz: BPR) deutlich, welche auf die Untersuchungen von BERRY im Jahr 1960 zurückgeht. Hierbei konnte er anhand von NMR-spektroskopischen Analysen und quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass pentakoordinierte Phosphorhalogenide in trigonal-bipyramidalen Strukturen axiale und äquatoriale Stellungen tauschen. Dieser Austausch geschieht beim PF_5 wesentlich schneller als beim PCl_5, wobei die Chloratome der letztgenannten Verbindung in äquatorialer Position schneller als in axialer Stellung austauschen. Mittels zusätzlicher Berechnungen konnte er diese Pseudo-Rotation aufklären, welche auch nach ihm benannt ist.[96,97]



Schema 2.1.6 Ablauf einer BERRY-Pseudo-Rotation an einer fiktiven pentakoordinierten Verbindung. Die axialen Substituenten (blau) werden im Zuge der Rotation in einem Übergangszustand zu äquatorialen Substituenten (rot). Dabei sind die zuvor äquatorialen Substituenten am Ende der Rotation in axialer Position.[96,97]

Ende der 1990er Jahre erweiterten RAMIREZ *et al*. diese Studien mit zusätzlichen Analysen hinsichtlich der möglichen Isomerisierungspfade, die in einem Pentagonal-Dodekaeder-Modell alle möglichen Übergänge von pentakoordinierten Verbindungen darstellen.[98] Dieses mathematisch ausgearbeitete Modell ist auch als DESARGUES-LEVI-Graph bekannt (s. Abbildung 2.1.16).[2,11] Dabei stellen die entsprechenden Punkte stationäre pentakoordinierte Zustände dar, die jeweils drei mögliche BPR-Pfade eingehen können und in anderen pentakoordinierten Grundzuständen resultieren. Die Linien stellen dabei Übergangszustände der entsprechenden Reaktionskoordinaten dar.

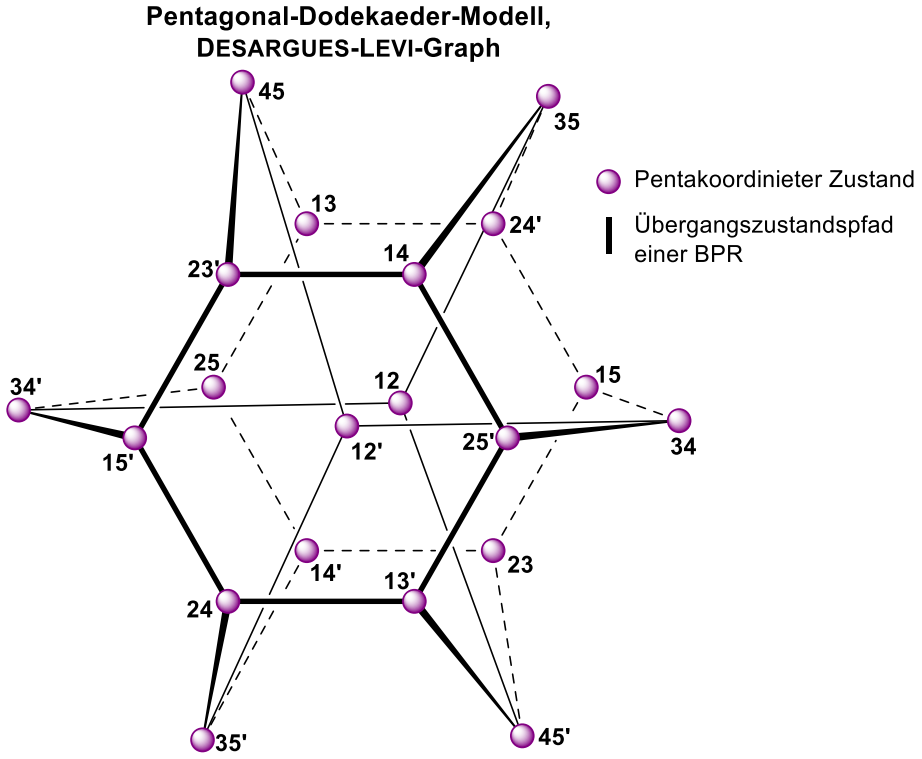


Abbildung 2.1.16 Pentagonal-Dodekaeder-Modell nach dem DESARGUES-LEVI-Graph. Die insgesamt 20 DFT-berechneten Zustände stellen pentakoordinierte Zustände dar, die jeweils drei mögliche BERRY-Pseudo-Rotationen eingehen können und folglich in anderen geometrischen Zuständen resultieren.[98]

Aufgrund solcher BERRY-Pseudo-Rotationen kann die relative Stellung der Substituenten in pentakoordinierten Verbindungen variieren und somit stereochemische Informationen am

Si-stereogenen Zentrum beeinflussen. Bei Durchlaufen einer einmaligen BPR bleibt die Konfiguration am Siliciumzentrum erhalten, während sie bei mehrmaligen Rotationen verloren gehen kann. Dies hat zur Folge, dass es zu einer Racemisierung bzw. Epimerisierung chiraler Verbindungen kommen könnte. Allerdings wurden in der Vergangenheit gezielte Untersuchungen durchgeführt, um eine solche Stereomutation, wie sie etwa die BERRY-Pseudo-Rotation darstellt, effektiv zu verhindern. So gelang es LAMMERTSMA *et al*. zu zeigen, dass die Wahl von bidentaten und sterisch anspruchsvollen Liganden die Aktivierungsenergie der Rotation erhöht und die Reaktion somit kinetisch gehemmt ist. In diesem Zuge konnte die Arbeitsgruppe zahlreiche chirale pentakoordinierte Siliciumverbindungen (z.B. **31** und **32**) synthetisieren und mittels chiraler HPLC und CD-Spektroskopie untersuchen (s. Abbildung 2.1.17).[99,100]

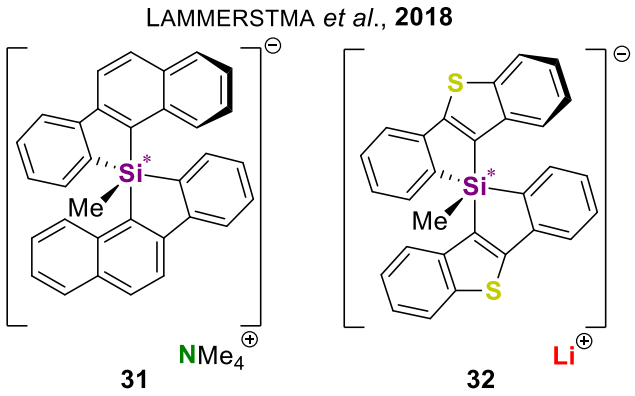


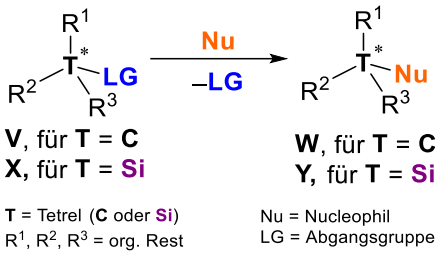
Abbildung 2.1.17 Zwei pentakoordinierte Verbindungen **31** und **32** von LAMMERTSMA *et al*., die synthetisiert und anschließend weiter analysiert wurden. Durch die zwei bidentaten Liganden, die am Siliciumzentrum gebunden sind, konnte experimentell und theoretisch bestätigt werden, dass die energetische Barriere der BPR den höchsten Übergangszustand von anderen Rotationen darstellt. Der fünfte Substituent, in den gezeigten Beispielen jeweils eine Methyl-Gruppe, ist dabei stets in äquatorialer Position am stabilsten.[100]

Die Arbeitsgruppe konnte mithilfe des gezielten Ligandendesigns die Energie des Übergangszustands der BERRY-Pseudo-Rotation effektiv erhöhen und die entsprechenden pentakoordinierten Siliciumverbindungen charakterisieren; die stereochemische Information ist somit stabil, was mittels quantenmechanischer Berechnungen nachgewiesen wurde. Genau solche pentakoordinierten Intermediate und damit auch BPR-Übergangszustände können in unterschiedlichen Substitutionsmechanismen an Siliciumverbindungen gebildet werden.

Der genaue Ablauf sowie der Mechanismus solcher Substitutionsreaktionen für die Transformation tetravalenter Verbindungen wird im folgenden Kapitel näher ausgeführt, mit Substitutionsprozessen an Kohlenstoffzentren verglichen und diskutiert. Für die Transformation am Siliciumzentrum von Si–N,O-funktionalisierten Silanen, der Schlüsselmoleküle der vorliegenden Arbeit, ist das Verständnis der unterschiedlichen Mechanismen ein entscheidender Faktor für die Reaktivitätsvorhersage.

2.1.3 Nucleophile Substitutionen am Siliciumzentrum – Mechanistische Grundlagen

Nucleophile Substitutionen an tetravalenten Silanen stellen die wichtigsten chemischen Reaktionen dar, um Funktionalitäten am Siliciumzentrum selektiv einzuführen bzw. auszutauschen. In den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.2 wurde bereits erläutert, dass Silane nur durch spezielle geometrische und elektronische Anordnungen im Molekül Doppelbindungen (z.B. Si=C, Si=O, Si=Si) ausbilden können. Im Vergleich zu Kohlenstoffanaloga kann die Einführung von Si-stereogenen Zentren durch chemo- und stereoselektive Substitutionen einer Abgangsgruppe ermöglicht werden. Diese Reaktionen können mechanistisch unterschiedlich ablaufen, was wiederum Reaktivitäten und Chemo- sowie Stereoselektivitäten solcher Substitutionen veranschaulichen (s. Schema 2.1.7).[32,83,101,102]

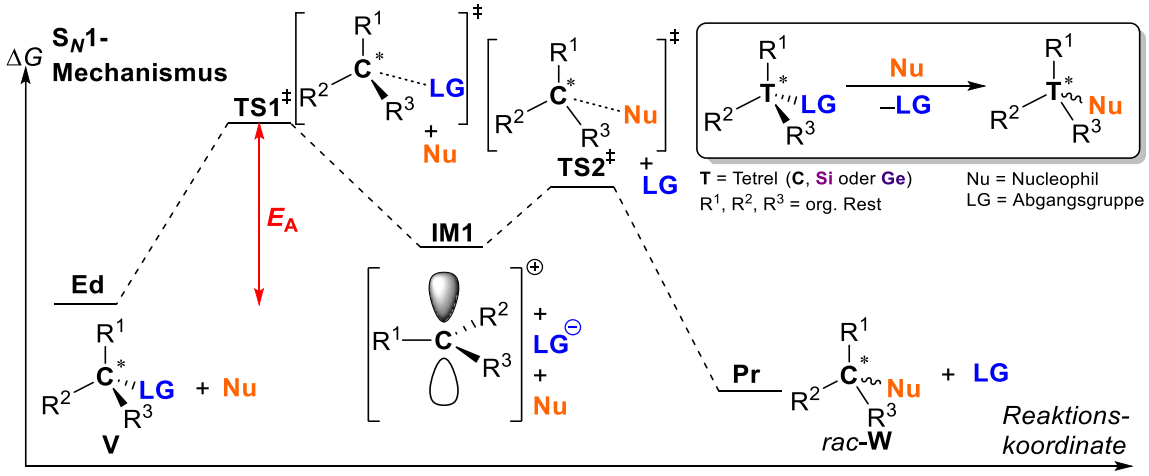


Schema 2.1.7 Vereinfachte Darstellung einer nucleophilen Substitution am tetravalenten Kohlenstoff- oder Siliciumzentrum (T = Tetrel). Das Nucleophil Nu substituiert dabei die Abgangsgruppe LG.[57,95,102]

Im Folgenden werden drei wichtige Reaktionsmechanismen vorgestellt und erläutert, um anschließend deren Relevanz für Substitutionen am Siliciumzentrum darzulegen.

2.1.3.1 Monomolekulare nucleophile Substitution – S_N1-Mechanismus

Bei einer Substitution unter S_N1-Mechanismus handelt es sich um eine monomolekulare Reaktion erster Ordnung. Der Mechanismus verläuft dabei über ein Intermediat, z.B. ein Carbo- bzw. Silylkation, welches durch das Ablösen der Abgangsgruppe im ersten Übergangszustand - dies ist gleichzeitig auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt - gebildet wird. Die energetische Barriere des ersten Übergangszustands **TS1** ist im Vergleich zum zweiten Übergangszustand **TS2**, in dem das Nucleophil am entsprechenden Kation angreift, betraglich größer (s. Schema 2.1.8).[2,57]



Schema 2.1.8 Vereinfachte Darstellung des Ablaufs einer monomolekularen S_N1-Reaktion am Kohlenstoffzentrum. Der erste Übergangszustand **TS1**, in dem sich die Abgangsgruppe LG vom Substrat löst, stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit der Aktivierungsenergie E_A dar. Das Kation fällt als zum Teil isolierbares Intermediat an und bildet nach dem zweiten Übergangszustand **TS2** das racemische Produkt.[32,57,95]

Die stereochemische Analyse von S_N1-Mechanismen zeigt, dass ein Racemat entsteht. Dies ist auf den Angriff des Nucleophils Nu zurückzuführen, da das planare Kation von beiden Seiten angegriffen werden kann und somit keine stereochemische Differenzierung erfolgt. Da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt lediglich das Ablösen der Abgangsgruppe LG von Relevanz ist, hat die Konzentration des Nucleophils Nu keine Auswirkung auf die Kinetik.[i] Daher handelt es sich hierbei um eine Reaktion erster Ordnung, bei der lediglich die Konzentration des Substrats **V** die Geschwindigkeit bestimmt. Das grundlegende Geschwindigkeitsgesetz kann wie folgt beschrieben werden:[103]

$$v = k \cdot c_{\text{Substrat}} \qquad (1)$$

Bei der Verwendung von Silanen ist die Bildung von *in situ* erzeugten Silylkationen unüblich, sodass dieser Substitutionsmechanismus bei den meisten Reaktionen keine wichtige Rolle spielt. Aufgrund der erhöhten Reaktivität, die mit einer sehr geringen Stabilität einhergeht, wurden die Synthese und die Eigenschaften solcher Silylkationen von unterschiedlichen Arbeitsgruppen untersucht. Wichtige Erkenntnisse über die Existenz von Silylkationen konnten CORRIU *et al.* bereits in den 1970er Jahren schließen.[104] Darüber hinaus gelang es unter anderem LAMBERT *et al.*[105] und OESTREICH *et al.*[106–108], solche Silylkationen zu synthetisieren, zu isolieren sowie zu charakterisieren, um die Reaktivität für Anwendungen, wie etwa in der Katalyse, zu studieren.[1] Hierfür wurde stets auf schwach koordinierende Anionen zurückgegriffen, um die Silylkationen zu stabilisieren und sie anschließend in katalytischen Prozessen einzusetzen (s. Abbildung 2.1.18).

[i] Bei nahezu allen Reaktionen, die über die Bildung eines Carbokations verlaufen, stellt der erste Übergangszustand den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

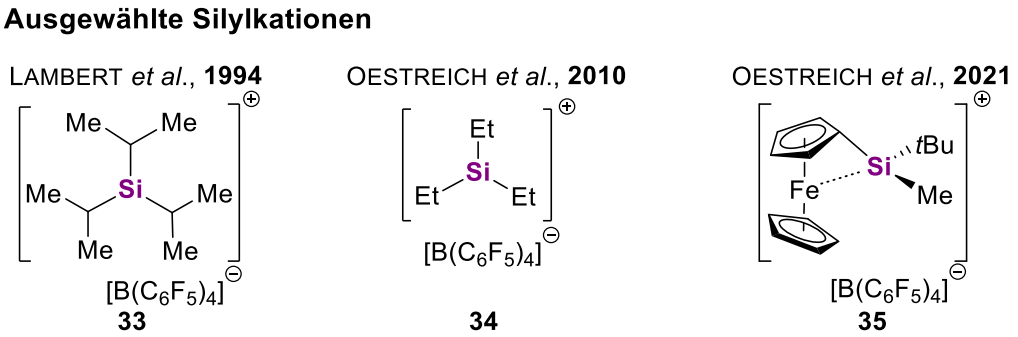
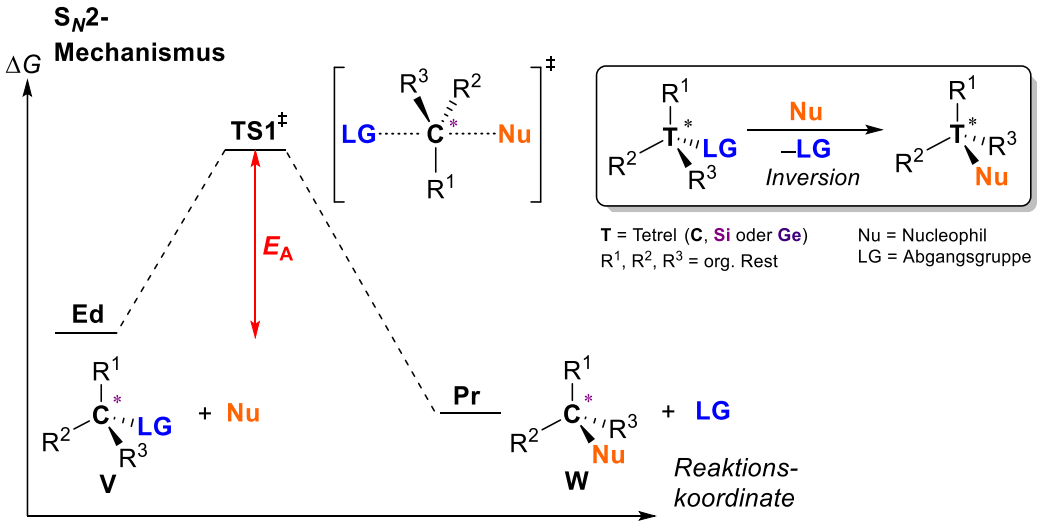


Abbildung 2.1.18 Struktur von synthetisierten Silylkationen nach LAMBERT *et al.* und OESTREICH *et al.*.[105,106,108]

Diese skizzierten Silylkationen sind ohne schwach koordinierende Anionen und ohne Anpassung der Reaktionsbedingungen nicht stabil, sodass prinzipiell keine S_N1-Mechanismen bei Transformationsprozessen am Siliciumzentrum von Relevanz sind.

2.1.3.2 Bimolekulare nucleophile Substitution – S_N2-Mechanismus

Neben Substitutionen unter S_N1-Mechanismen können solche auch in einem bimolekularen S_N2-Mechanismus reagieren. Dabei kommt es zu einer Annährung bzw. einem Stoßprozess beider beteiligter Teilchen, also dem Substrat und dem Nucleophil, in einem einzigen Übergangszustand. In diesem löst sich die Abgangsgruppe LG vom Kohlenstoff- bzw. Siliciumzentrum ab, während gleichzeitig das Nucleophil Nu rückseitig angreift. Ohne die Bildung eines Intermediats erfolgt anschließend die sofortige Produktbildung unter Inversion der Konfiguration, die aus dem Rückseitenangriff resultiert. Es handelt sich um einen konzertierten Mechanismus (s. Schema 2.1.9).



Schema 2.1.9 Vereinfachte Darstellung des Ablaufs einer bimolekularen S_N2-Reaktion am Kohlenstoffzentrum. Im Übergangszustand **TS1** löst sich die Abgangsgruppe LG vom Substrat, während das Nucleophil von der gegenüberliegenden Seite angreift und folglich **W** unter Inversion der Konfiguration entsteht.[32,57,95]

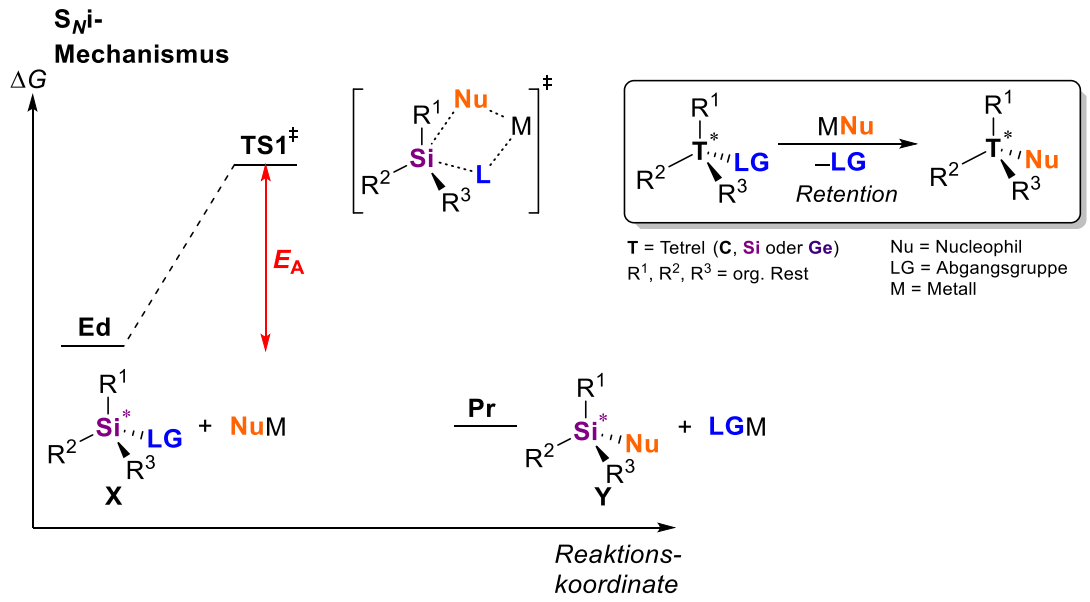
Der Mechanismus der Reaktion verläuft stereospezifisch: Aus einem definierten Stereoisomer wird lediglich ein anderes Stereoisomer unter Inversion der Konfiguration gebildet. Bei kinetischer Analyse fällt auf, dass es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt, da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt **TS1** sowohl das Substrat **V** als auch das Nucleophil Nu beteiligt sind. Hieraus ergibt sich folgendes Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz:[103]

$$v = k \cdot c_{\text{Substrat}} \cdot c_{\text{Nucleophil}} \tag{2}$$

Die Reaktion beider Moleküle hat somit einen direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Mechanismus spielt in der Siliciumchemie eine tragende Rolle, da besonders bei metallfreien Bedingungen S_N2-artige Mechanismen am Siliciumzentrum stattfinden. Sofern die absoluten Konfigurationen des Edukts und Produkts aufgeklärt werden können, ist aufgrund des stereochemisch definierten Verlaufs eine Aussage über den Reaktionsmechanismus möglich. Es werden die Prinzipien der Stereochemie genutzt, um Informationen über Reaktionsabläufe und Reaktivitäten zu erlangen und diese besser zu verstehen. So werden Si–Cl-Funktionalitäten nach Studien von SOMMER *et al.* in Alkoholysen unter Inversion der Konfiguration des Si-stereogenen Zentrums durch OR-Gruppen substituiert, sodass ein S_N2-artiger Mechanismus angenommen wird.[109] Konkrete Beispiele für solche Transformationsprozesse am Siliciumzentrum werden mithilfe der wichtigsten literaturbekannten Synthesen in Kapitel 2.3 vorgestellt und näher erläutert.

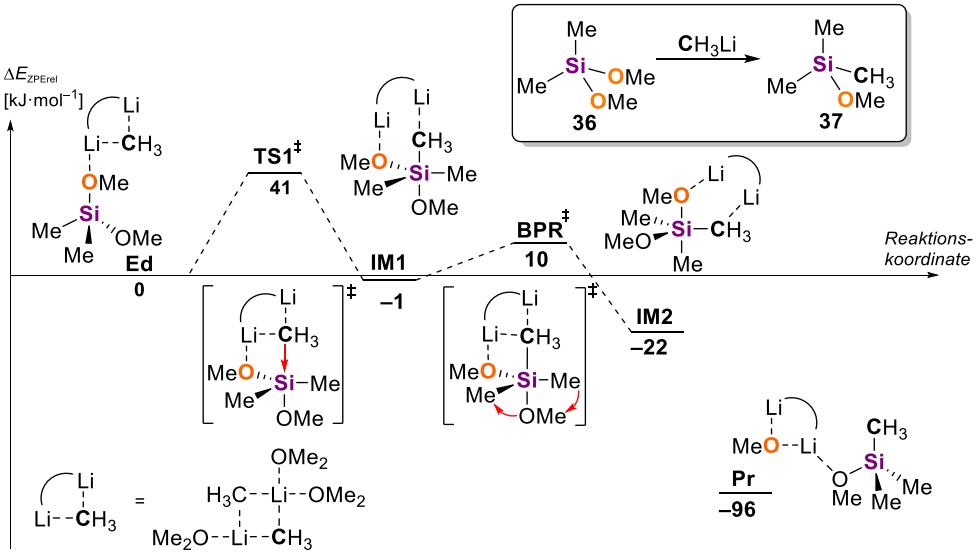
2.1.3.3 Intramolekulare bimolekulare nucleophile Substitution – S_Ni-Mechanismus

Zuletzt soll die intramolekulare nucleophile Substitution unter S_Ni-Mechanismus betrachtet werden. Hierbei kommt es zwischen dem Substrat **X** und dem angreifenden Molekül zu einer Vorkoordination, bei der die Abgangsgruppe LG mit einer funktionellen Gruppe des Nucleophils, wie etwa einem Metall, wechselwirkt. Im Zuge dessen erfolgt die Substitution des Nucleophils von der gleichen Seite, von der sich die Abgangsgruppe LG löst. Daher verlaufen diese Substitutionsreaktionen unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum (s. Schema 2.1.10).



Schema 2.1.10 Vereinfachte Darstellung des Ablaufs einer bimolekularen S_Ni-Reaktion am Siliciumzentrum. Im Übergangszustand **TS1** greift das Nucleophil von der gleichen Seite der Abgangsgruppe LG an, da es zu einer Vorkoordination am Metall M kommt. Es handelt sich um einen stereospezifischen Mechanismus unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum, der durch die Vorkoordination am Metall resultiert.[11,57,102] Die Reaktionskoordinate kann zwischen **TS1** und **Pr** weitere stationäre Zustände, z.B. Intermediate, durchlaufen.

In Analogie zum S_N2-Mechanismus findet ein konzertierter Mechanismus statt, der wiederum in der Produktbildung von **Y** resultieren kann und mechanistisch unter Retention der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum erfolgt. Allerdings kann es unter bestimmten Reaktionsbedingungen nach dem erfolgtem nucleophilen Angriff zur Bildung eines stabilisierten pentakoordinierten Intermediats kommen, welches zusätzlich eine BERRY-Pseudo-Rotation durchläuft. Aus dem eigenen Arbeitskreis hatte EVA BARTH die stationären Zustände einer Lithiumorganyl-initiierten Substitution an Dimethoxysilanen [$R_2Si–(OMe)_2$] mithilfe von DFT-Berechnungen untersucht und den zugehörigen Reaktionsmechanismus postuliert. Hierbei konnte sie zusätzlich zum geschwindigkeitsbestimmenden nucleophilen Angriff des Lithiumorganyls **TS1** einen weiteren Übergangszustand finden: die BERRY-Pseudo-Rotation (s. Schema 2.1.11). Dieser Zustand liegt allerdings energetisch unter dem nucleophilen Angriff, sodass kein Verlust der stereochemischen Information am Siliciumzentrum erfolgen sollte. Mithilfe von stereospezifischen Substitutionsreaktionen unterschiedlicher Lithiumorganyle an Dimethoxysilanen konnte sie diese Hypothese experimentell bestätigen, obwohl bislang keine explizite experimentelle Untersuchung des Mechanismus für solche Transformationen erfolgte.[110,111]



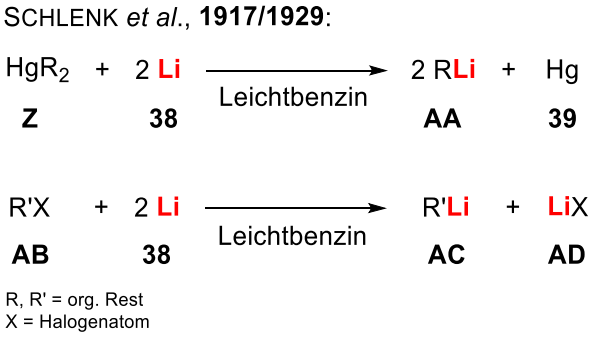
Schema 2.1.11 Reaktionsprofil sowie Struktur der DFT-berechneten Zustände der nucleophilen Substitution mittels Methyllithium an Dimethoxydimethylsilan **36** nach STROHMANN *et al.*[110] Bei den DFT-Berechnungen wurde ein dimeres Methyllithium-Aggregat angenommen, in dem die beiden Lithiumatome mit insgesamt drei Dimethylethern bzw. der Methoxygruppe des angreifenden Silans abgesättigt sind. Quantenchemisches Niveau: M062X / 6-31+G(d) unter Berücksichtigung einer polaren Solvatationssphäre von Dimethylether als polarisierbares Kontinuumsmodell (kurz: pcm).

Wie bereits im oberen Schema angedeutet, liegt das Lithiumorganyl als aggregiertes Dimer vor, wobei es jeweils von zwei Liganden koordiniert wird. Diese für den Mechanismus entscheidende Information setzt voraus, dass die Strukturen von Lithiumorganylen in Lösung bekannt sind. Die allgemeine Aggregation von Lithiumnucleophilen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln spielen bei allen chemischen Transformationen eine bzw. die entscheidende Rolle, da sie signifikant die Kinetik und die damit verbundene Reaktivität beeinflussen und auch erklären können. Dieser Thematik wird sich im folgenden Kapitel gewidmet.

Fazit: *Siliciumverbindungen können im Vergleich zu Kohlenstoffanaloga elektronisch nicht mithilfe der VB-Theorie beschrieben bzw. analysiert werden. Sie bilden keine klassischen π-Bindungen aus und können darüber hinaus pentakoordinierte Spezies bilden, die isoliert werden können. Solche Verbindungen gehen je nach Substituenten BERRY-Pseudo-Rotationen ein, die besonders in intramolekularen Substitutionsreaktionen mit pentakoordinierten Zuständen von hoher Relevanz sind. Si-stereogene Verbindungen helfen durch ihre stereochemische Information, Reaktionsmechanismen besser zu verstehen und hieraus Reaktivitäten zu erklären.*

2.2 Aggregation von Lithiumverbindungen in polaren Lösungsmitteln

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Konzepte sowie literaturbekannte Beispiele für die Aggregation von Lithiumorganylen sowie anderen Lithiumnucleophilen, z.B. Lithiumamiden in Lösung, vorgestellt. Diese für die Synthese höchstrelevanten Reagenzien öffneten den Weg für zahlreiche neue chemische Reaktionen, die die Herstellung neuer Moleküle ermöglichten und damit auch entscheidende Beiträge für die chemische Industrie liefern konnten.[1,61,112] Einige wichtige Beispiele werden in Kapitel 2.2.3 vorgestellt. FRANKLAND gelang es im Jahr 1852, die erste Organometallverbindung zu synthetisieren. Hierbei konnte er Diethylzink aus elementarem Zink und Ethyliodid erfolgreich herstellen.[113] Nobelpreisträger GRIGNARD erweiterte diese Studien 1900, indem er die ersten Magnesiumorganyle, die nach ihm benannten GRIGNARD-Verbindungen, synthetisierte.[114] Im Laufe des 20. Jahrhunderts folgten SCHLENK *et al*. mit entscheidenden Anschlussuntersuchungen, indem sie die Synthese von Magnesiumorganylen weiter studierten und auch den Zugang von Lithiumorganylen realisieren konnten.[115,116] Die erste Darstellungsmethode wurde durch die Reaktion von Quecksilberorganylen mit elementarem Lithium in einer Metall-Metathese ermöglicht, später folgte ein homometallischer Zugang über Halogenalkane (s. Schema 2.2.1).

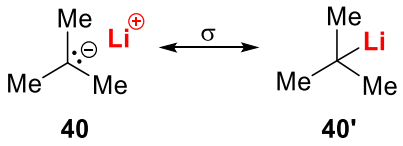


Schema 2.2.1 Synthese von Lithiumorganylen nach SCHLENK *et al*. aus den Jahren 1917 und 1929 durch zwei unterschiedliche Darstellungsmethoden. Oben: Quecksilberalkyle (**Z**) dienen als Edukte für eine Metall-Metathese, die stöchiometrische Mengen an Lithiumorganyl (**AA**) aus elementarem Lithium (**38**) erzeugen. Unten: Halogen-Lithium-Austausch zur Bildung einer Organolithiumverbindung (**AC**).[115,116]

Neben den in Schema 2.2.1 dargestellten Reaktionen machte sich auch ARTHUR BIRCH die Rolle von elementarem Lithium zunutze, in dem er im Jahr 1944 die nach ihm benannte BIRCH-Reduktion entwickelte und ebenfalls auf Lithium als Reduktionsmittel zurückgriff. Dadurch schuf er eine neue Synthesemethode, um Aromaten mittels Alkalimetallen zu dearomatisieren.[117]

Unter Einbeziehung der in Kapitel 2.1 diskutierten Atomeigenschaften und Konzepte unterschiedlicher Bindungsmodelle lässt sich für Lithiumorganyle (C–Li) konstatieren, dass aufgrund einer hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Lithium $\Delta X(\text{C–Li})_{\text{PAULING}} = 1.53$[1] eine stark ionisch ausgeprägte Bindung zwischen den beiden Atomen

vorliegt. Diese ist im Unterschied zu kovalenten Bindungen weniger stark gerichtet und kann daher mithilfe von elektrostatischen Bindungstheorien beschrieben werden.[11] Im Folgenden ist die Struktur von *tert*-Butyllithium (**40**) in monomerer Form als LEWIS-Formel[20] dargestellt, wobei unterschiedliche σ-Resonanzen ausgebildet werden können (s. Schema 2.2.2).



Schema 2.2.2 Darstellung der beiden σ-Resonanzen von *tert*-Butyllithium als LEWIS-Strukturformel.[20] Links: Ionische Resonanz mit carbanionischem Kohlenstoffzentrum: Rechts: Kovalente Form mit C–Li-Bindung.

Solche reaktiven Lithiumverbindungen liegen dabei in Abhängigkeit des Lösungsmittels bzw. zusätzlicher Liganden in unterschiedlichen Aggregaten vor, was direkte Folgen auf die Reaktivität der Verbindungen hat, z.B. die untersuchten Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum nach STROHMANN *et al.*[110] Dieses Struktur-Reaktivitäts-Prinzip wird im Folgenden weiter ausgeführt.[118]

2.2.1 Grundlagen der Aggregation von Lithiumorganylen

Die in Schema 2.2.2 dargestellten Lithiumverbindungen suggerieren, dass die Struktur solcher reaktiven Moleküle in monomerer Form vorliegt. Dies ist allerdings nur ausnahmsweise der Fall, da die Struktur von Lithiumverbindungen in unpolaren Lösungsmitteln höher aggregiert bzw. polymer ist und die Verbindungen dadurch oftmals in Lösung ausfallen.[119,120] Im Jahr 1962 konnten WEST *et al.* wichtige strukturelle Erkenntnisse von *tert*-Butyllithium in unpolaren Lösungsmitteln mittels Kryoskopie aufklären und beweisen, dass es sich um ein tetrameres Aggregat in Lösung handelt.[121] Diese Analyse stützten STALKE *et al.* etwa 30 Jahre später mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse, da sie die reaktive Verbindung zunächst kristallisieren und anschließend strukturell aufklären konnten.[122]

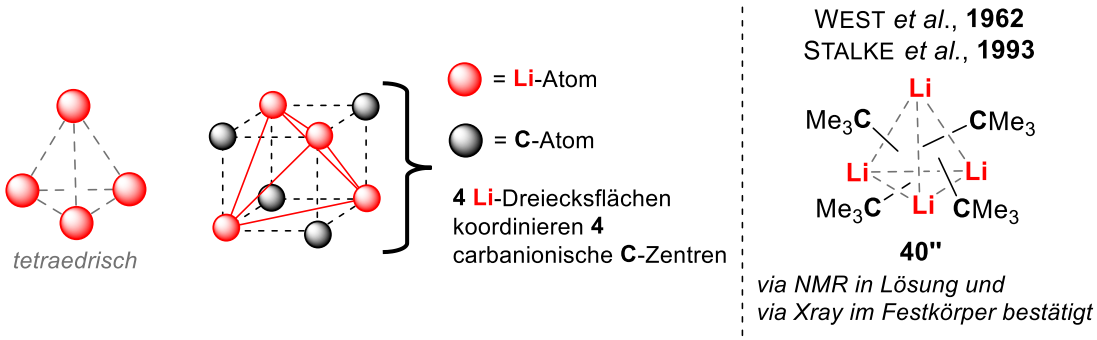


Abbildung 2.2.1 Vereinfachte Darstellung von tetrameren Lithiumorganylen. Links: Tetraedrische Li_4-Struktureinheit, die in Koordinationspolymeren würfelförmig aufgebaut ist und strukturell mit der Nah- und Fernordnung der LiCl-Struktur zu vergleichen ist. Rechts: Molekulare tetramere Aggregation des *tert*-Butyllithium (**40''**) in Lösung nach WEST *et al.*[121] und im Festkörper nach STALKE *et al.*[122]

Neben den unterschiedlichen diffraktometrischen Methoden, wie z.B. der Röntgen- und Neutronenbeugung oder der Pulverdiffraktometrie, wurden NMR-spektroskopische-Strukturaufklärungsanalysen angefertigt, um die Aggregatsformen unterschiedlicher Lithiumorganyle in unpolaren Lösungsmitteln zu entschlüsseln. Die Strukturuntersuchungen in Lösungen wurden mithilfe von DOSY-Experimenten und zweidimensionalen Analysen (^{13}C-^{6}Li-2D-Spektren) realisiert.[123]

In Tabelle 2.2.1 sind die Aggregatsformen von ausgewählten Lithiumorganylen in Lösung und im Festkörper in Abhängigkeit des Alkylrests am Lithiumatom gelistet. Hierbei ist festzustellen, dass besonders häufig tetramere und hexamere Aggregationsgrößen vorliegen. Neben dem jeweiligen Alkylrest bestätigen die Studien, dass die Temperatur *T* und die Konzentration *c* ebenfalls entscheidende Faktoren für die Bildung der Aggregationsform darstellen.[124,125]

Tabelle 2.2.1 Übersicht von unterschiedlichen Aggregationsgrößen in Lösung und im Festkörper. Die mit ^{KP}-gekennzeichneten Aggregate stellen Koordinationspolymere dar, deren Fernordnung in fester Phase bestätigt werden konnten. Verbindungen: Methyllithium, *tert*-Butyllithium, *n*-Butyllithium, Phenyllithium, Methyl(trimethylsilyl)lithium.

Rest R am Li-Atom	Aggregation in Lösung	Aggregation im Festkörper
Methyl (Me)	Nicht löslich[112]	Tetramer[126], KP
tert-Butyl (*t*Bu)	Tetramer[122]	Tetramer[121,127]
n-Butyl (*n*Bu)	Hexamer[122]	Hexamer/Oktamer/Nonamer [124], i
Phenyl (Ph)	Nicht löslich[112]	Dimer[128], KP
Methyl(trimethylsilyl) [MeTMS]	Hexamer[129]	Hexamer[130]

[i] Bei unterschiedlichen Aggregationsformen stellt sich ein Gleichgewicht in Kohlenwasserstofflösungen ein.

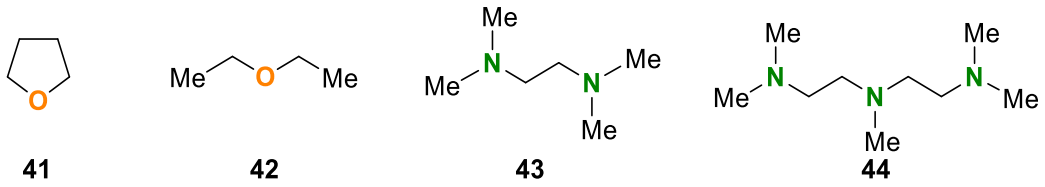
In Abhängigkeit des organischen Restes am carbanionischen Kohlenstoffzentrum sind also unterschiedliche Aggregatsformen möglich, wobei vor allem tetramere (Li_4-Tetraeder) oder hexamere (Li_6-Oktaeder) Strukturen analysiert wurden. Schlecht lösliche Lithiumverbindungen, deren Strukturvalidierung überwiegend mithilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgte, liegen meist in sehr hohen Aggregationsgraden bzw. sogar in makromolekularen polymeren Formen vor.

Die bislang dargestellten Strukturmotive wurden allesamt in unpolaren Lösungsmitteln untersucht bzw. kristallisiert und anschließend im Festkörper analysiert. Allerdings können polare Lösungsmittel sowie andere Additive als LEWIS-Basen eine Deaggregation bzw. Strukturbeeinflussung herbeiführen.[129,131] Vor allem etherische Moleküle sind dabei besonders relevant, da sie häufig als Lösungsmittel in unterschiedlichen Synthesen in großem Überschuss eingesetzt werden. Solche Aggregationsänderungen von Lithiumorganylen sowie anderen

Lithiumnucleophilen, insbesondere Lithiumamiden (N–Li), werden im nächsten Unterkapitel präsentiert und mit den für die Arbeit wichtigsten elektronischen und sterischen Effekten anhand mehrerer Beispiele veranschaulicht.

2.2.2 Einfluss der Aggregation auf Reaktivitäten und gezielte Beeinflussung der Aggregation von Lithiumnucleophilen in Lösung

Um die Struktur und die damit verbundene Reaktivität von Lithiumorganylen in Lösung zu beeinflussen, sind verschiedene Methoden und Effekte bekannt, die in diesem Unterkapitel weiter ausgeführt und diskutiert werden. Grundlegend kommen dabei LEWIS-Basen, also Elektronenpaardonatoren, zum Einsatz, die wie die carbanionischen Kohlenstoffzentren der Lithiumorganyle an die entsprechenden Lithiumatome koordinieren können. Besonders etherische Lösungsmittelmoleküle, wie etwa Tetrahydrofuran (kurz: THF) oder Diethylether, deren Sauerstoffatome an Lithiumzentren koordinieren können, spielen eine ausschlaggebende Rolle. Dazu zählen allerdings auch Amine, deren Stickstoffatome die Lithiumatome koordinieren und somit die gesamte Verbindung stabilisieren können. Auch bi- oder sogar tridentate Liganden mit O- oder N-Funktionalität kommen hierbei je nach Anwendung zum Einsatz (s. Abbildung 2.2.2).



41 **42** **43** **44**

Abbildung 2.2.2 LEWIS-Strukturformel[20] von Tetrahydrofuran (**41**), Diethylether (**42**), *N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylethan-1,2-diamin (kurz: TMEDA, **43**) und *N*,*N*,*N*',*N*'',*N*''-Pentamethyldiethylentriamin (kurz: PMDTA, **44**).

Hierzu wird erneut das Beispiel des *tert*-Butyllithiums aufgegriffen, welches in unpolaren Kohlenwasserstoffen als Tetramer vorliegt.[122] Dieses zeigt sowohl in THF als auch in Diethylether eine dimere Struktur, wie in Studien von STALKE *et al.* und in Studien des eigenen Arbeitskreises von JOHANNES KLEINHEIDER untersucht, gezeigt werden konnte.[122,132] Die Lithiumatome der dimeren Festkörperstruktur in Diethylether wurden jeweils mit einem Sauerstoffatom des entsprechenden Lösungsmittels koordiniert, sodass sie eine annähernd trigonal-planare Struktur aufwiesen. Parallele Studien in Lösung haben gezeigt, dass *tert*-Butyllithium in Diethylether ebenfalls in dimerer Form vorliegt[133], wobei es in THF mittels NMR-spektroskopischen Methoden als monomere Form von BAUER *et al.* nachgewiesen werden konnte (s. Abbildung 2.2.3).[134] Dies gelang insbesondere durch die Messung von zweidimensionalen ^{13}C-^{6}Li-NMR-Spektren.[135]

Ergänzend hierzu ist zu erwähnen, dass REBECCA SCHEEL aus dem eigenen Arbeitskreis bei der Deprotonierung des *N*-Methylpiperidins in Toluol mittels Mikrowellenbestrahlung aus dem in THF gelösten Rückstand der Reaktion erstmals eine monomere Festkörperstruktur des *tert*-Butyllithiums erhalten konnte, wie sie BAUER *et al.* in NMR-Untersuchungen in Lösung prognostiziert hatten.[134,136] Diese monomere Aggregation konnte JOHANNES KLEINHEIDER, ebenfalls aus der eigenen Arbeitsgruppe, mit einer definierten Menge von drei Äquivalenten THF im Lösungsmittel *n*-Pentan erweitern und auch erfolgreich reproduzieren (s. Abbildung 2.2.3).

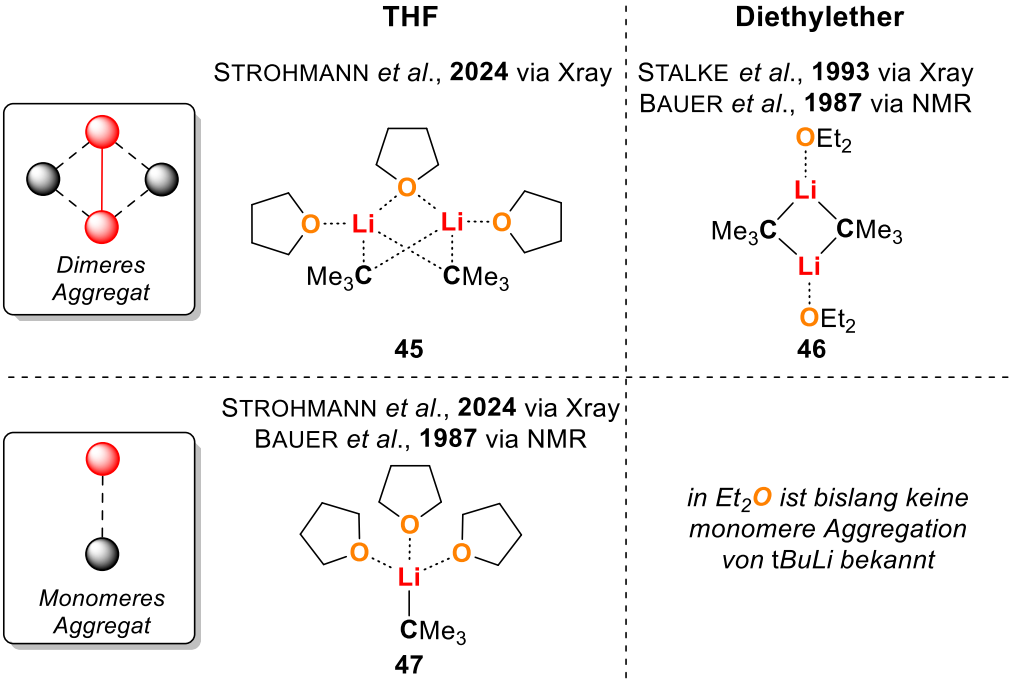


Abbildung 2.2.3 Unterschiedliche Aggregate von *tert*-Butyllithium in etherischen Lösungsmitteln. Oben: Dimere Aggregate **45** und **46** in THF im Festkörper und in Diethylether nach STROHMANN *et al.*[132] die sowohl in Lösung als auch im Festkörper von STALKE *et al.*[122] und BAUER *et al.*[134] nachgewiesen werden konnten. Unten: Monomeres *tert*-Butyllithium mit drei THF-Molekülen **47**, welches in Lösung und auch im Festkörper vorliegt.[132,136]

Die in Abbildung 2.2.3 dargestellten Strukturen des *tert*-Butyllithiums zeigen, dass LEWIS-Basen die Struktur im Festkörper und in Lösung deaggregieren können. Dies gilt auch für weitere Organolithiumverbindungen, wie etwa Methyllithium oder *n*-Butyllithium, was unterschiedliche Arbeitsgruppen in der Vergangenheit beweisen konnten.[119,123,137]

Bereits in den strukturellen Untersuchungen fiel auf, dass sich aufgrund der veränderten Aggregatstruktur die Reaktivität des Lithiumalkyls veränderte. Hierbei führten deaggregierte Strukturen, die durch die Zugabe von LEWIS-Basen entstanden, meist zu einer erhöhten Reaktivität der Verbindungen.[138] Diese Korrelation zwischen Lithiumaggregatstruktur und damit verbundener Reaktivität wurde bereits im Jahr 1986 von BEAK *et al.* untersucht und ist als *complex induced proximity effect* (kurz: CIP-Effekt) bekannt. Dieser sterisch-elektronische Effekt beschreibt, dass

eine erfolgreiche chemische Reaktion mit einer Organolithiumverbindung und einem Elektrophil nur durch die Ausbildung einer Prälithiierungsspezies erfolgen kann[139]. Sofern es sich bei der Bildung dieses strukturell wichtigen Intermediats um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt, werden hierbei Chemo-, Regio- und auch Stereoselektivitäten gesteuert.[140] Nach dieser Hypothese ist auch das Verständnis bzw. die Erkenntnis der Lithiumnucleophil-Struktur bei den eingestellten Reaktionsbedingungen von sehr hoher Relevanz. Ebenfalls kann der CIP-Effekt durch die zwingend notwendige Vorkoordination des angegriffenen Elektrophils an einem Lithiumatom die Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von deaggregierten Lithiumalkylen insoweit erklären, als dass kleinere Aggregate meist eine bessere Zugänglichkeit zu einer freien Koordinationsstelle aufweisen. Allerdings ist dies nicht immer der Fall, wie beispielweise LENA KNAUER aus der eigenen Arbeitsgruppe anhand mehrerer Festkörperstrukturen beispielhaft am Trimethylsilylmethyllithium zeigen konnte. So weist das durch (*R*,*R*)-TMCDA erzeugte Monomer (R_C,R_C)-**48** eine niedrigere Reaktivität auf als das analoge Dimer mit Chinuclidin, dessen Struktur jeweils mit zwei (**49**) und drei (**50**) koordinierenden Chinuclidin-Molekülen aufgeklärt werden konnte. Die Reaktivitätsminderung des Monomers gegenüber dem Dimer ist auf die sterische Abschirmung der Methylgruppen am Siliciumzentrum und Stickstoffzentrum zurückzuführen, was mithilfe einer CONNOLLY-Oberfläche[141] quantifiziert wurde.[142,143]

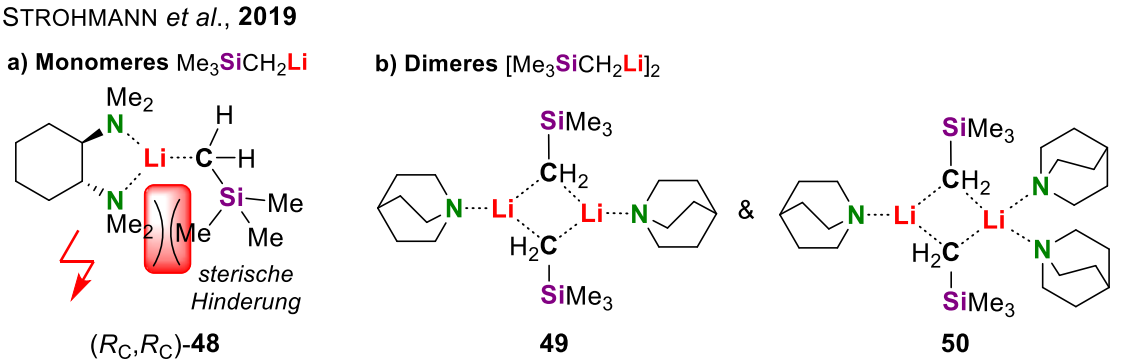
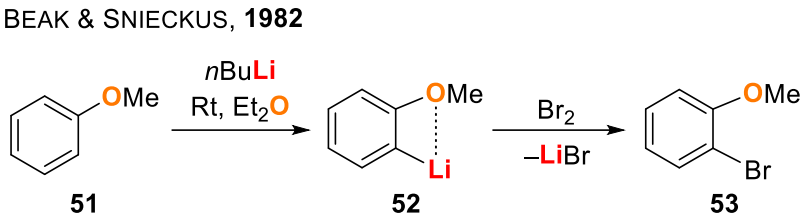


Abbildung 2.2.4 a) Monomere untersuchte Festkörperstruktur von (R_C,R_C)-**48**, die in der berechneten CONNOLLY-Oberfläche eine sterische Überfrachtung der Si–Me- und N–Me-Gruppen zeigt und bei der das Lithiumatom sterisch stärker abgeschirmt ist. b) Dimeres Trimethylsilylmethyllithium der untersuchten Strukturen **49** und **50**; die Koordinationsstellen des Lithiumatoms sind im Vergleich zum chiralen Monomer (R_C,R_C)-**48** besser zugänglich.[142]

Ein weiteres bekanntes Beispiel, was aus der Hypothese der Vorkoordination im Zuge des CIP-Effekts resultiert, stellt die *Directed ortho Metalation* (kurz: DoM) dar. BEAK und SNIECKUS beobachteten im Jahr 1982, dass elektrophile Substitutionen mit einer LEWIS-basischen funktionellen Gruppe am Aromaten in Gegenwart einer Organolithiumverbindung regio- und positionsselektiv in *ortho*-Stellung ablaufen. Es kommt zu einem *ortho*-Lithium-Aryl-Komplex, der wiederum nach dem CIP-Effekt den relevanten Prälithiierungskomplex darstellt. Alkoxy-, Ester-

oder tertiäre Amin-Funktionalitäten stellen besonders geeignete Gruppen am Aromaten dar, die eine hohe Selektivität der *ortho*-Substitution nach sich ziehen.[144] Auch hier konnten BEAK und SNIECKUS feststellen, dass sich als Lösungsmittel besonders THF und Diethylether eignen, die beide einen direkten Einfluss auf die entstehenden lithiierten Spezies in Lösung haben.[145,146]

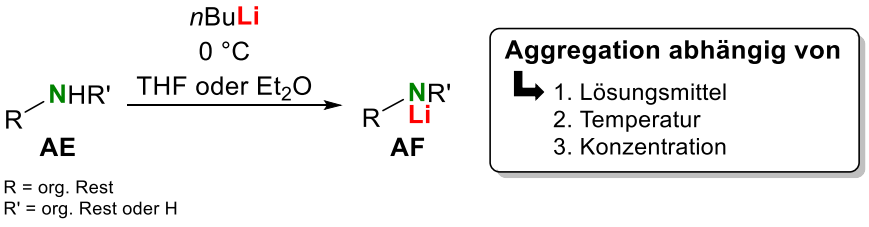


Schema 2.2.3 Elektrophile aromatische Substitution an Methoxybenzol (**51**) nach der DoM-Variante mittels *n*-Butyllithium nach BEAK und SNIECKUS. Es findet eine positionsselektive *ortho*-Metallierung statt.[145]

Die bislang gezeigten Struktureffekte wurden mithilfe von aggregierten Lithiumorganylen (C–Li) exemplarisch dargestellt. Allerdings sind solche Aggregationen auch bei anderen Lithiumnucleophilen in Lösung, wie z.B. Lithiumalkoxiden (O–Li) oder Lithiumamiden (N–Li), bekannt. Besonders die zuletzt genannten Amide nehmen in Kapitel 4.1 der Arbeit eine zentrale Rolle ein. Daher werden der synthetische Zugang und die wichtigsten strukturellen Eigenschaften aus der Literatur im folgenden Unterkapitel weiter ausgeführt.

Aggregation von Lithiumamiden in polaren Lösungsmitteln

Neben Lithiumorganylen bilden auch andere Lithiumnucleophile Aggregate in Lösung, die strukturelle Ähnlichkeiten zu ihren Kohlenstoffanaloga aufweisen. Ein Beispiel hierfür stellen Lithiumamide dar, bei denen die Lithiumatome von elektronegativeren Stickstoffatomen koordiniert werden. Die bislang aufgegriffenen exemplarischen Strukturen zeigen, dass sich Amine aufgrund der koordinierenden Eigenschaften, welche auf das freie Elektronenpaar der donierenden Stickstoffatome zurückzuführen sind, hervorragend als Liganden eignen.[138,147,148] Solche Lithiumamide können durch die *in situ* Deprotonierung der korrespondierenden Amine gebildet werden, indem basische Lithiumnucleophile als Reagenzien zum Einsatz kommen.[120]



Schema 2.2.4 Vereinfachte Skizze der Darstellung von Lithiumamiden in etherischen Lösungsmitteln. Die hier abgebildete monomere Form des Lithiumamids **AF**, in dem das Lithiumatom nicht durch weitere Liganden koordiniert wird, liegt in Abhängigkeit der Reste R und R‘ in unterschiedlichen Aggregationen in Lösung sowie im Festkörper vor.[120]

Die an Lithiumamiden durchgeführten Strukturuntersuchungen zeigen, dass auch die Reaktivität über die Einstellung der Reaktionsbedingungen, wie Konzentration *c*, Temperatur *T* und Lösungsmittel, am Lithiumamid gezielt gesteuert werden kann. So kommt es bei den Basen bzw. Nucleophilen ebenfalls zu einer Vorkoordination in einem Prälithiierungskomplex, was mithilfe des CIP-Effekts erklärt werden kann.[149]

Ein bekanntes Lithiumamidreagenz, welches in einer Vielzahl an organischen Synthesen eingesetzt wird[32,57], ist Lithiumhexamethyldisilazid (kurz: LiHMDS). Im Jahr 1986 gelang es WHITE *et al.*, die dimere Struktur in THF aufzuklären, die beim Magnesiumanalogon MgHMDS in Diethylether mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.[150,151] Auch das strukturell verwandte Lithiumdi-*iso*-propylamid (kurz: LDA) wurde wenige Jahre später von WILLIARD *et al.* in THF untersucht. Dabei konnte die Festkörperstruktur erfolgreich aufgeklärt werden, die im Vergleich zum LiHMDS-THF-Komplex sehr ähnlich aufgebaut ist (s. Abbildung 2.2.5).[152] Bei beiden Reagenzien handelt es sich um starke sterisch überfrachtete Basen, die sich für die gezielte Deprotonierung von nicht aciden Protonen eignen, ohne dabei als Nucleophil zu reagieren. Aus diesem Grund werden die Reagenzien u.a. in Aldol-Additionen oder auch in CLAISEN-Kondensationen verwendet.[43,57]

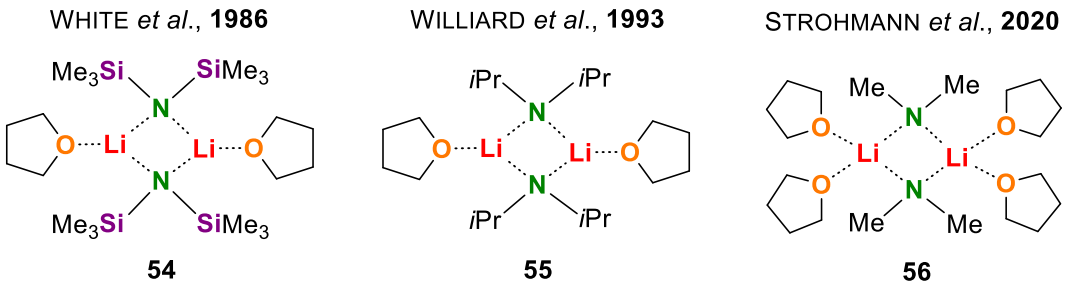


Abbildung 2.2.5 Übersicht von ausgewählten strukturell aufgeklärten dimeren Lithiumamid-THF-Komplexen. Links: LiHMDS-THF-Komplex **54** nach WHITE *et al.*[150] Mitte: LDA-THF-Komplex **55** nach WILLIARD *et al.*[152] Rechts: Lithiumdimethylamid-THF-Komplex **56** nach STROHMANN *et al.*[153] Anders als bei den anderen beiden Dimeren **54** und **55** koordinieren jeweils zwei THF-Moleküle ein Lithiumatom.

ANDREAS SEYMEN aus der eigenen Arbeitsgruppe gelang es, die dimere Struktur des Lithiumdimethylamids **56** in THF im Festkörper zu charakterisieren, welche in Abbildung 2.2.5 dargestellt ist. Hierbei fällt auf, dass insgesamt vier THF-Moleküle in der Struktur beobachtet wurden, sodass beide Lithiumatome jeweils vierfach abgesättigt sind. Daher weist das Lithiumzentrum in Struktur **56** eine pseudo-tetraedrische Struktur auf, während es in den Verbindungen **54** und **55** verzerrt trigonal-planar vorliegt.[153] Dies ist auf sterische Argumente aufgrund der jeweiligen organischen Substituenten am Stickstoffatom zurückzuführen, die beim LDA und besonders beim LiHMDS mehr Platz als beim kleineren $LiNMe_2$ beanspruchen. Auffällig ist hierbei, dass sämtliche Lithiumamid-Strukturen in THF und auch in Diethylether als dimere

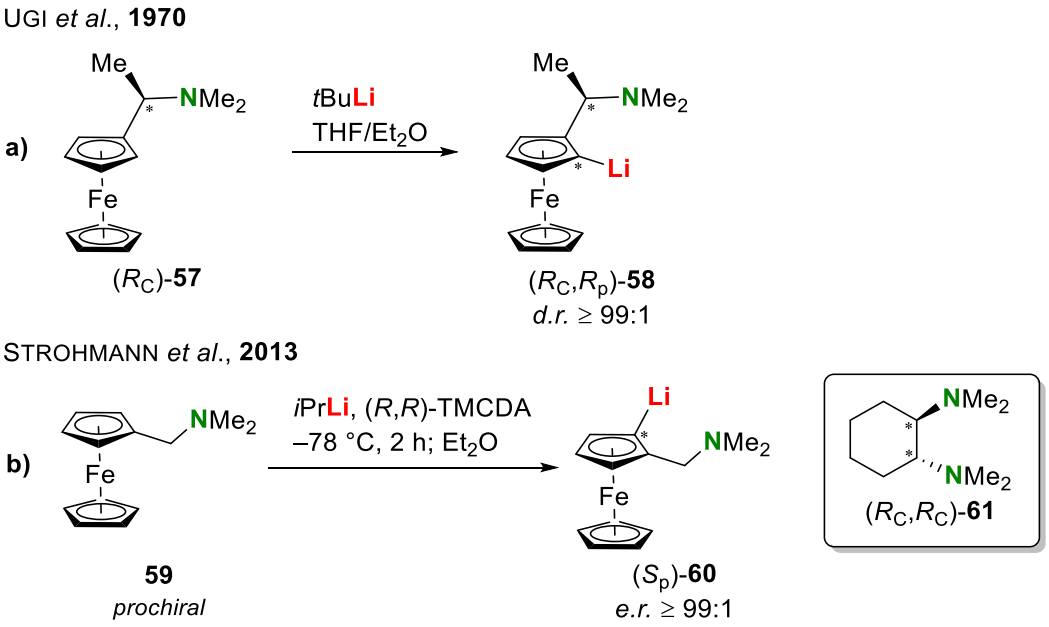
Aggregate vorliegen. Dies zeigen nicht nur die skizzierten Beispiele, sondern auch weitere literaturbekannte Aggregatstrukturen.[120,154] Unter Einsatz eines Überschusses an THF und höheren Reaktionstemperaturen wurden für sekundäre Lithiumamide Gleichgewichte zwischen monomeren und dimeren Aggregaten beobachtet, die allerdings in dimerer Form in den entsprechenden Festkörperstrukturen vorlagen.[155] Der Vollständigkeit halber ist zu erwähnen, dass Lithiumamide in unpolaren Lösungsmitteln, wie etwa Kohlenwasserstoffe, in Analogie zu Lithiumorganylen höhere Aggregationszahlen bilden und teils sogar aufgrund der Ausbildung von polymeren Strukturen nicht löslich sind.[120]

Insgesamt zeigt sich also sowohl bei Lithiumorganylen als auch bei Lithiumamiden eine Struktur-Reaktivitäts-Korrelation, die sich mithilfe des CIP-Effekts in experimentellen Strukturuntersuchungen unterschiedlicher Aggregate sowie in DFT-Berechnungen von Übergangszuständen kausal erklären lässt.

Bei den bislang diskutierten elektronischen und sterischen Effekten, die zu einer Aggregation von Lithiumnucleophilen führen, wurden bereits einige Anwendungsbeispiele von Lithiumorganylen sowie Lithiumamiden gezeigt. Die Reaktionen bzw. Reaktionsarten sind dabei äußerst umfangreich und stellen in der Synthesewissenschaft eine Schlüsselmethode zur Funktionalisierung von Molekülen dar. Die wichtigsten Prinzipien und Mechanismen ausgewählter chemischer Reaktionen werden im folgenden Unterkapitel aufgegriffen und anschließend diskutiert.

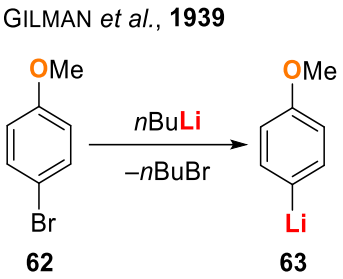
2.2.3 Anwendungen von Lithiumnucleophilen in der präparativen Synthese

In dem vorangegangenen Kapitel 2.2.2 wurde bereits das Beispiel der *in situ* Deprotonierung von Aminen zur Bildung von Lithiumamiden mittels Organolithiumverbindungen dargestellt. Allerdings können solche Deprotonierungen auch bei komplexen niedermolekularen Systemen angewandt werden und laufen trotz ihrer sehr hohen Reaktivität mechanistisch definiert ab. PATRICIA STEFFEN aus der eigenen Arbeitsgruppe konnte im Jahr 2013 zeigen, dass unter Hinzugabe von chiralen Additiven wie (*R*,*R*)-TMCDA aus prochiralen Ferrocenen enantiomerenreine Ferrocene (*e.r.* ≥ 99:1) zugänglich gemacht werden konnten (s. Schema 2.2.5).[156]



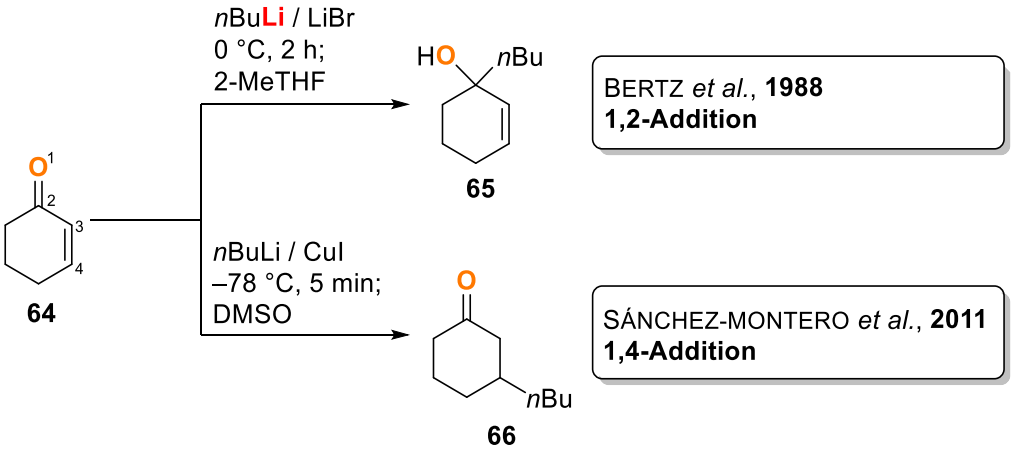
Schema 2.2.5 Zugang von stereochemisch reinen planar-chiralen Ferrocenen. a): Stereospezifische Lithiierung des UGI-Amins (R_C)-**57** nach UGI *et al.*[157] b) Reagenzinduzierte asymmetrische Synthese eines planar-chiralen Ferrocens (S_p)-**60** mittels (*R*,*R*)-TMCDA [(R_C,R_C)-**61**] nach STROHMANN *et al.*[156]

Neben solchen Deprotonierungen von weniger aciden Protonen können Lithiumnucleophile mit weiteren funktionellen Gruppen reagieren und somit definierte Transformationen in funktionalisierten Molekülen ermöglichen. Ein sehr bekanntes Beispiel hierfür ist der Lithium-Halogen-Austausch, der von WITTIG *et al.* und GILMAN *et al.* Ende der 1930er Jahre erstmals untersucht wurde. Bei dieser Reaktion tauscht ein Halogenatom einer organischen Verbindung mit einem Lithiumatom eines Lithiumalkyls aus, wie in Schema 2.2.6 abgebildet ist. [158]



Schema 2.2.6 Lithium-Halogen-Austausch an 1-Brom-4-methoxybenzol (**62**) mittels *n*-Butyllithium nach GILMAN *et al.*[158]

Dieses Prinzip des Halogen-Lithium-Austauschs findet auch in der sehr verbreiteten COREY-FUCHS-Reaktion Anwendung.[159] GILMAN *et al.* konnten zudem einige Jahre später das nach ihm benannte GILMAN-Reagenz als erstes lithiumhaltiges Kupferreagenz entwickeln, welches aus Kupfer(I)iodid und Methyllithium bei –78 °C in THF synthetisiert werden kann. Dabei können auch andere Organolithium-Verbindungen zum Einsatz kommen, um die Struktur des GILMAN-Reagenzes zu variieren.[160] Die Verwendung solcher Reagenzien ist vielfältig und spielt z.B. bei der Regioselektivität in MICHAEL-Additionen[161] eine besonders entscheidende Rolle. Bei dieser Additionsreaktion kommt es zu einem nucleophilen Angriff eines Reagenzes, welches mit einer α,β-ungesättigten Carbonylverbindung reagiert. Dabei kann es durch die Keto-Enol-Tautomerie zu einem Angriff in Position 2 (Carbonylkohlenstoffatom) oder Position 4 (β-ständiges Kohlenstoffatom) kommen, wobei diese Regioselektivität von den eingestellten Reaktionsbedingungen abhängt.[162,163] (s. Schema 2.2.7).

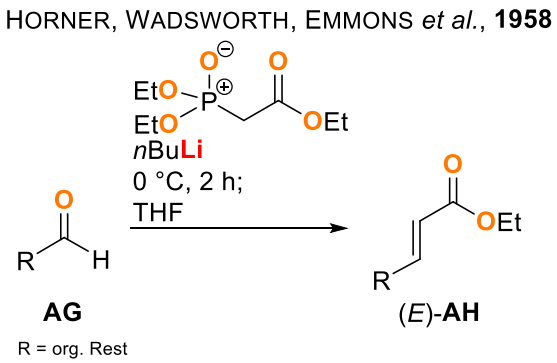


Schema 2.2.7 MICHAEL-Additionen[161] an 2-Cyclohexen-1-on (**64**). Oben: Darstellung einer α,β-ungesättigten Hydroxyverbindung **65** im Zuge einer 1,2-Addition nach BERTZ *et al.*[163] Unten: Darstellung einer β-funktionalisierten Carbonylverbindung **66** in einer 1,4-Addition nach SÁNCHEZ-MENTERO *et al.*[162]

Die in Schema 2.2.7. dargestellten MICHAEL-Additionsvarianten zeigen, dass es unter Verwendung eines Organokupferreagenzes bzw. GILMAN-Reagenzes zu einer Addition am β-ständigen

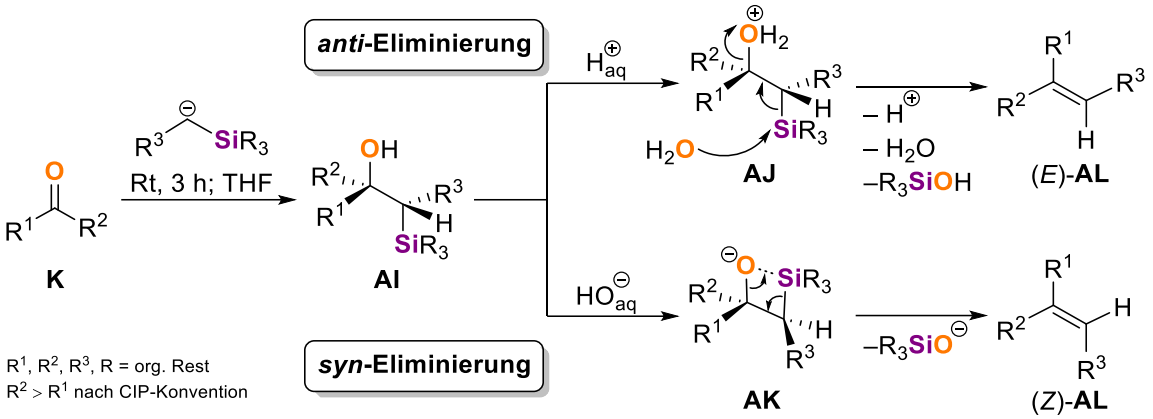
Kohlenstoffzentrum kommt. Diese Selektivität lässt sich elektronisch unter Hinzunahme des HSAB-Konzepts[2] erklären. Während es beim harten Lithium- und Sauerstoffatom zu einer Wechselwirkung im Zuge einer 1,2-MICHAEL-Addition kommt, wechselwirkt das weiche Kupferatom des GILMAN-Reagenzes mit der C=C-Doppelbindung des Substrats. Die entsprechende Reaktionstemperatur sowie das verwendete Lösungsmittel sorgen für eine hohe Selektivität in beiden Fällen.[164]

In der organischen Synthese gibt es zahlreiche weitere Reaktionen, die durch den Einsatz von Lithiumverbindungen realisiert werden können. Fundamental hierbei sind Reaktionen, die den Aufbau von C=C-Doppelbindungen ermöglichen. Ein Beispiel hierfür stellt die HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion[165–167] (kurz: HWE-Reaktion) dar, in der Carbonylverbindungen selektiv zu α,β-ungesättigten Estern umgesetzt werden. Für die Erzeugung des reaktiven Intermediats, dem Enolat, kommen häufig nicht-nucleophile Lithiumreagenzien, z.B. LDA oder *n*-Butyllithium, zum Einsatz. Diese Olefinierungsmethode eröffnet eine Vielzahl an Vorläufern für Pharmazeutika, da sie die stereospezifische Bildung von (*E*)-konfigurierten α,β-ungesättigten Estern (*E*)-**AH** ermöglicht.[168]



Schema 2.2.8 Vereinfachte Reaktionsgleichung einer HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion.[165,167] Eine Carbonylverbindung **AG** reagiert mit einem *in situ* gebildeten Phosphonat-stabilisiertem Carbanion, wobei eine stereoselektive Bildung des (*E*)-konfigurierten Produktdiastereomers (*E*)-**AH** erfolgt.

Alternativ zu den skizzierten Namensreaktionen können C=C-Doppelbindungen in einer PETERSON-Olefinierung eingeführt werden.[169] Hierbei reagiert eine Carbonylverbindung mit einem *in situ* erzeugten α-silylierten Carbanion, welches wiederum durch den Einsatz von Lithiumverbindungen generiert werden kann. Die Abstraktion des Protons wird zwar durch den α-Effekt am Siliciumzentrum vereinfacht, jedoch bleiben starke Basen eine Voraussetzung für die Deprotonierung der meisten Substrate.[170] Der pH-Wert der wässrigen Aufarbeitung der Reaktion bestimmt dabei den stereochemischen Verlauf der Reaktion, sodass (*E*)- und (*Z*)-Isomere selektiv zugänglich sind (s. Schema 2.2.9).



Schema 2.2.9 Vereinfachter Reaktionsmechanismus einer PETERSON-Olefinierung.[169] Das mittels *n*-Butyllithium erzeugte α-silylierte Carbanion greift das elektrophile Carbonylkohlenstoffatom an. Bei einer sauren wässrigen Aufarbeitung erfolgt durch die *anti*-periplanare Anordnung des Si- und O-Atoms eine *anti*-Eliminierung, wobei es bei einer basischen wässrigen Aufarbeitung zunächst zu einer Koordination zwischen den beiden Atomen kommt. Diese befinden sich bei **AK** auf der gleichen Seite, sodass eine *syn*-Eliminierung selektiv erfolgen kann.

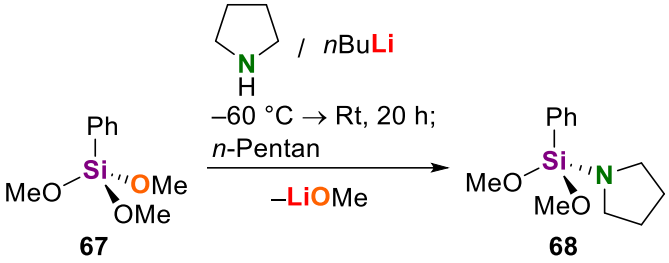
Der nicht wasserstabile α-silylsubstitutierte Alkohol **AI** reagiert unter Abspaltung des Silanols bzw. Silanolats stereospezifisch in das (*E*)- bzw. (*Z*)-konfigurierte Produkt. Ausschlaggebend hierfür ist die relative Stellung der Hydroxygruppe und die Silyl-Funktionalität, die bei einer basischen Aufreinigung im Gegensatz zur klassischen Eliminierung anstelle in *anti*-periplanarer hier in *syn*-Stellung erfolgt (s. Schema 2.2.9). Es kommt zu einer stabilisierenden Interaktion zwischen negativ geladenem Sauerstoffatom und dem polarisierbaren Siliciumatom, sodass das (*Z*)-Alken (*Z*)-**AL** selektiv entsteht.

Auch Transformationen, welche direkt am Siliciumzentrum erfolgen, konnten mithilfe von Lithiumnucleophilen ausgeweitet und diversifiziert werden. Neben der in Kapitel 2.1.3 vorgestellten Lithiumalkylsubstitution an Methoxysilanen von EVA BARTH, die eine zielgerichtete Si–O- zu Si–C-Funktionalisierung möglich machen, sind weitere wichtige Beispiele in der Literatur zu finden. So konnten KIM *et al*. eine weitere Methode von Si–C-Funktionalisierungen erforschen, die ausgehend von Organosilanen (Si–H) erfolgt. Hierbei wurden unterschiedliche Lithiumorganyle als Nucleophile in einem kontinuierlichen Flow-Reaktor genutzt, um mono-, di- und trisubstituierte Si–H-Organosilane zu funktionalisieren.[171]

JONATHAN BAUER aus dem eigenen Arbeitskreis gelang es im Jahr 2012, mithilfe von *in situ* gebildeten Lithiumamiden Methoxysilane zu Si–N-funktionalisierten Silanen umzusetzen (s. Schema 2.2.10). Dies gelang ihm, obwohl die thermodynamisch energetisch stabile Si–O-Bindung wesentlich stärker als die gebildete Si–N-Bindung ist.[172] Da allerdings stöchiometrische Mengen an Lithiummethanolat als Koppelprodukt bei der Reaktion anfallen, kommt es zu einer thermodynamischen Senke der Gesamtreaktion. Zudem ist eine höchst chemoselektive

Funktionalisierung trotz mehrerer Methoxygruppen am Substrat **67** aufgrund kinetischer Kontrolle von Mehrfachsubstitutionen möglich. Dies konnte JONATHAN BAUER mittels DFT-Berechnungen zeigen.[173]

STROHMANN *et al.*, **2012**



67 **68**

Schema 2.2.10 Chemoselektive Si–N-Funktionalisierung mittels *in situ* gebildetem Lithiumpyrrolidid am Trimethoxyphenylsilan (**67**) nach STROHMANN *et al.*

Die hier skizzierte Darstellungsmethode von Aminosilanen (Si–N) spielt für die vorliegende Arbeit die entscheidende Schlüsselrolle, um die Zugänglichkeit und Reaktivität der neu synthetisierten Verbindung einzustufen und anschließend mithilfe von unterschiedlichen Analysemethoden zu untersuchen.

Nachdem in diesem Kapitel die wichtigsten Grundlagen der Struktur-Reaktivitäts-Kausalität von Lithiumverbindungen in Lösungen dargestellt und zuvor wesentliche elektronische und bindungstheoretische Aspekte am Siliciumzentrum vorgestellt wurden, handelt das letzte Kapitel von verschiedenen Funktionalisierungsmethoden an tetravalenten Siliciumverbindungen. Hierbei werden die wichtigsten Reaktionen adressiert, die für das Verständnis der Ergebnisse dieser Arbeit (ab Kapitel 4), beitragen und sie darüber hinaus unterstützen.

Fazit: *Lithiumorganyle (C–Li) und Lithiumamide (N–Li) liegen gelöst in unterschiedlichen Aggregationen, wie etwa dimeren oder tetrameren Strukturen, vor. Das Lösungsmittel, die Temperatur und die Konzentrationen bestimmen maßgeblich über diese Aggregation, welche auch die Reaktivität solcher Reagenzien beschreiben kann. Kleinere Aggregate mit besser zugänglichen Koordinationsstellen am Lithiumatom sind nach dem CIP-Effekt reaktiver als sterisch überfrachtete Aggregate, bei denen die Wahrscheinlichkeit eines elektrophilen Angriffs in Form einer Prälithiierungsspezies verringert ist. Dies konnte experimentell und in DFT-Berechnungen gezeigt werden. Neben zahlreichen wichtigen chemischen Reaktionen in der Synthesewissenschaft, wie der HWE- oder PETERSON-Olefinierung, werden Lithiumverbindungen neben ihren basischen Eigenschaften als Nucleophile eingesetzt. So können sie selektive Si–C oder Si–N-Funktionalisierungen an Methoxysilanen (Si–O) ermöglichen, wie EVA BARTH und JONATHAN BAUER in Untersuchungen zeigen konnten.*

2.3 Aufbau und Transformation von Si–N,O-funktionalisierten Silanen

Im letzten Kapitel des Kenntnisstands der Arbeit werden wichtige Transformationen am Siliciumzentrum anhand literaturbekannter Synthesen und untersuchter Reaktionen dargelegt. Hierzu wird im ersten Schritt der Zugang zu tetravalenten Ausgangsverbindungen, beginnend vom kommerziell verfügbaren SiO_2, skizziert, um anschließend selektive Substitutionsprozesse unterschiedlicher funktioneller Gruppen am Siliciumzentrum zu präsentieren. Der Fokus liegt hierbei auf Substitutionsmethoden an Chlorsilanen (Si–Cl), Alkoxysilanen (Si–OR) und Aminosilanen (Si–N).[174–176]

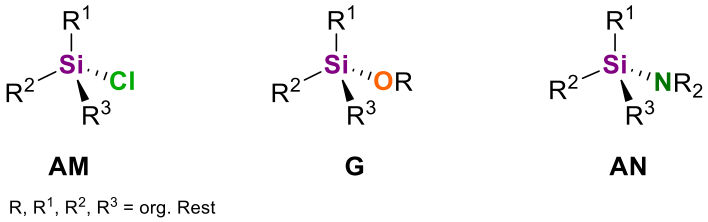


Abbildung 2.3.1 LEWIS-Strukturformeln[20] eines Chlorsilans **AM**, eines Alkoxysilans **G** und eines Aminosilans **AN**.

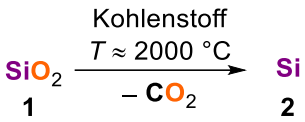
Zum Schluss werden die wichtigsten literaturbekannten Methoden zur Einführung von zentraler Chiralität am Siliciumzentrum bzw. zur Generierung chiraler Si-stereogener Verbindungen erklärt und exemplarisch anhand literaturbekannter Syntheseverfahren aufgezeigt.

Wie in Kapitel 2.1.1 dieser Arbeit bereits aufgegriffen, werden Silikone industriell weltweit im Millionen-Tonnen-Maßstab aufgrund steigender Nachfrage produziert. Diese Synthese erfolgt derzeit maßgeblich durch die Umsetzung von tetravalenten Chlorsilanen, die zunächst aus elementarem Silicium hergestellt werden müssen. Um diesen wichtigen Weg der Wertschöpfungskette chemisch nachvollziehen zu können, befasst sich das erste Unterkapitel dieses Kapitels mit dem industriell genutzten Verfahren, um solche Chlorsilane zugänglich zu machen.

An dieser Stelle sei auch auf den historischen Kontext hingewiesen: In der durch die politische Blockbildung und den begrenzten internationalen Austausch geprägten wissenschaftlichen Landschaft der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden viele chemische Entwicklungen parallel und teils unter Geheimhaltung bzw. für die unmittelbare industrielle Verwertung erforscht. Ein Beispiel hierfür ist die im folgenden Kapitel behandelte MÜLLER-ROCHOW-Synthese, die unabhängig voneinander von EUGENE G. ROCHOW in den USA und RICHARD MÜLLER in der DDR entwickelt wurde. Dieses Beispiel steht exemplarisch für zahlreiche weitere und gilt ebenso für die synthetischen Zugänge zu Alkoxysilanen als Vorstufen für Silikone.

2.3.1 Von SiO_2 zu Chlorsilanen: Reduktion und MÜLLER-ROCHOW-Prozess

Siliciumdioxid ist zusammen mit verschiedenen Silikaten die häufigste natürlich vorkommende Quelle von Silicium. Diese energetisch sehr stabile Verbindung, die in kristalliner und amorpher Form vorliegen kann, geht nur unter bestimmten Bedingungen chemische Reaktionen ein. Dies wird bei Betrachtung des Kohlenstoffanalogons, dem CO_2, deutlich. Auch hierbei handelt es sich um die bei Standardbedingungen günstigste thermodynamische Form von Kohlenstoff.[1,57] Auch wenn sich beide tetrelischen Verbindungen elektronisch und strukturell grundlegend voneinander unterscheiden, sind sie aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität nur mit hohem Energieaufwand funktionalisierbar. Industriell erfolgt die Umsetzung des Siliciumdioxids SiO_2 hin zu elementarem Silicium mithilfe von Kohlenstoff, der als Reduktionsmittel fungiert. Dabei sind Temperaturen von ungefähr 2000 °C notwendig, wobei die genauen und optimierten Reaktionsbedingungen aufgrund der industriellen Relevanz dieses Prozesses nicht zugänglich sind (s. Schema 2.3.1).[2,177]



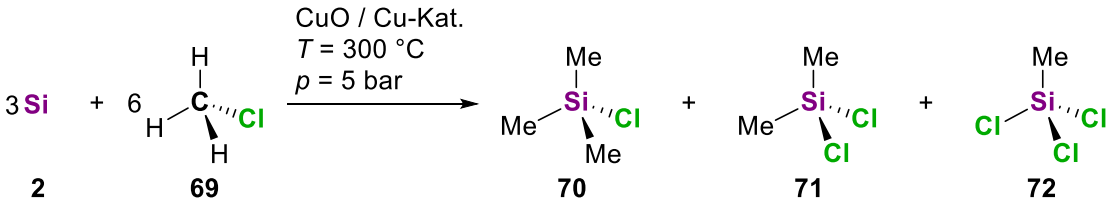
Schema 2.3.1 Reaktionsgleichung der reduktiven Herstellung von Siliciumdioxid (**1**) mit äquimolaren Mengen an elementarem Kohlenstoff, welches in der industriellen Herstellung häufig als Reduktionsmittel verwendet wird.[2]

Im Anschluss an die sehr energieintensive Reaktion kann das gebildete Silicium für die jeweiligen Anwendungen in der Wertschöpfungskette chemisch modifiziert werden. Grundlegend wird zwischen drei Reinheitsgeraden von elementarem Silicium unterschieden, die insbesondere durch industrielle Normen und Zertifikate definiert werden:[178]

1. Metallurgisches Silicium, Si_{mg} (*metallurgical grade*) mit ca. 99% Reinheit
2. Solarsilicium, Si_{sg} (*solar grade*) mit 99.999% Reinheit (5N)
3. Halbleitersilicium, Si_{eg} (*electronic grade*) mit 99.9999999% Reinheit (9N)

Sofern das elementare Silicium bereits das Ende der Wertschöpfungskette darstellt, ist es von besonderer Relevanz, Unreinheiten für Anwendungen in der Solarindustrie und Halbleiterindustrie zu minimieren.

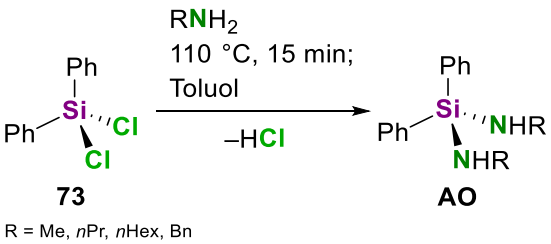
Für die Herstellung von Silikonen reicht das metallurgische Silicium aus, um die Umsetzung zu Chlorsilanen zu realisieren. Dieser fundamental wichtige Prozess, den MÜLLER und ROCHOW[179,180] Mitte des 20. Jahrhunderts unabhängig voneinander untersuchten, umfasst die oxidative Addition von Chlormethan an elementares Silicium, was zu drei unterschiedlichen Organochlorsilanen führen kann (s. Schema 2.3.2).



Schema 2.3.2 Vereinfachte Reaktionsgleichung mit Berücksichtigung der Stöchiometrie der MÜLLER-ROCHOW-Synthese.[179] Mithilfe von Chlormethan (**69**) können Chlortrimethylsilan (**70**), Dichlordimethylsilan (**71**) und Trichlormethylsilan (**72**) entstehen.[180]

Durch die MÜLLER-ROCHOW-Synthese können tetravalente Silanbausteine für die weitere molekulare Modifizierung bereitgestellt werden. In anschließenden Studien konnte ROCHOW die Synthese auch für weitere Organofunktionalitäten, z.B. Phenyl- anstelle von Methylgruppen, erweitern.[181] Allerdings kommt es trotz optimierter Reaktionsbedingungen sowie Variation der Katalysatoren zu einer Produktmischung der drei dargestellten Organochlorsilane.[182] Ein Blick in die aktuelle Literatur zeigt, dass die selektive Umwandlung von solchen Chlorsilanen in definierte mono-, di- oder trifunktionalisierte Verbindungen weiterhin im Fokus steht.[183]

Für die Herstellung von Silikonen bzw. für die Synthese von funktionalisierten Silanen sind diese Organochlorsilane **70**, **71** und **72** von hohem Interesse, da die anschließende Folgechemie für die Substitution der Si–Cl-Bindung ausgelegt ist. Eine Möglichkeit, die im folgenden Kapitel weiter ausgeführt wird, stellt die Aminolyse solcher Si–Cl-Funktionalitäten dar. Dabei werden Amine unter Abspaltung von Chlorwasserstoff an das Siliciumzentrum gebunden. Wie BJELLERUP *et al*. bereits im Jahr 1953 zeigen konnten, verlaufen solche Aminolysen oftmals parallel an mehreren Silicium-Chlor-Bindungen ab, sodass keine selektiven Monosubstitutionen vorgenommen werden können. Der Umsatz solcher Reaktionen ist dagegen hoch, sodass keine Eduktreste verbleiben. Der Vollständigkeit halber ist zu erwähnen, dass die analytischen Methoden zur Charakterisierung der entstandenen Produkte zur damaligen Zeit noch sehr begrenzt waren und seinerzeit noch keine Aussage über die Selektivität der Si–Cl- zu Si–N-Funktionalisierung möglich war. [184]



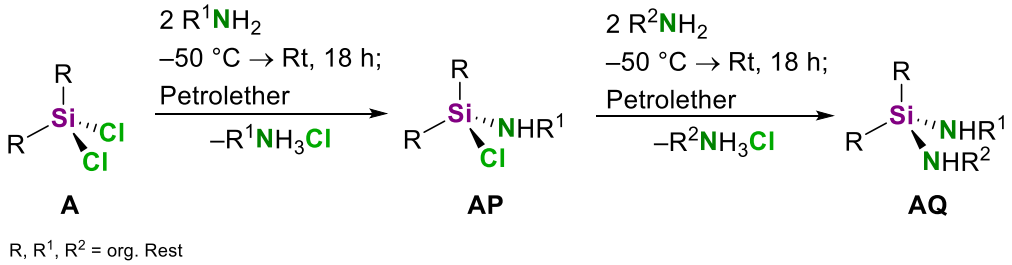
Schema 2.3.3 Synthese von Diaminosilanen nach BJELLERUP *et al*. mittels Dichlordiphenysilan (**73**) mit unterschiedlichen Aminen.[184]

Der Aufbau und die Synthese solcher Aminosilane wird im folgenden Kapitel weiter beleuchtet und anhand historischer Literatur bis hin zu aktuellen Herstellungsmethoden vorgestellt.

2.3.2 Darstellungsmethoden von Si–N- und Si–O-funktionalisierten Silanen

Die MÜLLER-ROCHOW-Synthese ermöglichte den großtechnischen und kommerziell verfügbaren Zugang zu zahlreichen tetravalenten Organochlorsilanen und vereinfachte damit die Erforschung neuer Moleküle innerhalb der Siliciumchemie. Ein wichtiger Pionier in diesem Bereich war WANNAGAT, dessen Untersuchungen wegweisende Neuerungen in der molekularen Siliciumchemie nach sich zogen. In den 1960er Jahren konnten er und seine Mitarbeiter wichtige Eigenschaften der Si–N-Bindung konstatieren und das Repertoire dieser Stoffklasse um weitere neue Si–N-funktionalisierte Silane erweitern.[175,185] Dabei fiel ihnen auf, dass Si–N-Bindungen dazu neigen, schnell mit Luft bzw. Feuchtigkeit zu hydrolysieren und teilweise anschließend zu den thermodynamisch günstigeren Siloxanen zu kondensieren.[186] Auch intermolekulare Kondensationen von Aminosilanen hin zu cyclischen Silazanen (N–Si–N) konnte die Forschungsgruppe hierbei beobachten.

Die Synthese solcher Aminosilane mittels di- und trifunktionalisierter Chlorsilane, wie etwa **A**, mit Si–Cl-Funktionalitäten im Ausgangssubstrat war für WANNAGAT *et al*. besonders herausfordernd, da die Selektivitäten von Mono- und Mehrfachsubstitutionen oftmals nur unter optimierten Reaktionsbedingungen beobachtet wurden (s. Schema 2.3.4).[186,187]

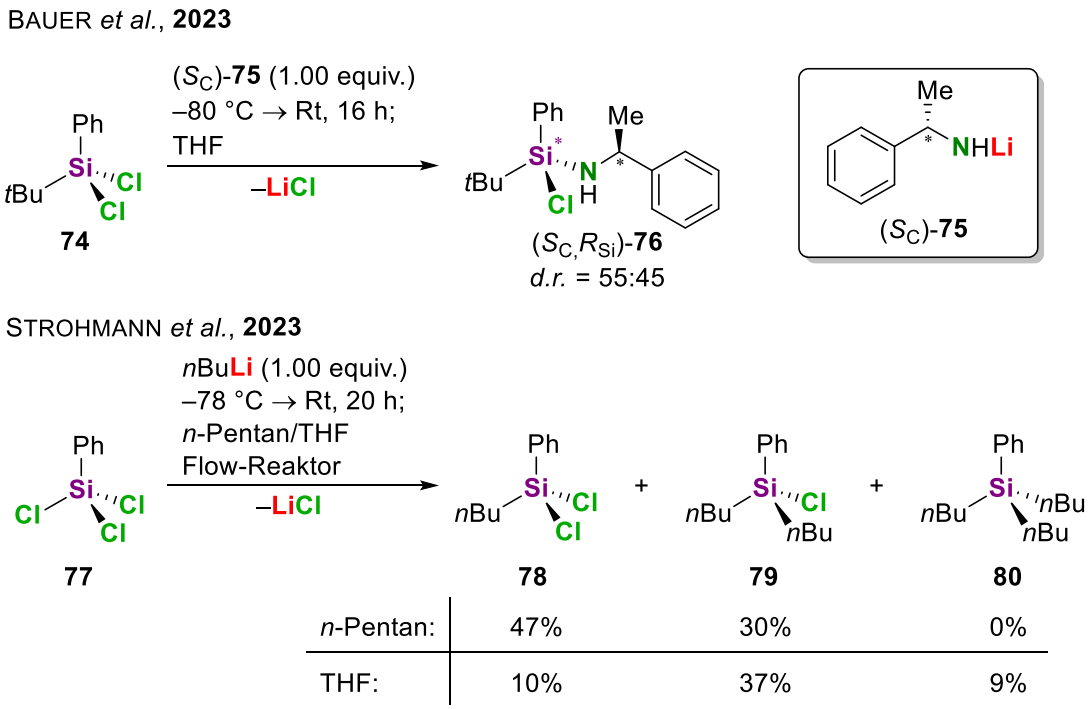


Schema 2.3.4 Mehrstufige Aminolyse von Dichlordiorganylsilanen **A** nach WANNAGAT *et al*. Es wurden unterschiedliche Amine genutzt, die sukzessiv eine Si–Cl-Funktionalität substituiert haben.[187]

Die sukzessive Aminolyse unterschiedlicher Dichlordiorganylsilane (**A**) verlief dabei nur unter der Verwendung ausgewählter Reste R und R‘ selektiv, sodass es bei abweichenden Reaktionsbedingungen und bei der Variation der Reagenzien schnell zu unkontrollierten Mehrfachsubstitutionen kam. Eine mögliche Fehlerquelle, die zudem bei anschließenden Untersuchungen der Selektivitäten aufgetreten sein könnte, liegt in den damals begrenzten Mitteln der analytischen Charakterisierungsmethoden. Zwar wurden fast alle neuen Verbindungen, besonders die Si–Cl,N-funktionalisierten Silane, vollständig charakterisiert, jedoch kann die Reinheit heutzutage aufgrund deutlich präziserer Messmethoden und Messgeräte mit einer höheren Genauigkeit quantifiziert werden.

Das Problem solcher unselektiven Mehrfachsubstitutionen an Chlorsilanen wurde in der Literatur nach den durchgeführten Untersuchungen von WANNAGAT *et al*. einige Male aufgegriffen.[188] Im Folgenden werden hierfür zwei Beispiele skizziert, die eine Selektivitätsverbesserung von Funktionalisierungen an Chlorsilanen adressierten. BAUER *et al*. zeigte im Jahr 2023, dass eine chemoselektive Lithiumamidmonosubstitution an Dichlorsilanen erfolgreich durchgeführt werden kann. Hierfür nutzte er sterisch anspruchsvolle Reste am Siliciumzentrum und am angreifenden reaktiven Lithiumamid, um die Ausbeute auf bis zu 86% zu erhöhen (s. Schema 2.3.5). Im direkten Vergleich sind solche Lithiumamide gegenüber Aminen reaktiver und können aufgrund der definierten Struktur in Lösung in ihrer Reaktivität besser gesteuert werden.[189]

Ebenfalls im Jahr 2023 führte MORITZ ACHTERNBOSCH aus der eigenen Arbeitsgruppe Studien über die Selektivitätssteigerung von Si–C-Funktionalisierungen mittels Lithiumorganylen am Trichlorphenylsilan (**77**) durch, die er mithilfe eines neu entwickelten Flow-Reaktors durchführen konnte. Für die Substitution der Chlor-Funktionalitäten nutzte er *n*-Butyllithium und untersuchte diese sowohl in THF als auch in *n*-Pentan. Wie aufgrund der unterschiedlichen Aggregationsbildung der Lithiumorganyle erwartet werden konnte, hatte die Wahl des Lösungsmittels eine fundamentale Auswirkung auf die Selektivität bzw. den Umsatz der Reaktionen (s. Schema 2.3.5).[190,191]

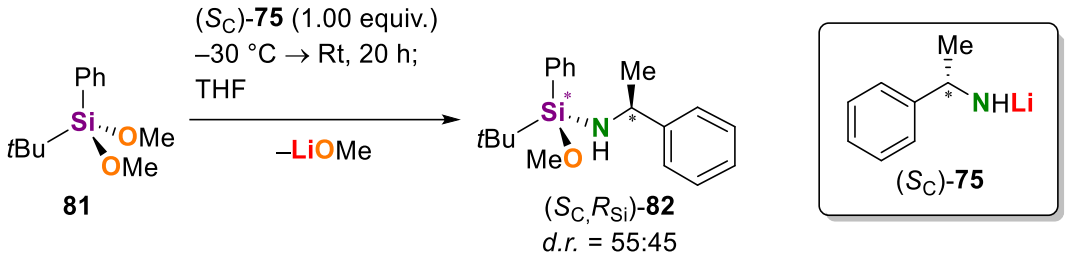


Schema 2.3.5 Si–Cl-Substitutionen an tetravalenten Organosilanen. Oben: Chemoselektive Lithiumamidsubstitution am sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyldichlorphenylsilan (**74**) nach BAUER *et al*.[189], die eine Produktbildung mit einer Ausbeute von 86% zeigt. Unten: Untersuchung des Substitutionsverhaltens von Trichlorphenylsilan (**77**) mit *n*-Butyllithium in einem Flow-Reaktor nach STROHMANN *et al*.[190] Die gezeigten prozentualen Angaben reflektieren die jeweiligen Ausbeuten der Produkte **78**, **79** und **80**.

Die in Schema 2.3.5 gezeigten Ausbeuten der Substitutionsuntersuchung im Flow-Reaktor zeigen, dass die Selektivität der Substitutionsreaktion in *n*-Pentan im Vergleich zu THF deutlich erhöht ist und dass *n*-Butyllithium in höher aggregierten, weniger reaktiven Strukturen in Lösung vorliegt (s. Kapitel 2.2.2).

BAUER *et al*. verglichen in den durchgeführten Untersuchungen von 2023 die Reaktivität sowie die Chemo- und Stereoselektivität am Dichlorsilan **74** mit den strukturell verwandten Methoxysilanen, indem sie die Reaktion aus Schema 2.3.5 ebenfalls mit dem analogen Dimethoxysilan **81** untersuchten (s. Schema 2.3.6).[189]

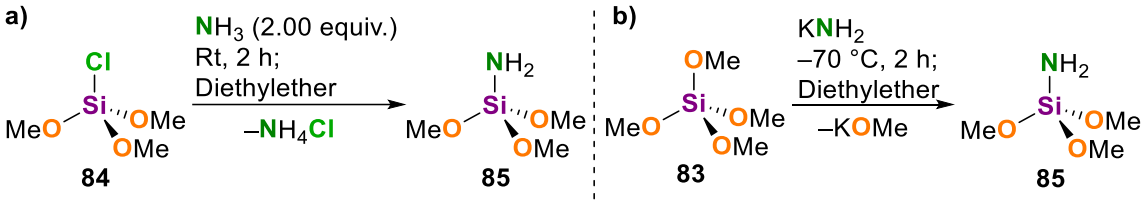
BAUER *et al.*, **2023**



Schema 2.3.6 Chemoselektive Lithiumamidsubstitution am sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyldimethoxyphenylsilan (**81**) nach BAUER *et al*.[189]

Hierbei fiel auf, dass sich die Reaktionstemperatur von –80°C auf –30 °C erhöhte. Dies ist auf die geringere Reaktivität von Methoxygruppen gegenüber Chlorfunktionalitäten als nucleofuge Abgangsgruppen am Siliciumzentrum zurückzuführen. Bereits im Jahr 1971 konnten SCHMITZ-DUMONT *et al*. eine ähnliche und richtungsweisende Beobachtung bei der Aminolyse von Chlormethoxysilanen machen. Bei den Verbindungen reagiert ausschließlich die reaktivere Chlor-Funktionalität, während die Methoxygruppe am Siliciumzentrum erhalten bleibt. Auch bei Variation der Reaktionsbedingungen konnte keine erfolgreiche Abstraktion der OMe-Gruppe erfolgen. Allerdings konnte die Arbeitsgruppe unter Verwendung von Kaliumamid eine erfolgreiche Substitution einer Methoxygruppe an Tetramethoxysilan (**83**) erzielen (s. Schma 2.3.7). [192]

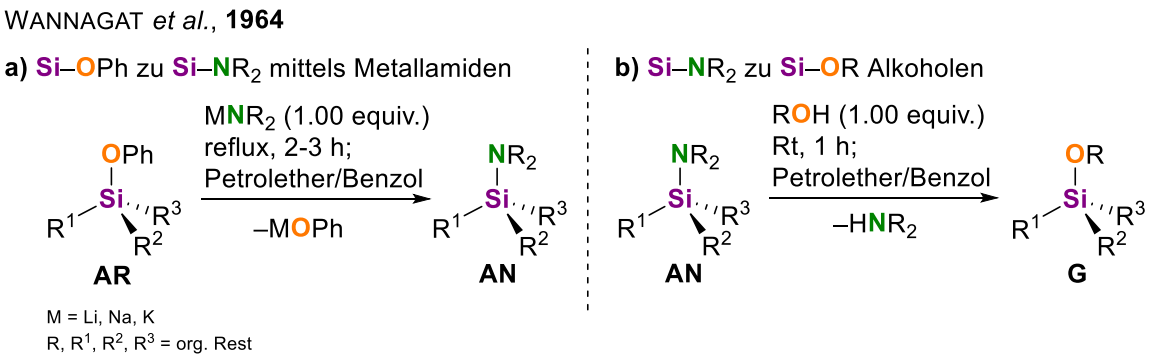
SCHMITZ-DUMONT *et al.*, **1963**



Schema 2.3.7 Substitutionsverhalten von unterschiedlichen funktionellen Gruppen nach SCHMITZ-DUMONT *et al*.[192] a): Aminolyse am Chlortrimethoxysilan (**84**), an der trotz zwei Äquivalenten Amin selektiv die Cl-Funktionalität austauscht. b): Selektive Methoxysubstitution mittels Kaliumamid am Beispiel des Tetramethoxysilans (**83**).

Damit stellte SCHMITZ-DUMONT nicht nur heraus, dass Methoxygruppen im Vergleich zu Chlor-Gruppen schlechtere nucleofuge Gruppen sind, sondern er konnte in seinen Studien auch die Substitution von Methoxygruppen mittels ionischer Metallamide aufzeigen. LUKAS ZIBULA aus der eigenen Arbeitsgruppe konnte an Chlormethoxysilanen die gleiche Beobachtung konstatieren, sodass bei Raumtemperatur lediglich Chlorsubstituenten von unterschiedlichen primären Aminen substituiert wurden und stabilere Methoxygruppen bzw. Si–O-Bindungen unberührt blieben.[193]

Schon im Jahr 1964 war es WANNAGAT *et al*. gelungen, die gleichen Ergebnisse zu beobachten. Die Forschungsgruppe substituierte erfolgreich eine Phenoxygruppe von Phenoxytriorganosilanen **AR** mittels unterschiedlicher Alkalimetallamide (Li, Na, K). Die entstandenen Aminosilane konnten wiederum in Alkoholysen in die entsprechenden Alkoxysilane überführt werden. Durch die Entdeckung dieser umgekehrten Funktionalitätseinführung am Siliciumzentrum stellten WANNAGAT *et al*. heraus, dass der Einfluss des Metallsalzes eine entscheidende Rolle auf den Reaktionsmechanismus ausübt und daher eine andere Reaktivität bewirken kann (s. Schema 2.3.8). Den genauen Grund konnte die Gruppe allerdings nicht weiter analysieren.[194]



Schema 2.3.8 Substitutionsreaktionen unterschiedlicher Abgangsgruppen am Siliciumzentrum nach WANNAGAT *et al*.[194] a): Phenoxysubstitution mittels unterschiedlicher Alkalimetallamide am Phenoxysilan **AR**, was zur Einführung einer Si–NR_2-Funktionalität führt. b) Alkoholyse von Aminosilanen **AN**, die in einer Bildung eines Alkoxysilans **G** resultieren.

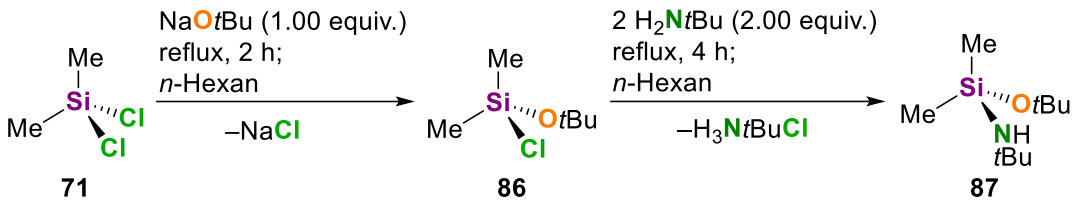
Die angeführten Beispiele aus der Literatur zeigen, dass Chlorsilane eine erhöhte Reaktivität gegenüber Nucleophilen zeigen und Si–Cl-Bindungen in Folge leicht gespalten werden können. Daher sind sie im Vergleich zu Methoxysilanen feuchtigkeitsempfindlicher, was auch zur schnelleren Kondensation von Chlorsilanen führt. Zudem ist die Lagerung nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich, da austretende Chlorwasserstoffdämpfe das Lagerungsmaterial im Laufe der Zeit angreifen können. Bei der Lagerung in metallhaltigen Gefäßen ist hierdurch auch eine Korrosion mit zunehmender Zeit wahrscheinlich. [1,195]

Die Umwandlung von Chlorsilanen hin zu stabileren Methoxysilanen ist mittels einer Methanolyse einfach realisierbar, wobei auch hier nur unter optimierten Reaktionsbedingungen selektive

Monosubstitutionen am Siliciumzentrum erfolgen können. Die entsprechenden Produkte können aufgrund der leicht erhöhten Stabilität der Si–O-Bindungen von Methoxysilanen wiederum selektiver substituiert werden.[2,176]

Ende des 20. Jahrhunderts entwickelten VEITH *et al*. aus den bereits von WANNAGAT und SCHMITZ-DUMONT erforschten Reaktivitätsstudien neue Siliciumverbindungen mit Si–O- und Si–N-Funktionalitäten, die aus Chlorsilanen synthetisiert werden konnten. Dafür nutzte die Forschungsgruppe Metallalkoxide sowie Metallamide, welche sukzessiv mit dem jeweiligen Dichlororganosilan **71** versetzt wurden. Die anschließend erzeugten Si–N,O-funktionalisierten Silane können als bidentate Liganden in der Übergangsmetallchemie genutzt werden.[196] In anschließenden Studien wurden die synthetisierten Verbindungen an verschiedene Übergangsmetalle koordiniert, bei denen ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der Methoxygruppe und das entsprechende Elektronenpaar des Stickstoffatoms koordinativ ans Metallzentrum binden (s. Schema 2.3.9).[197]

VEITH *et al.*, **1982**

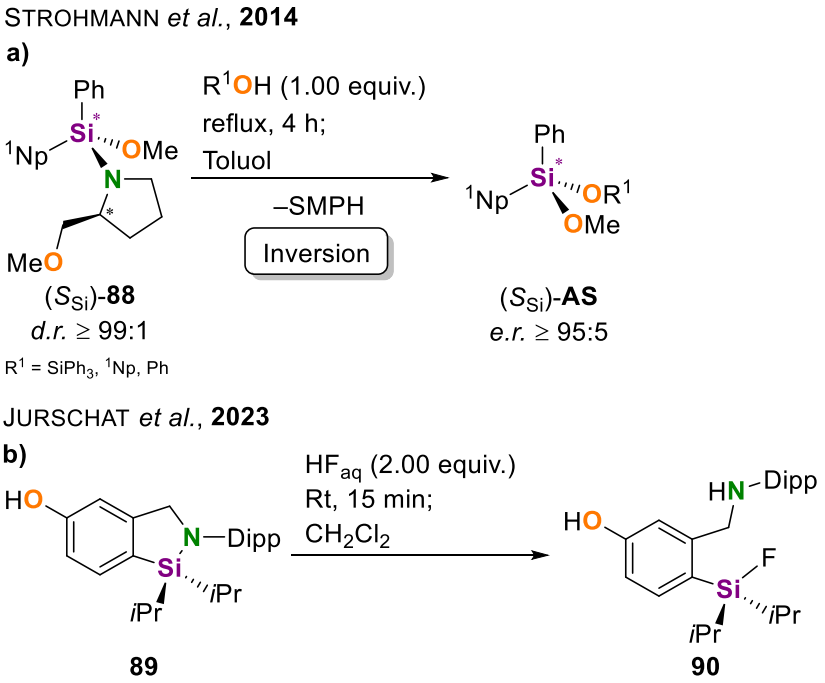


Schema 2.3.9 Synthese von Si–N,O-funktionalisierten Silanen nach VEITH *et al*. Das Dichlorsilan **71** wird in einem ersten Schritt monoselektiv vom Alkoxychlorsilan **86** funktionalisiert, um es anschließend zum bidentaten Liganden **87** mithilfe von *tert*-Butylamin umzusetzen.[196,197]

Eine alternative Darstellung von strukturell analogen Verbindungen nach STROHMANN *et al*. wurde bereits am Ende von Kapitel 2.2.3 aufgegriffen.[172] Si–N-Funktionalitäten können demnach ebenso durch die hochselektive Monosubstitution eines Lithiumamids an Methoxysilanen eingeführt werden. Diese Synthesestrategie ist auch auf Trimethoxysilane übertragbar, indem sukzessiv neue Funktionalitäten mithilfe von Lithiumorganylen oder Lithiumamiden eingeführt werden. Einem Zugang von analogen Si-stereogenen Verbindungen wird sich im letzten Teil des Literaturteils gewidmet (s. Kapitel 2.3.3.).

Studien der eigenen Gruppe zeigten, dass mehrfache Lithiumamidsubstitutionen stets zu einer Substitution einer weiteren Methoxygruppe am Siliciumzentrum führten, wobei Si–C und Si–N-Bindungen unberührt blieben.[193] Dagegen können Si–N-Bindungen in Alkoholysen und Silanolysen mithilfe von Alkoholen zu Alkoxysilanen umgesetzt werden, welche bislang auf stark saure Alkohole, wie etwa Phenol, beschränkt sind (s. Schema 2.3.10).[198] In der eigenen Masterarbeit im

Jahr 2021 konnten diese Alkoholysen auch auf sterisch anspruchsvolle Substrate mit aliphatischen Alkoholen ausgeweitet werden, indem die Reaktionsführung mithilfe von Mikrowellenbestrahlung optimiert wurde.[199] Neben Alkoholen können auch starke Säuren wie Flusssäure Si–N-Bindungen spalten, um starke Si–F-Bindungen in Molekülen aufzubauen. So konnte JURKSCHAT *et al.* in Reaktivititätsuntersuchungen an cyclischen Silicium-Fluor-Akzeptor-Systemen (kurz: *Cyclo*SIFA) zeigen, dass Si–N-Bindungen unter milden Reaktionsbedingungen selektiv mittels wässriger HF-Lösung gespalten werden können. Anwendungen finden solche Si–F-Systeme als radioaktive Tracer, die in der Positronen-Emissions-Tomographie eingesetzt werden.[200,201] Diese Moleküle mit radioaktiven Isotopen werden primär bei bildgebenden diagnostischen Verfahren in der Medizintechnik genutzt (s. Schema 2.3.10).[202]

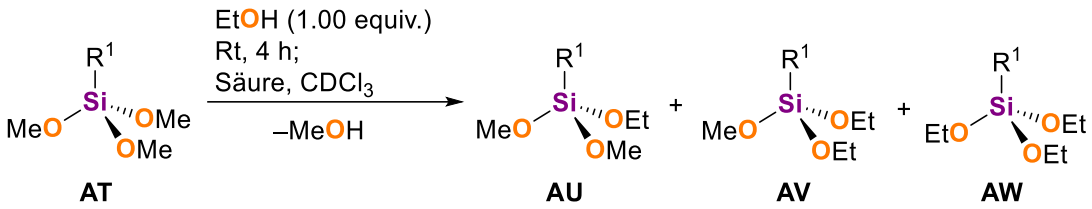


Schema 2.3.10 Unterschiedliche selektive Si–N-Bindungsspaltungen an Organosilanen. a): Alkoholyse des Si–N,O-funktionalisierten Silans (S_{Si})-**88** mithilfe von ausgewählten Silanolen bzw. Alkoholen nach STROHMANN *et al*. Die Reaktion verläuft unter Inversion der Konfiguration am Siliciumzentrum und ist somit stereoselektiv[198] b): Si–F-Bindungsbildung mithilfe wässriger HF-Lösung am cyclischen Aminosilan **89** nach JURKSCHAT *et al*.[200]

Die in Schema 2.3.10 dargestellten Transformationen zeigen, dass unterschiedliche funktionelle Gruppen in Abhängigkeit des Reagenzes und der zugrunde liegenden Reaktionsbedingungen selektiv ausgetauscht werden können. Dieses Reaktivitätsverhalten wurde auch in verwandten Studien von SCHMITZ-DUMONT *et al.*[203] sowie STROHMANN *et al.*[204] beobachtet, die beide Si–C-Bindungsbrüche von Silicium-Phenyl-Gruppen nachweisen konnten. Sowohl der Einsatz von basischen Alkalimetallamiden als auch die Nutzung von elementarem Lithium konnte hierbei eine selektive Substitution der Phenyl-Gruppe am Siliciumzentrum bewirken.

In aktuellen Studien von VON DELIUS *et al*. aus dem Jahr 2023 werden diese selektiven Substitutionsprozesse ebenfalls aufgegriffen, wobei die Analyse eines selektiven Alkoxyaustauschs von Ethanol an Trimethoxysilanen **AT** im Fokus stand. Trotz umfangreicher Variationen der Reaktionsbedingungen konnte hierbei keine selektive Reaktionsführungsmethode entwickelt werden, die eine saubere Anreicherung des mono- oder disubstituierten Produkts (**AU** oder **AV**) ermöglichte (s. Schema 2.3.11).[205]

VON DELIUS *et al.*, **2023**



R^1 = H, Me, Ph, Mes, *t*Bu etc.

Schema 2.3.11 Alkoxyaustauschuntersuchungen nach VON DELIUS *et al.* mithilfe eines Trimethoxyorganosilans **AT**. Die Gruppe variierte dabei die Konzentration sowie die Art der Säure, die Reaktionsdauer und den organischen Rest R am Siliciumzentrum.[205]

Durch die Untersuchungen konnten wichtige Korrelationen in Abhängigkeit der variierten Reaktionsparameter und des Umsatzes bzw. der Selektivität dieser Funktionalisierungen festgestellt, allerdings noch keine selektiven Anreicherungstechniken erschlossen werden.

Bevor die Ergebnisse der eigenen Arbeit aufgegriffen und diskutiert werden, sollen im letzten Abschnitt des Literaturteils unterschiedliche asymmetrische und stereospezifische Syntheseverfahren von Verbindungen mit Si-stereogenen Zentren dargestellt werden. Die Untersuchungen solcher stereochemisch definierter Prozesse liefern hochrelevante Erkenntnisse über den möglichen Mechanismus am Siliciumzentrum und können dabei helfen, Reaktivitäten bzw. Selektivitäten, wie sie in Schema 2.3.11 dargestellt sind, besser zu verstehen, zu prognostizieren und letztlich dadurch auch kontrollieren zu können.

2.3.3 Aufbau und Synthese von Si-stereogenen Siliciumverbindungen

In der Literatur sind viele Darstellungen von Si-stereogenen Silanen zu finden, die in unterschiedlichen zusammenfassenden Arbeiten dargestellt sind.[206] Hierbei werden nicht nur Verfahren zum Aufbau zentraler stereogener Siliciumzentren vorgestellt, sondern auch stereospezifische Synthesen aufgegriffen, die unter einem definierten stereochemischen Verlauf stattfinden. Wichtige Pioniere, deren Arbeiten im weiteren Verlauf des Unterkapitels immer wieder aufgegriffen werden, sind u.a. SOMMER[109], TOMOOKA[207] und OESTREICH[208]. Auch die Studien der eigenen Arbeitsgruppe ebneten den Weg für neue Si-stereogene Silane und untersuchten zudem die stereochemische Stabilität dieser Verbindungen.[209]

2.3.3.1 Methoden der Racematspaltung

Die erstmalige Synthese einer Si-stereogenen Verbindung **91** gelang KIPPING im Jahr 1907, indem er die optische Aktivität von synthetisierten Organosilanen untersuchte.[210,211] Somit konnte er als Erster den Nachweis von asymmetrischen tetraedrischen Siliciumverbindungen liefern, die nach CIP-Nomenklatur eine (*S*)- bzw. (*R*)-Konfiguration aufweisen können.[212] SOMMER *et al*. konnten Mitte des 20. Jahrhunderts ein Verfahren für stereochemisch angereicherte chirale Siliciumverbindungen etablieren, in dem die Arbeitsgruppe Methoxymethyl-1-naphthyl-phenylsilan in racemischer Form mit (–)-Menthol umsetzte und das korrespondierende Menthoxysilan **92** als Diastereomerengemisch in Lösung erhielt. Die Verbindung kristallisierte dabei diastereoselektiv im Zuge einer Racematspaltung aus, sodass lediglich ein Diastereomer in kristalliner Form erhalten wurde. Eine genaue Angabe der stereochemischen Reinheit war zu dieser Zeit durch die Messung des Schmelzpunkts, des Drehwerts und durch den Vergleich von wenig strukturell aufgeklärten Verbindungen nur begrenzt möglich, wobei angesichts der literaturbekannten Angaben auf eine hohe Anreicherung des (S_{Si})-konfigurierten Diastereomers (S_{Si})-**92** geschlossen wurde.[109,213]

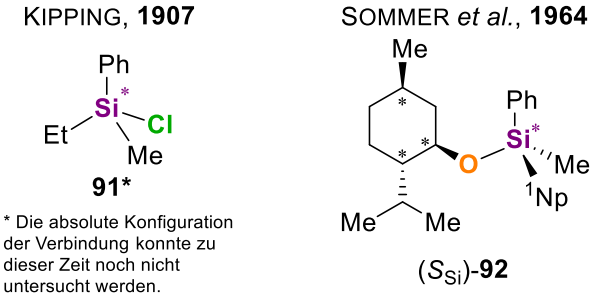


Abbildung 2.3.2 Chirale tetravalente Organosilane nach KIPPING[210] und SOMMER *et al*.[213]

Die gute Separation der Diastereomere (S_{Si})-**92** und (R_{Si})-**92** – in der Literatur auch als SOMMER-Silan bekannt – konnte damals mithilfe fraktionierter Kristallisation zwar nicht genauer analysiert werden.

Jedoch lieferte die große Differenz der beiden Schmelzpunkte von ca. 30 °C einen ersten Hinweis auf stark unterschiedliche Wechselwirkungen der beiden Diastereomeren im Festkörper.[213]

Einige Jahre später konnten SOMMER *et al*. mithilfe der synthetisierten Si-stereogenen Verbindungen den stereochemischen Verlauf mehrerer Transformationen untersuchen, in denen unterschiedliche funktionelle Gruppen am Siliciumzentrum substituiert wurden. Neben dem selektiven Aufbau sollte auch der Erhalt von Si-stereogenen Zentren in anschließenden Transformationen untersucht werden, da die chirale Information nur mithilfe von stereospezifischen Mechanismen erhalten bleibt. Dabei konnte die Gruppe von SOMMER mittels Messung der optischen Aktivität und der Aufklärung der absoluten Konfiguration weniger chiraler Organosilane Rückschlüsse auf die absolute Konfiguration anderer Verbindungen ziehen und damit den stereochemischen Verlauf der entsprechenden Reaktionen postulieren.[213,214] Gemäß dem WALDEN-Cyclus[215], nach dem Reaktionen am Tetrelzentrum unter Retention (S_Ni) oder Inversion (S_N2) der Konfiguration ablaufen können, wird die grundlegende tetraedrische Anordnung am Siliciumzentrum nicht zerstört. Im Folgenden sind die stereochemischen Verläufe von ausgewählten Substitutionsreaktionen nach SOMMER *et al*. gelistet.[213,214]

Tabelle 2.3.1 Übersicht der stereochemischen Verläufe ausgewählter Substitutionsreaktionen an funktionalisierten Si-stereogenen Verbindungen nach SOMMER *et al*.[213]

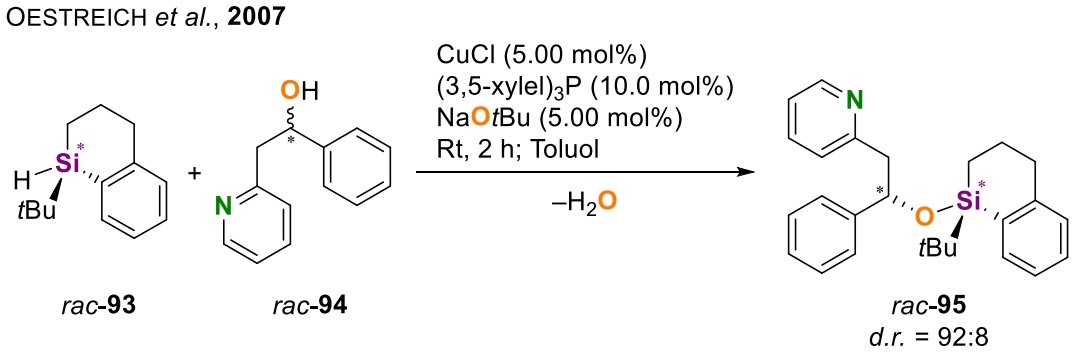
Substrat[1]	Reagenz	Produkt	Stereochemischer Verlauf
(–)-$R^1R^2R^3$Si–X	MeOH	(–)-$R^1R^2R^3$Si–OMe	➔ **Inversion**
(–)-$R^1R^2R^3$Si–X	H_2O	(–)-$R^1R^2R^3$Si–OH	➔ **Inversion**
(–)-$R^1R^2R^3$Si–X	$LiAlH_4$	(+)-$R^1R^2R^3$Si–H	➔ **Inversion**
(+)-$R^1R^2R^3$Si–H	X_2	(–)-$R^1R^2R^3$Si–X	➔ **Retention**
(–)-$R^1R^2R^3$Si–OMe	$LiAlH_4$	(–)-$R^1R^2R^3$Si–H	➔ **Retention**
(–)-$R^1R^2R^3$Si–OH	$LiAlH_4$	(–)-$R^1R^2R^3$Si–H	➔ **Retention**

[1] Die organische Reste R sowie das Halogenatom X wurden der Übersicht halber allgemein abgekürzt: R^1 = Me, R^2 = Ph, R^3 = ^{1}Np, X = Cl, Br.

Wie der Tabelle 2.3.1. zu entnehmen ist, verliefen bzw. verlaufen alle Substitutionsreaktionen an Halogensilanen unter Inversion der Konfiguration, sodass ein S_N2-artiger Mechanismus angenommen werden konnte. Bei der Verwendung von Si–O-funktionalisierten Silanen kommt es wiederum zur Retention der Si-stereogenen Konfiguration, was auf einen S_Ni-artigen Mechanismus schließen lässt. Hierbei könnte es zu einer Vorkoordination des harten Sauerstoffatoms an das harte Lithiumatom des Lithiumaluminiumhydrids nach dem HSAB-Konzept kommen, sodass die Reduktion stereochemisch von der gleichen Seite ablaufen könnte. Im Jahr 1972 bestätigten SOMMER *et al*. diese Hypothese experimentell, indem sie Di-*iso*-butylaluminiumhydrid als

Reduktionsmittel nutzten und stets eine Retention der Konfiguration detektierten.[216] In den 1980er Jahren konnten CORRIU *et al*.[217] diese stereochemischen Untersuchungen der Arbeitsgruppe von SOMMER bestätigen.

Mithilfe der fraktionierten Kristallisation im Zuge einer Racematspaltung war es also nicht nur möglich, den chiralen Zugang von Si-stereogenen Silanen zu ermöglichen, sondern gleichzeitig den stereochemischen Verlauf von spezifischen Substitutionsreaktionen aufzuklären und hieraus Mechanismusprinzipien abzuleiten. OESTREICH *et al*. konnten basierend auf solch einer Racematspaltung eine Variation entwickeln, bei der ein racemisches Organosilan *rac*-**93** mit einem racemischen sekundären Alkohol *rac*-**94** in Reaktion gebracht wurde und sich das Produkt *rac*-**95** in racemischer Form diastereoselektiv bildete. Hierbei handelt es sich um eine kinetische Racematspaltung, bei der ein Diastereomer aufgrund kinetischer Kontrolle der Reaktion angereichert werden kann (s. Schema 2.3.12).[218,219]



Schema 2.3.12 Kinetische Racematspaltung mithilfe eines racemischen sekundären Alkohols *rac*-**94** am racemischen Monosilan *rac*-**93** nach OESTREICH *et al*. Das racemische Produkt *rac*-**95** wird diastereoselektiv aufgrund kinetischer Differenzierung beider diastereomeren Übergangszustände mit hoher Anreicherung gebildet.[218]

Der Vorteil bei solchen kinetischen Racematspaltungen gegenüber einer Trennung mithilfe diastereoselektiver Kristallisation besteht in der direkten und kontrollierten Anreicherung während der Reaktion selbst, ohne dass die Stereoselektivität maßgeblich von der Aufarbeitung des Produkts abhängt. Allerdings fällt das Produkt im Vergleich zu den Studien von SOMMER *et al*. hierbei als Racemat und somit nicht enantiomerenrein an.

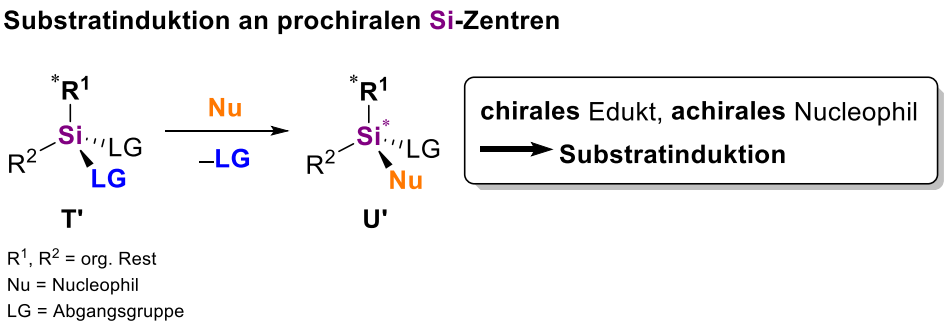
Der Zugang von hoch enantio- und diastereomerenangereicherten Verbindungen über solche Racematspaltungen ist allerdings begrenzt, da die kinetische Kontrolle auf Substrat und Reagenz optimiert sein sollte. So weisen die beiden Diastereomere des SOMMER-Silans **92** eine signifikante Schmelzpunktdifferenz auf, was einen Grund für die schnellere Kristallisationsfähigkeit des (S_{Si})-konfigurierten Produkts darstellen könnte. Dabei wird zudem nur eines der beiden Diastereomere mit einer maximalen Ausbeute von 50% angereichert. Bei einer kinetischen

Racematspaltung sollten hingegen die beiden zueinander diastereomeren Übergangszustände energetisch voneinander differenziert werden können, was ebenfalls von der elektronischen und geometrischen Struktur der reagierenden Moleküle abhängt.

Im Folgenden wird ein alternativer Zugang zur Bildung von Si-stereogenen Verbindungen aufgezeigt, der neben einer parallelen Enantiomeren- und Diastereomerenselektivität auch eine Ausbeute von nahezu 100% zulässt.

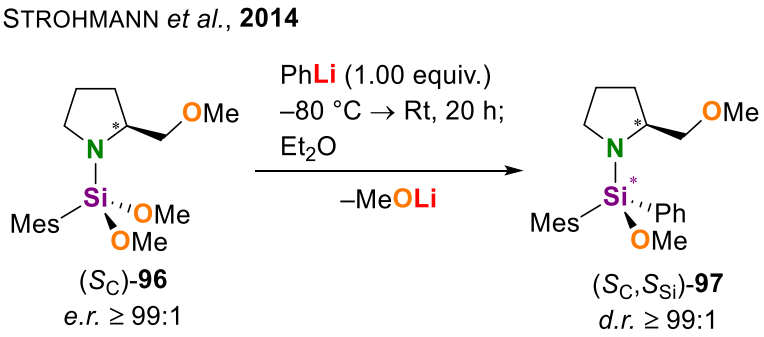
2.3.3.2 Chirale Substratinduktionen

Neben verschiedenen Methoden der Racematspaltung stellt die Substratinduktion eine weitere Möglichkeit dar, neue Chiralitätselemente aufzubauen. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren der asymmetrischen Synthese, bei der ein vorhandenes Chiralitätselement im Substrat ein neues Chiralitätselement unter Reaktion mit einem achiralen Reagenz induziert. Für den Aufbau Si-stereogener Chiralitätszentren an Substraten heißt dies, dass ein C-stereogenes Zentrum oder eine andere chirale Information des Substrats eine stereochemische Induktion im Zuge einer Reaktion am prochiralen Siliciumzentrum hervorruft. Solch eine Reaktion könnte z.B. eine chemoselektive Substitutionsreaktion einer Abgangsgruppe LG darstellen (s. Schema 2.3.13).



Schema 2.3.13 Allgemeine vereinfachte Darstellung einer Substratinduktion am chiralen Substrat **T'**. Das Chiralitätselement am Rest R^1 bewirkt eine stereochemische Induktion im Zuge der monoselektiven Substitutionsreaktion einer Abgangsgruppe LG eines angreifenden achiralen Nucleophils Nu am prochiralen Siliciumzentrum.[11,95]

Neben MASUDA *et al.*[220] und TOMOOKA *et al.*[221] konnte JONATHAN BAUER aus dem eigenen Arbeitskreis mehrere chirale Si-stereogene Verbindungen im Rahmen einer substratinduzierten asymmetrischen Synthese aufbauen. Hierzu nutzte er C-stereogene Dimethoxysilane, die er mit unterschiedlichen Lithiumorganylen bzw. Lithiumamiden versetzte, wodurch eine chemoselektive Monosubstitution einer Methoxygruppe am Siliciumzentrum realisiert wurde (s. Schema 2.3.14).[198,222,223]

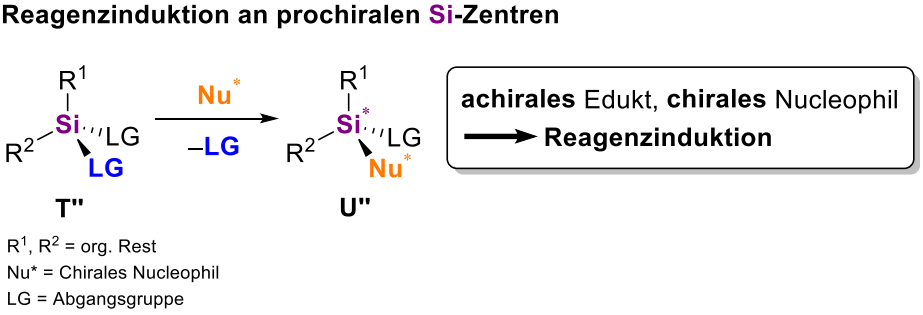


Schema 2.3.14 Substratinduktion des Si–N,O-funktionalisierten Silans (S_C)-**96** mittels PhLi nach STROHMANN *et al*. Dabei konnte das Produkt (S_C,S_{Si})-**97** diastereomerenrein synthetisiert werden.[198]

Die substratkontrollierte asymmetrische Synthese setzt voraus, dass das chirale Substrat in einem vorherigen Schritt hochstereoselektiv angereichert werden kann, um eine hohe Diastereomerenreinheit im Folgeschritt zu gewährleisten.

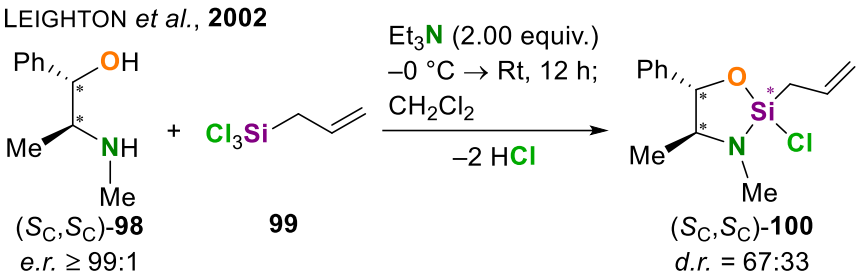
2.3.3.3 Chirale Reagenzinduktionen

Eine weitere Möglichkeit, ein Si-stereogenes Zentrum aufzubauen, stellt die in Kapitel 2.1.2 bereits aufgegriffene reagenzinduzierte Synthese dar, bei der ein achirales Substrat mit einem chiralen Nucleophil reagiert (s. Schema 2.3.15).



Schema 2.3.15 Allgemeine vereinfachte Darstellung einer Reagenzinduktion am achiralen Substrat **T"**. Das Chiralitätselement am Nucleophil Nu* bewirkt eine stereochemische Induktion im Zuge der monoselektiven Substitutionsreaktion einer Abgangsgruppe LG am prochiralen Siliciumzentrum.[11,95]

In der Literatur lassen sich zahlreiche Beispiele für solche reagenzinduzierten asymmetrischen Synthesen finden, die beispielsweise von FINKBEINER *et al*.,[224] TAMAO *et al*.[225] oder CORRIU *et al*.[226] untersucht wurden. Die funktionellen Gruppen des jeweiligen chiralen Reagenzes unterscheiden sich bei allen Ergebnissen, wobei die Synthese mithilfe eines natürlich vorkommenden enantiomerenreinen Naturstoffderivats, auch als *ex chiral pool* Synthese bekannt, gelingt. LEIGHTON *et al*. haben im Jahr 2002 Derivate von Pseudoephedrin (S_C,S_C)-**98** genutzt, um chirale Allyl-funktionalisierte Organosilane aufzubauen. Diese können wiederum für die enantioselektive Allylierung von Aldehyden in der präparativen Synthese eingesetzt werden (s. Schema 2.3.16).[227]

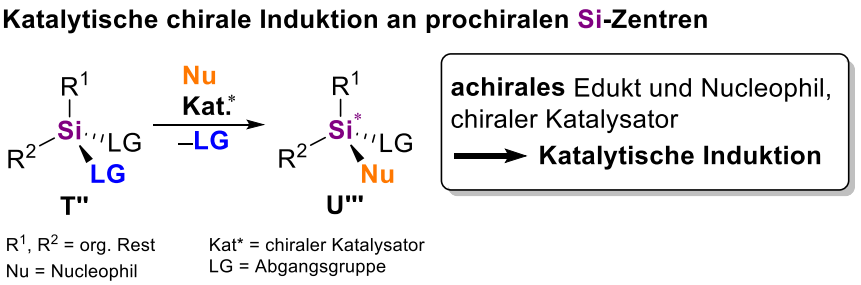


Schema 2.3.16 Reagenzinduktion am Allyltrichlorsilan (**99**) mittels eines Pseudoephedrinderivats (S_C,S_C)-**98** nach LEIGHTON *et al*. Das chirale Produkt ermöglicht dabei stereoselektive Allylierungen von Aldehyden, die mit einem Enantiomerenverhältnis bis zu *e.r.* = 98:2 angereichert werden können.[227]

Sowohl für die Substratinduktion als auch die Reagenzinduktion sind stöchiometrische Mengen des chiralen Moleküls notwendig, um eine hohe Ausbeute des entsprechenden Produkts zu bilden. Im letzten Unterkapitel wird die katalytische asymmetrische Induktion vorgestellt, bei der lediglich katalytische Mengen an chiraler Substanz für eine stereoselektive Anreicherung benötigt werden.

2.3.3.4 Katalytische chirale Induktionen

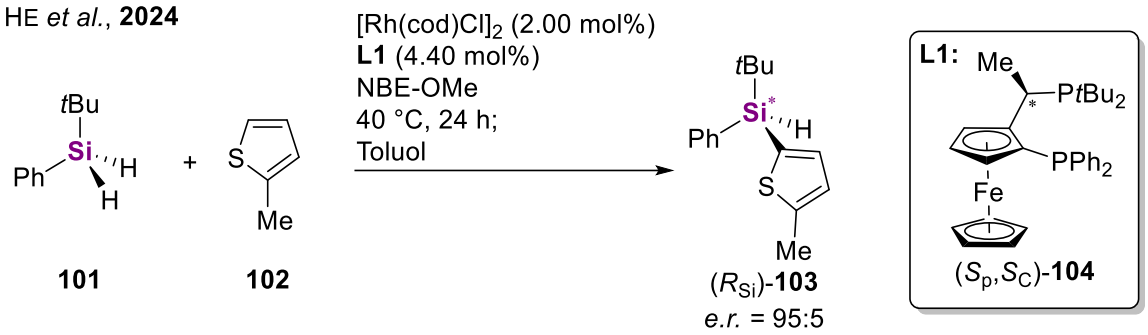
Die katalytische Induktion von Si-stereogenen Zentren wird mithilfe eines chiralen Katalysators an einer prochiralen Siliciumverbindung realisiert, bei der ein Reagenz monoselektiv eine Abgangsgruppe am Siliciumzentrum substituiert und dazu ein neues Chiralitätszentrum induziert (s. Schema 2.3.17).



Schema 2.3.17 Allgemeine vereinfachte Darstellung einer katalytischen Induktion am achiralen Substrat **T''**. Das Chiralitätselement am chiralen Katalysator Kat.* bewirkt eine stereochemische Induktion im Zuge der monoselektiven Substitutionsreaktion einer Abgangsgruppe LG am prochiralen Siliciumzentrum mithilfe des Nucleophils Nu.[11,95]

Diese stereochemische Anreicherungsmethode wird aufgrund der hohen Atomökonomie sowie der Recyclingfähigkeit des chiralen Katalysators und der damit verbundenen ökologischen Effizienz intensiv erforscht und lässt sich daher in einer Vielzahl an Publikationen finden. Neben CHEN *et al.*[228] oder Nobelpreisträger BENJAMIN LIST[229], der mit seiner Arbeitsgruppe solche asymmetrischen Synthesen an funktionalisierten Organosilanen untersuchte, haben insbesondere HE *et al.* wichtige Studien zu katalytischen asymmetrischen Synthesen durchgeführt.[230] Bei den Untersuchungen hat die Gruppe verschiedene Organosilane mit zwei Si–H-Funktionalitäten mittels *in situ* gebildeter

chiraler Übergangsmetallkomplexe und unterschiedlicher Nucleophile in Reaktion gebracht, um eine Si–H-Bindung chemoselektiv zu substituieren und darüber hinaus hohe stereochemische Anreicherungen zu generieren (2.3.18).[231]



Schema 2.3.18 Katalytische chirale Induktion am prochiralen Organosilan **101** mittels 2-Methylthiophen (**102**) nach HE *et al*. Mittels des chiralen Josiphos-Liganden L1 findet eine stereochemische Induktion am Siliciumzentrum statt, sodass das chirale Produkt (R_{Si})-**103** enantiomerenangereichert synthetisiert wird.[231]

Das in Schema 2.3.18 aufgegriffene Beispiel stellt nur eine von vielen Funktionalisierungsmöglichkeiten der Studien von HE *et al.* dar, die auf viele aromatische Reaktanden unter vergleichbarer Enantiomerenreinheit übertragbar sind. Dabei findet die Substitution einer Si–H-Funktionalität chemoselektiv statt, sodass in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen Ausbeuten von bis zu 90% quantifiziert werden konnten.[231]

Fazit: *Der industrielle Zugang von molekularen Siliciumverbindungen erfolgt über elementares Silicium, welches im Zuge einer Schmelzflusselektrolyse aus Siliciumdioxid zugänglich ist und anschließend durch die MÜLLER-ROCHOW-Synthese in Organochlorsilane umgewandelt werden kann. Die sehr reaktiven Si–Cl-Bindungen reagieren in Folgereaktionen mit unterschiedlichen Nucleophilen unselektiv, sodass eine Kontrolle zwischen Mono- und Mehrfachsubstitutionen nur unter bestimmten Reaktionsbedingungen realisiert werden kann. Si–O- und Si–N-Funktionalitäten können hingegen selektiv mithilfe unterschiedlicher Reagenzien substituiert werden. Die genauen Gründe für diese Selektivitäten sind bislang nicht untersucht worden. Darüber hinaus finden Mehrfachsubstitutionen bei der Verwendung reaktiver Lithiumnucleophile in polaren Lösungsmitteln an Trimethoxysilanen nicht unkontrolliert statt und können gut gesteuert werden. Mithilfe des Aufbaus und der Umwandlung von Si-stereogenen Verbindungen lassen sich Rückschlüsse auf den stereochemischen Verlauf und damit auf den konkreten Mechanismus der Reaktion schließen, was eine genauere Vorhersage der jeweiligen Reaktivitäten ermöglichen könnte. Der Aufbau von chiralen Siliciumverbindungen erfolgt durch unterschiedliche Anreicherungsmethoden, bei der ein zusätzliches Chiralitätselement eine stereochemische Induktion an prochiralen Siliciumzentren bewirkt.*

3. Motivation und Zielsetzung

Im vorangegangenen Literaturteil dieser Arbeit wurden grundlegende Strategien zur **selektiven Synthese** von **Aminomethoxysilanen AX** vorgestellt, die als zentrale **Schlüsselverbindungen** für **zielgerichtete Funktionalisierungen** am Siliciumzentrum dienen. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine **vielseitige Reaktivität** aus, deren kinetische und mechanistische Grundlagen bislang jedoch nur unvollständig verstanden sind.

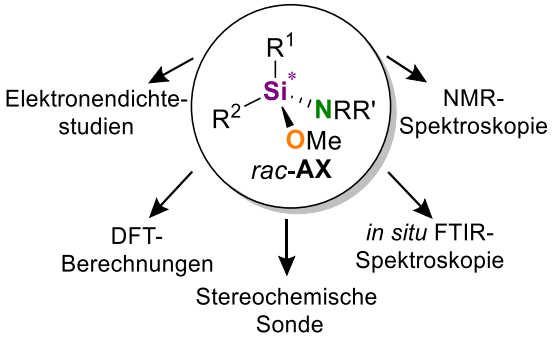
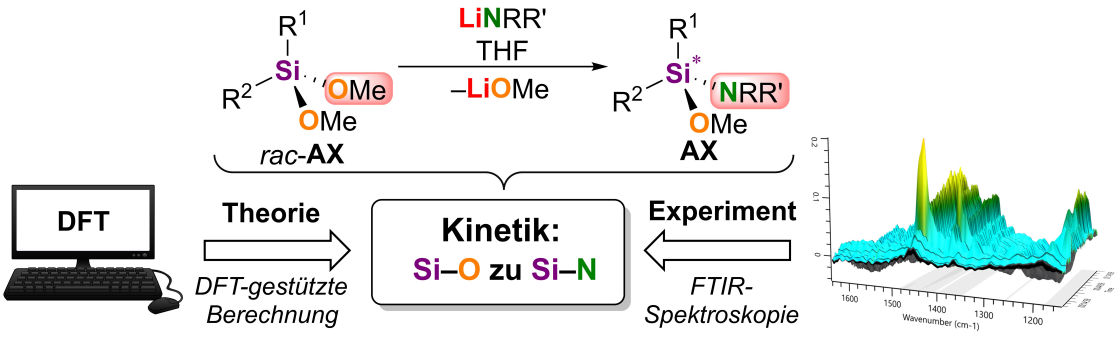


Abbildung 3.1 Analyse der Synthesen und Transformationen von Aminomethoxysilanen *rac*-**AX** mithilfe ausgewählter analytischer Methoden.

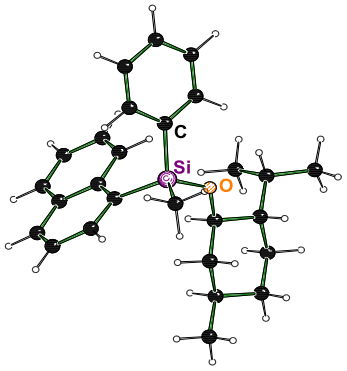
Ziel dieser Arbeit ist daher, mithilfe **unterschiedlicher analytischer Methoden und Techniken** sowohl die **selektive Synthese** als auch die **kontrollierte Transformation** von Aminomethoxysilanen zu untersuchen. Im Zuge dessen soll das **Portfolio** an synthetisch zugänglichen primären (**NRH**) und sekundären (**NR_2**) Aminomethoxysilanen substanziell **erweitert** werden. Darüber hinaus sollen diese Silane gezielt **isoliert** und **vollständig charakterisiert** werden.

Ausgehend von einer **Vielzahl synthetisierter Aminomethoxysilane** soll ein Modellsystem ausgewählt werden, das sich nicht nur durch gute Löslichkeit, sondern auch durch eine **definierte Reaktivität** auszeichnet und sich somit für **spektroskopische Untersuchungen** in Lösungen eignet. Der **Reaktionsmechanismus** soll zunächst durch **DFT-gestützte quantenchemische Berechnungen** modelliert werden, wobei die **Aktivierungsenergie E_A** aus dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt abgeleitet werden soll. Anschließend soll am ausgewählten Modellsystem mittels ***in situ* Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie** (kurz: FTIR) der Reaktionsverlauf erfasst werden und die Aktivierungsenergie **E_A experimentell** bestimmt werden, um sie direkt mit den **quantenchemisch berechneten Werten** vergleichen zu können (s. Schema 3.1).



Schema 3.1 Untersuchung von Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen **AY** durch DFT-Berechnungen und *in situ* FTIR-Spektroskopie zur mechanistischen und kinetischen Validierung.

Für die Modellierung der skizzierten **quantenchemischen Berechnungen** ist es entscheidend zu verstehen, wie **Lithiumamide strukturell** vorliegen bzw. welche **Aggregationen** auftreten. Hierfür soll die Struktur verschiedener Lithiumamide mittels **Einkristallröntgenstrukturanalyse** in etherischen Lösungsmitteln untersucht werden.

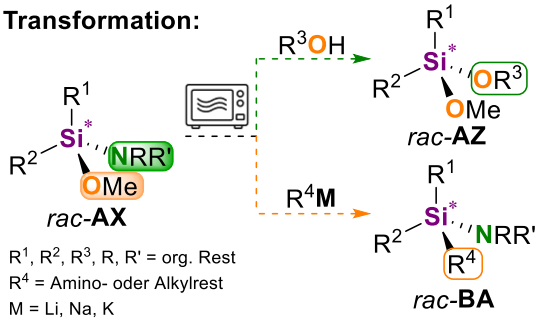


(S_{Si})-**Diastereomer,** (S_{Si})-**92**

Abbildung 3.2 Si-stereogene Diastereomere mit (S_{Si})- und (R_{Si})-Konfiguration nach SOMMER *et al.*[212] als Ausgangspunkt für stereochemisch differenzierte Synthesen.

Diese Methode könnte nicht nur zur **strukturellen Aufklärung** von lösungsmittelabhängigen Aggregationen beitragen, sondern soll auch die **absolute Konfiguration** kristallisierter **Si-stereogener** Verbindungen aufklären. Solche Siliciumverbindungen lassen sich darüber hinaus gezielt als **stereochemische Sonden** einsetzen, um Einblicke in den stereochemischen Verlauf von Reaktionen zu gewinnen (s. Abbildung 3.2). Zugleich sollen **asymmetrische** Induktionsprozesse hinsichtlich der **Quantifizierung von Stereoisomerenverhältnissen** aufgeklärt und wichtige Hinweise auf **Reaktivität und Mechanismus** hieraus abgeleitet werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die **Reaktivität funktionalisierter Aminomethoxysilane** *rac*-**AX** in verschiedenen Transformationen untersucht. Der Fokus liegt dabei auf **substrat- und reagenzgesteuerten** Spaltungen von **Si–N- und Si–O-Bindungen** im Rahmen von Alkoholysen und nucleophilen Substitutionen mit Lithiumreagenzien. Während Si–N-Bindungen mithilfe von Phenol und Silanolen zu neuen Si–OR-Funktionalitäten umgewandelt werden können, werden Methoxygruppen selektiv durch Lithiumnucleophile abgespalten (s. Schema 3.2).



Schema 3.2 Reagenzspezifische Si–N- und Si–O-Bindungsspaltung an Aminomethoxysilanen *rac*-**AX** mithilfe von Mikrowellenbestrahlung.

Ein **zentrales Werkzeug** zur Bewertung der Reaktivitätsunterschiede entsprechender Bindungen sollen **Elektronendichtestudien** darstellen, bei denen insbesondere **Si–N-, Si–O- und Si–C-Bindungen** analysiert werden. Hierzu sollen erneut zwei komplementäre methodische Ansätze **kombiniert** und miteinander **verglichen** werden: Für die Analyse sollen sowohl **hochaufgelöste experimentelle Festkörperstrukturdaten** als auch **Daten aus DFT-Berechnungen** zur

topologischen Untersuchung herangezogen werden. Die resultierenden Elektronendichteverteilungen, Laplacian-Werte und BADER-Ladungen sollen methoden- und molekülspezifisch evaluiert werden, um strukturelle Unterschiede in den **Bindungstypen** mit beobachteten **Reaktivitäten** in **Korrelation setzen** zu können (s. Abbildung 3.3).

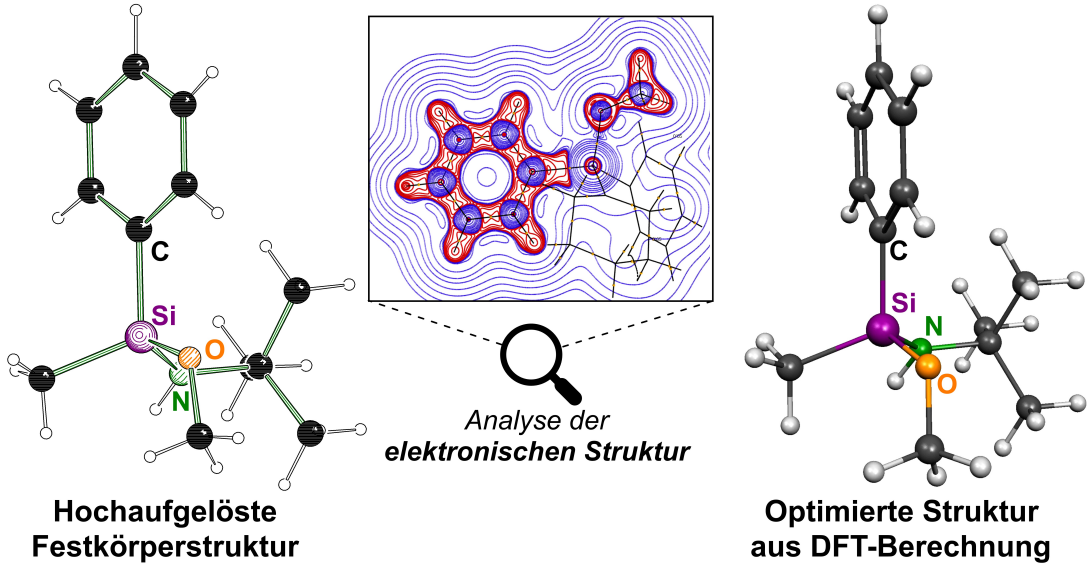
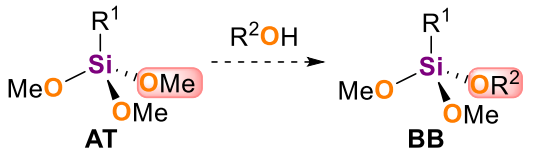


Abbildung 3.3 Elektronendichteanalysen auf Basis perspektivisch verfügbarer hochaufgelöster Strukturdaten und DFT-gestützter berechneter Daten zur Aufklärung der elektronischen Struktur und zur Analyse von unterschiedlichen Bindungstypen am Siliciumzentrum.[191]

In Kombination mit den zuvor beschriebenen Untersuchungen soll eine **neue Synthesestrategie** entwickelt werden, um unterschiedliche Alkoxyfunktionen am Siliciumzentrum einzuführen. Als Ausgangsstoffe dienen dabei sowohl **Di-** als auch **Trimethoxysilane**, bei denen jeweils eine **Methoxygruppe selektiv** durch **sterisch anspruchsvollere Alkoxygruppen** ersetzt werden soll. Ferner soll hierbei untersucht werden, ob ein **Reaktivitätsunterschied** zwischen Methoxy- und Alkoxygruppen tatsächlich vorliegt und eine **Substitution** der unterschiedlich großen Alkoxyfunktionalitäten in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs **stufenweise** möglich ist.

Methoxy-Alkoxyaustausch:



R^1, R^2 = org. Rest

Selektivitätssteuerung
- Einfluss des **Lösungsmittels**
- Bildung von **Gleichgewichten**
- Art des Alkohols

Schema 3.3 Selektive Substitution einer Methoxygruppe an Trimethoxysilanen **AT** zur Darstellung unsymmetrischer Alkoxydimethoxysilane **BB**.

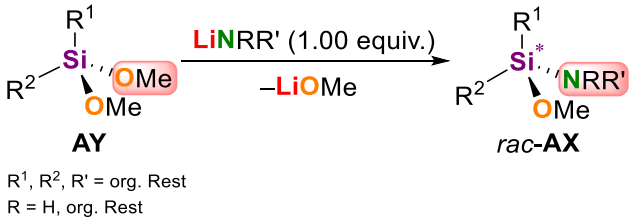
Mithilfe solcher **unsymmetrischen Alkoxymethoxysilane** soll eine **einfache** und **kostengünstige** Herstellungsmethode für **silikonrelevante Ausgangsstoffe** etabliert werden, die sich auch für eine möglichst **kosteneffiziente** Herstellung in industriellem Maßstab eignet.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Forschungsergebnisse unterschiedlicher Reaktivitätsstudien an funktionalisierten Organosilanen vorgestellt und diskutiert. Im Fokus stehen hierbei Substitutionsreaktionen an Alkoxysilanen mit Si–O-Funktionalitäten und Aminosilanen mit Si–N-Funktionalitäten, deren Substitutionsverhalten am Siliciumzentrum hinsichtlich chemo- und stereoselektiver Transformationsprozesse untersucht wird. Die grundlegenden Synthesestrategien werden durch die Vorarbeiten von JONATHAN BAUER (eigener Arbeitskreis) und die Ergebnisse der eigenen Masterarbeit gestützt sowie um den Zugang bislang unbekannter Verbindungen im ersten Teil erweitert. In den weiteren Kapiteln werden dabei verschiedene Fragestellungen fokussiert, die sukzessiv in den folgenden Unterkapiteln beantwortet werden:

1. ***Können neue Si–N,O-funktionalisierte Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen synthetisiert werden?*** *(s. Kapitel 4.1)*
2. ***Welche Transformationsstrategien von Si–N-Bindungen können neu entwickelt werden, um den Zugang zu Alkoxymethoxysilanen zu vereinfachen?*** *(s. Kapitel 4.1)*
3. ***Wie verläuft der bislang unaufgeklärte Mechanismus von Lithiumamidsubstitutionen an Methoxysilanen?*** *(s. Kapitel 4.1)*
4. ***Inwieweit beeinflusst die elektronische Struktur der Bindungen am Siliciumzentrum die Reaktivität in chemischen Reaktionen und lässt Rückschlüsse auf das Reaktivitätsverhalten in Substitutionsreaktionen zu?*** *(s. Kapitel 4.2)*
5. ***Können aus den kombinierten Erkenntnissen der Reaktivitätsprinzipien aus Struktur- und Mechanismusuntersuchungen neue selektive Funktionalisierungsmöglichkeiten erschlossen werden?*** *(s. Kapitel 4.3)*

Zunächst werden die synthetischen Zugänge und selektiven Funktionalisierungsmöglichkeiten von Methoxysilanen (Si–OMe) durch Lithiumamide (R_2NLi) behandelt (s. Schema 4.1), um im Anschluss mithilfe unterschiedlicher analytischer Methoden sowie der Einführung von Si-stereogener Chiralität Rückschlüsse auf den genauen Mechanismus solcher Reaktionen ziehen zu können.



Schema 4.1 Allgemeines Reaktionsschema der Lithiumamidsubstitution an Dimethoxysilanen **AY** zur Bildung von Aminomethoxysilanen *rac*-**AX**.

4.1 Umsetzungen von Methoxysilanen zu Aminosilanen

4.1.1 Selektive Einführung von Si–N-Bindungen an tetravalenten Dimethoxysilanen

Problemstellung

Durch die Entdeckung und kontinuierliche Optimierung der MÜLLER-ROCHOW-Synthese[179,181] (s. Kapitel 2.3) ist der Zugang zu unterschiedlichen Organochlorsilanen möglich. Die Selektivität der hierbei entstehenden Produkte, die eine variierende Anzahl an Si–Cl-Bindungen aufweisen, kann in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen zwar verändert, allerdings nicht auf die quantitative Herstellung eines einzelnen Produkts optimiert werden. Des Weiteren sind nur wenige Beispiele einer anschließenden selektiven Funktionalisierung dieser Chlorsilane, wie etwa der Substitution einer einzigen Si–Cl-Funktionalität, bekannt (s. Abbildung 4.1.1).

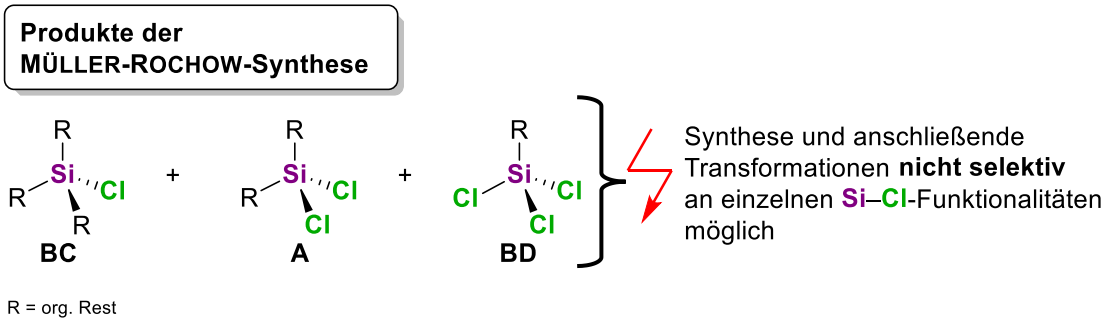
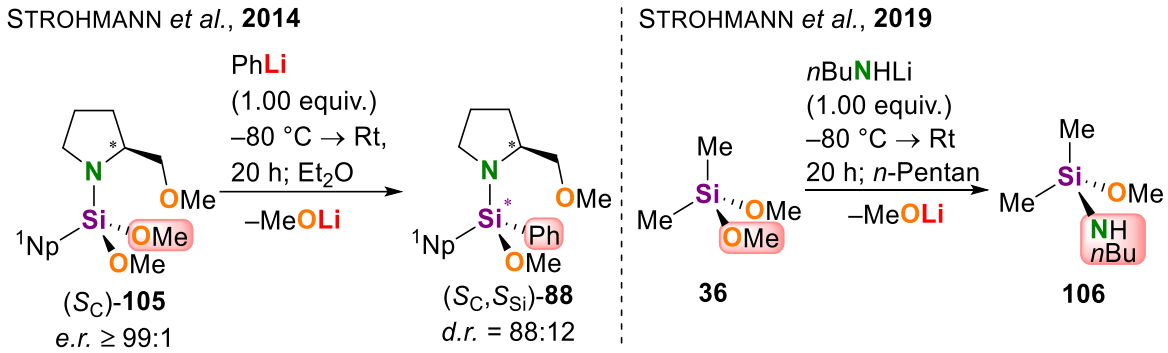


Abbildung 4.1.1 Organochlorsilane **BC**, **A** und **BD** der MÜLLER-ROCHOW-Synthese.[179,181] Sowohl die Herstellung als auch die anschließende Funktionalisierung einer Si–Cl-Gruppe im Rahmen des industriellen Prozesses kann aufgrund der hohen Reaktivität der funktionellen Gruppen nicht selektiv vorgenommen werden.

Dieser Thematik widmeten sich u.a. bereits JONATHAN BAUER[172,173,198] und LUKAS ZIBULA[191,193] aus dem eigenen Arbeitskreis, die Methoxysilane mit stabileren, weniger reaktiven Methoxygruppen mithilfe von Lithiumamiden am Siliciumzentrum substituierten, um Si–N-Bindungen aufzubauen. JONATHAN BAUER fokussierte sich darauf, den stereochemischen Verlauf anhand einzelner Si–N,O-funktionalisierter Silane in Substitutionsreaktionen aufzuklären. Mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte für Lithiumorganylsubstitutionen an Si-stereogenen Silanen eine Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum nachgewiesen werden, was Studien von EVA BARTH ebenfalls hinsichtlich anderer Substrate bestätigen konnten.[198][110] Ergänzend hierzu konnte LUKAS ZIBULA die Synthese für ausgewählte Substrate ausweiten und neue Aminomethoxysilane selektiv aufbauen.[191]



Schema 4.1.1 Umsetzung und Synthese von Si–N,O-funktionalisierten Silanen. Links: Substratkontrollierte asymmetrische Induktion am Aminomethoxysilan (S_C)-**105** mit Phenyllithium nach JONATHAN BAUER.[198] Rechts: Monoselektive Substitution einer Methoxygruppe mithilfe von *n*-Butyllithiumamid nach LUKAS ZIBULA.[191]

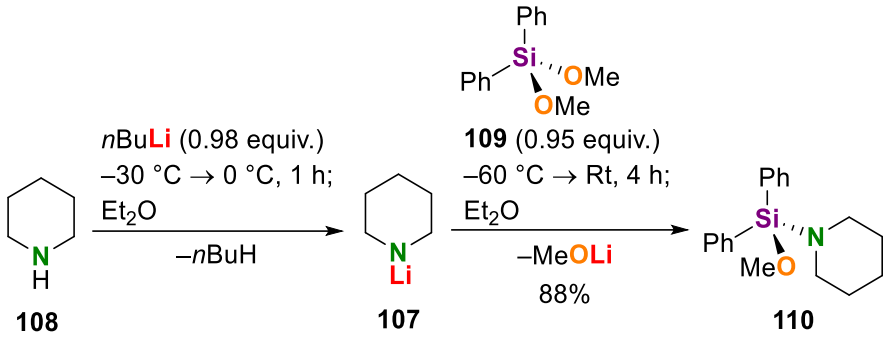
Beide dargestellten Reaktionen zeigen exemplarisch, dass die Synthese und Transformationen von Aminomethoxysilanen chemoselektiv (links und rechts) und unter hoher stereochemischer Anreicherung am jeweiligen Substrat verlaufen (links).

Inwieweit lässt sich diese Synthesestrategie auf weitere Substrate ausweiten und warum laufen solche Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum chemo- und stereoselektiv ab?

Diese zentrale Fragestellung wird im Laufe dieses Kapitels (4.1.1) detailliert ausgeführt und mithilfe von unterschiedlichen analytischen Methoden untersucht und diskutiert. Daher wird im Folgenden zunächst die Darstellung von mehreren neuen Aminomethoxysilanen und Derivaten vorgestellt und mit bereits durchgeführten Untersuchungen hinsichtlich des Umsatzes, der Selektivität und der Ausbeute verglichen.

4.1.1.1 Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen ausgehend von sekundären Aminen

Während die bislang durchgeführten Lithiumamidsubstitutionen von JONATHAN BAUER vor allem auf der Einführung von Pyrrolidid-Substituenten, also stickstoffhaltigen Fünfringsystemen, basiert, wurde in dieser Arbeit zunächst die Substitution mittels Lithiumpiperidid (**107**) betrachtet.[173] Hierfür wurde Piperidin (**108**) mithilfe von *n*-Butyllithium *in situ* deprotoniert, um im nächsten Schritt eine Methoxygruppe des Dimethoxydiphenylsilans (**109**) nucleophil zu substituieren (s. Schema 4.1.2).



Schema 4.1.2 Darstellung des Methoxypiperidinodiphenylsilans (**110**) mittels *in situ* gebildeten Lithiumpiperidids (**107**) aus Piperidin (**108**) und *n*-Butyllithium sowie Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in Diethylether.

Nach Zugabe aller Reagenzien wurde das gebildete Reaktionsgemisch unter inerten Bedingungen filtriert, um das angefallene Koppelprodukt Lithiummethanolat abzutrennen. Anschließend wurde der unter Vakuum eingeengte flüssige Rückstand im Zuge einer Vakuumdestillation gereinigt. Das Produkt **110** konnte mit einer Ausbeute von 88% erstmals isoliert und mithilfe von GC-MS-Analytik, NMR-Spektroskopie und einer elementaranalytischen Untersuchung charakterisiert werden. Im Folgenden wird eine erfolgreiche Messung dieser drei kombinierten Charakterisierungsanalytiken stets als *vollständig charakterisiert* bezeichnet. Bei der Reaktion wurde das Amin in Bezug auf *n*-Butyllithium in sehr geringem Überschuss eingesetzt, um einen quantitativen Umsatz des Lithiumorganyls zu erzielen. Denn dieses kann wiederum selbst als Nucleophil agieren und bei vergleichbaren Aktivierungsenergien Methoxygruppen am Siliciumzentrum austauschen.[110,111]

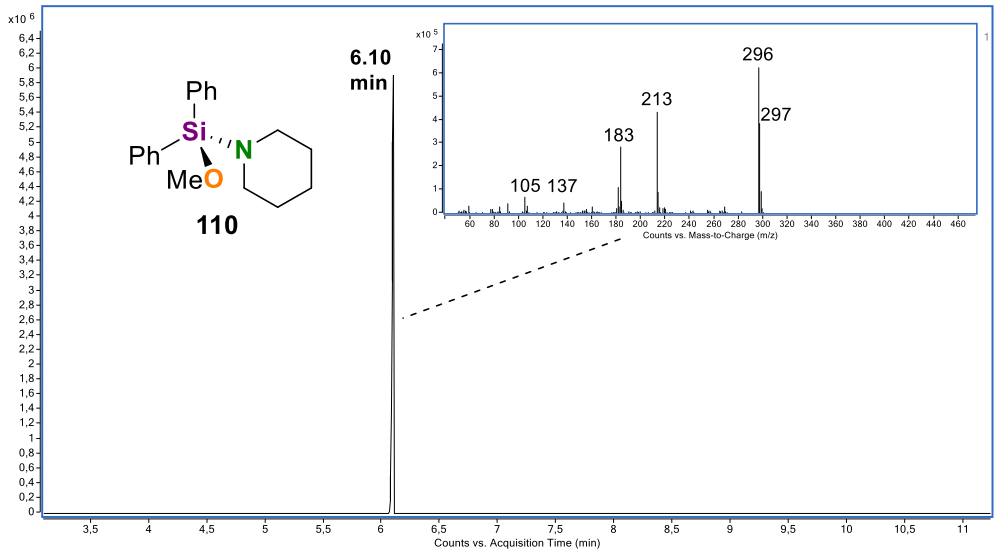


Abbildung 4.1.2 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des synthetisierten Aminomethoxysilans **110**. Das isolierte Produkt wurde in Diethylether gelöst und mittels GC/EI-MS untersucht.

Während LUKAS ZIBULA in analogen Lithiumamidsubstitutionen insbesondere auf *n*-Pentan als Lösungsmittel zurückgriff, wurde diese Reaktion nun nicht nur in Diethylether, sondern auch in THF sowie *n*-Pentan durchgeführt.[191] Hierbei ist zu konstatieren, dass die Substitution in THF bei gleicher Reaktionsführung schneller und unselektiver ablief, sodass sich teilweise das Zweifach-Substitutionsprodukt mit zwei Piperidino-Funktionalitäten nachweisen ließ. Unter Verwendung von *n*-Pentan findet die Reaktion hingegen langsamer statt, sodass ein niedrigerer Umsatz bei gleicher Reaktionszeit beobachtet wurde. Diese Beobachtung, die auf die unterschiedliche Aggregation der Lithiumamide in Lösung zurückzuführen ist, wird an späterer Stelle noch einmal aufgegriffen und detaillierter diskutiert. Die weiteren Lithiumamidsubstitutionen an Methoxysilanen wurden daher nahezu ausnahmslos in Diethylether durchgeführt.

Das Aminomethoxysilan **110** kristallisierte nach vier Tagen aus Diethylether bei –30 °C in Form von farblosen Blöcken. Die Festkörperstruktur konnte mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (s. Abbildung 4.1.3).

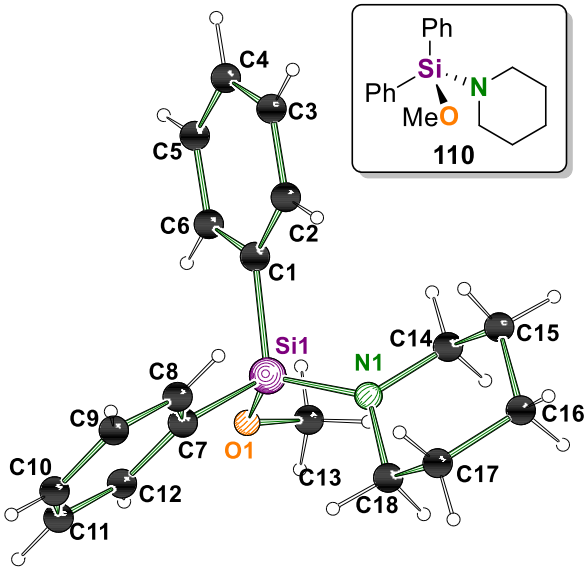


Abbildung 4.1.3 Molekulare Struktur von Methoxypiperidinodiphenylsilan (**110**) im Festkörper. Die Fehlordnung der drei Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom C13 wurde der Einfachheit halber nicht visualisiert; alle Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6539(2), Si1–N1 1.7051(2), Si1–C1 1.87281(19), Si1–C7 1.8667(2), O1–C13 1.4188(4), N1–C14 1.4647(3); N1–Si1–O1 115.389(11), C7–Si1–O1 102.988(12), C1–Si1–O1 108.036(9), C13–O1–Si1 120.85(2), C18–N1–Si1 121.251(16).[i]

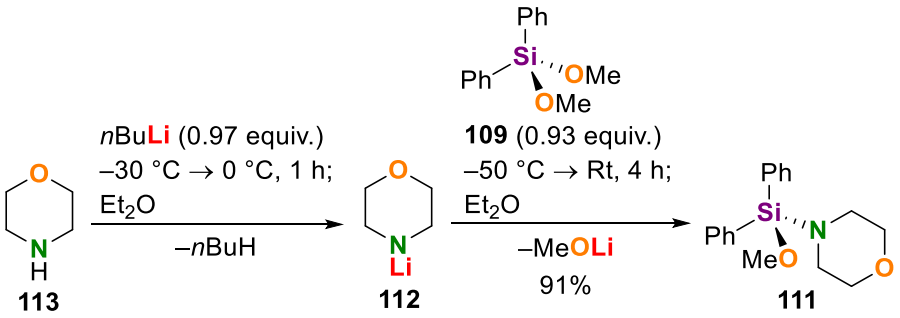
Das Aminomethoxysilan **110** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die am Kohlenstoffatom C13 gebundenen Wasserstoffe wiesen eine Fehlordnung auf, die durch die Verfeinerung zweier Positionen mit einem Besetzungsgrad von jeweils 50% modelliert wurde.

[i] Die genauen kristallographischen Angaben zur strukturellen Verfeinerung sind am Ende des Unterkapitels tabellarisch gelistet.

Alle Bindungslängen und -winkel am leicht verzerrt tetraedrischen Siliciumzentrum weisen keine nennenswerten Abweichungen zu literaturbekannten Strukturderivaten auf.[193] Bei der Si–O-Bindung handelt es sich um die kürzeste Silicium–Heteroatom-Bindung der Festkörperstruktur von **110**, die um ca. 0.05 Å kürzer ist als die entsprechende Si–N-Bindung. Die Si–C-Bindungen weisen eine charakteristische Länge von 1.86-1.87 Å auf.[122,191,232]

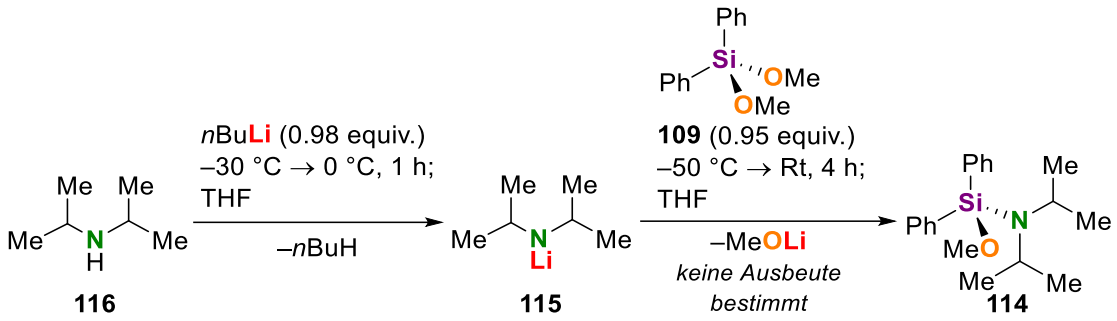
Die Struktur wurde mittels MoK$_\alpha$-Strahlung mit einer Auflösung von *d* = 0.42 vermessen, was eine sehr präzise Quantifizierung der Bindungslängen und -winkel mit geringen Standardabweichungen ermöglichte (s. Abbildung 4.1.3). Diese äußerst hohe Datenqualität erlaubt es, neben der Verfeinerung der Atompositionen und thermischen Parameter auch die Elektronendichteverteilung im Bindungsbereich mit hoher Präzision zu bestimmen. Das genaue Vorgehen solcher experimenteller Elektronendichtestudien wird in Kapitel 4.2.2 für mehrere hochaufgelöste Strukturen weiter ausgeführt.

Um das Methoxymorpholinodiphenylsilan (**111**) zu erhalten, wurde die Synthese in Analogie zu der in Schema 4.1.2 dargestellten Reaktion durchgeführt. Hierbei konnte das Produkt **111** mit einer Ausbeute von 91% erstmals isoliert sowie vollständig charakterisiert werden (s. Schema 4.1.3).



Schema 4.1.3 Darstellung des Methoxymorpholinodiphenylsilans (**111**) mittels *in situ* gebildeten Lithiummorpholinids (**112**) aus Morpholin (**113**) und *n*-Butyllithium sowie Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in Diethylether.

Eine Kristallbildung des in Diethylether, THF und *n*-Pentan gelösten Produkts bei zunächst –30 °C und später –80 °C wurde nicht beobachtet, sodass keine einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung des Produkts erfolgen konnte. Hierbei hätte überprüft werden sollen, welche strukturellen bzw. elektronischen Änderungen am Siliciumzentrum durch die Einbringung eines Morpholino-Substituenten anstelle einer Piperidino-Gruppe herbeigeführt werden könnten.
Auch die Substitution mithilfe von sterisch anspruchsvolleren sekundären Lithiumamiden, wie z.B. Di-*iso*-propyllithiumamid, läuft im Lösungsmittel THF erfolgreich ab (s. Schema 4.1.4).



Schema 4.1.4 Darstellung des Methoxydiphenyldi-*iso*-propylaminosilans (**114**) mittels *in situ* gebildeten Lithiumamids **115** aus Di-*iso*-propylamin (**116**) und *n*-Butyllithium und Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in THF. Es wurde lediglich die selektive Produktbildung mithilfe von GC/EI-MS-Analytik nachgewiesen; es fand keine weitere Aufreinigung des Produkts bzw. keine Quantifizierung der Ausbeute statt.

GC/EI-MS-Untersuchungen, die fortlaufend nach Zugabe des Dimethoxysilans **109** aufgenommen wurden, zeigten eine langsame Umsetzung des Edukts. Nach insgesamt 14 Stunden wurde eine vollständige Umsetzung zum Methoxydiphenyldi-*iso*-propylaminosilan (**114**) im Gaschromatogramm beobachtet (s. Abbildung 4.1.4).

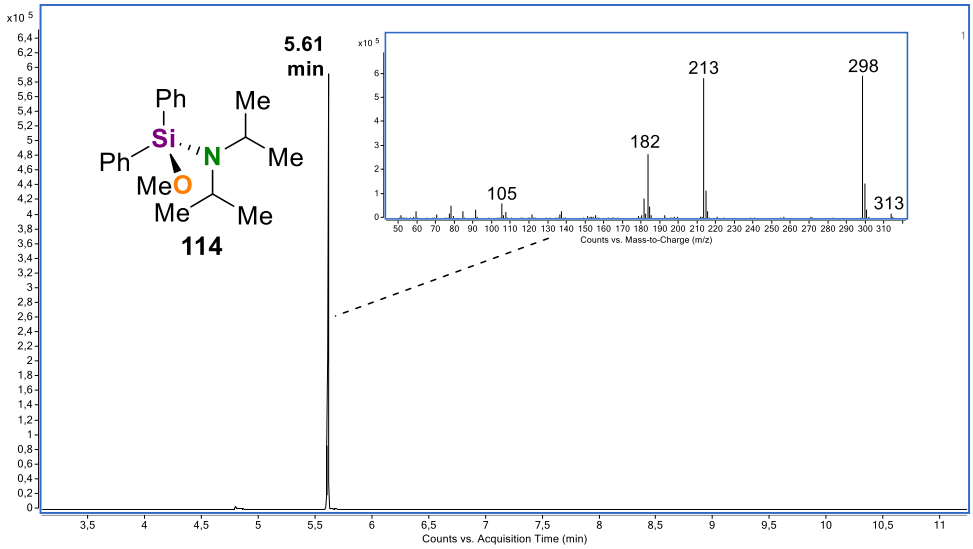
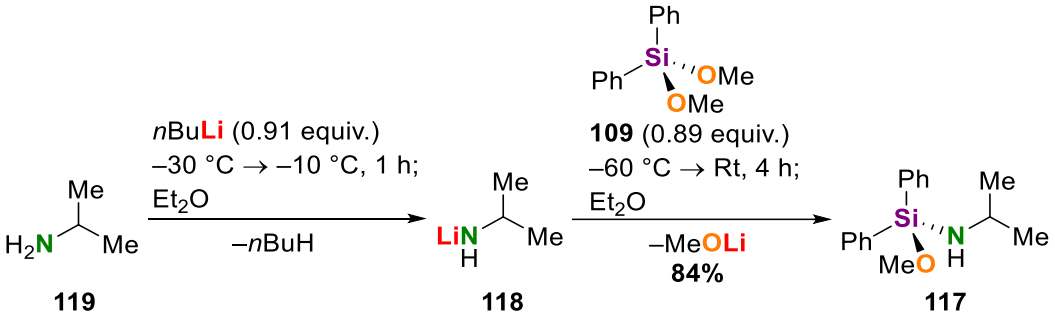


Abbildung 4.1.4 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des synthetisierten Produkts **114**. Die Probe wurde aus der Reaktionslösung - 14 Stunden nachdem das Dimethoxysilan **109** hinzugegeben worden war - entnommen, mit THF verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Die bis hierhin aufgezeigten Synthesen zeigen, dass eine chemoselektive Darstellung unterschiedlicher Aminomethoxysilane mithilfe von sekundären Lithiumamiden ($LiNR_2$) aus Dimethoxysilanen in hohen Ausbeuten realisiert werden kann. Im Folgenden werden diese Transformationen mithilfe von primären Lithiumamiden (LiNHR) hinsichtlich der selektiven Bildung von Aminomethoxysilanen untersucht und Unterschiede zu den bereits vorgestellten Reaktionen herausgestellt.

4.1.1.2 Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen ausgehend von primären Aminen

In Analogie zu den bereits durchgeführten Studien von LUKAS ZIBULA[191] wurde Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilan (**117**) aus der Umsetzung von Dimethoxydiphenylsilan (**109**) und *in situ* erzeugtem Lithium-*iso*-propylamid (**118**) dargestellt. Hierbei wurde die Reaktion aufgrund des vorangegangenen Lösungsmittel-Screenings an sekundären Lithiumamidsubstitutionen erneut in Diethylether durchgeführt (s. Schema 4.1.5).



Schema 4.1.5 Darstellung des Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilans (**117**) mittels *in situ* gebildeten Lithium-*iso*-propylamids (**118**) aus *iso*-Propylamin (**119**) und *n*-Butyllithium sowie Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in Diethylether nach LUKAS ZIBULA.[191,193]

Das Aminomethoxysilan **109** wurde mit einer Ausbeute von 84% selektiv erhalten, vollständig charakterisiert und mit den analytischen Daten in der Literatur verglichen. Diese stimmten überein, wobei ebenfalls eine vergleichbare Ausbeute erhalten wurde.[193] Im Vergleich zu den vorangegangenen Substitutionsreaktionen mit sekundären Lithiumamiden wurde in anderen Lösungsmitteln wie THF und *n*-Pentan unter leicht erhöhten Reaktionstemperaturen die Bildung des Diaminosilans **112** beobachtet, bei der zwei Methoxygruppen am Edukt **109** durch Aminogruppen ersetzt wurden (s. Abbildung 4.1.5).

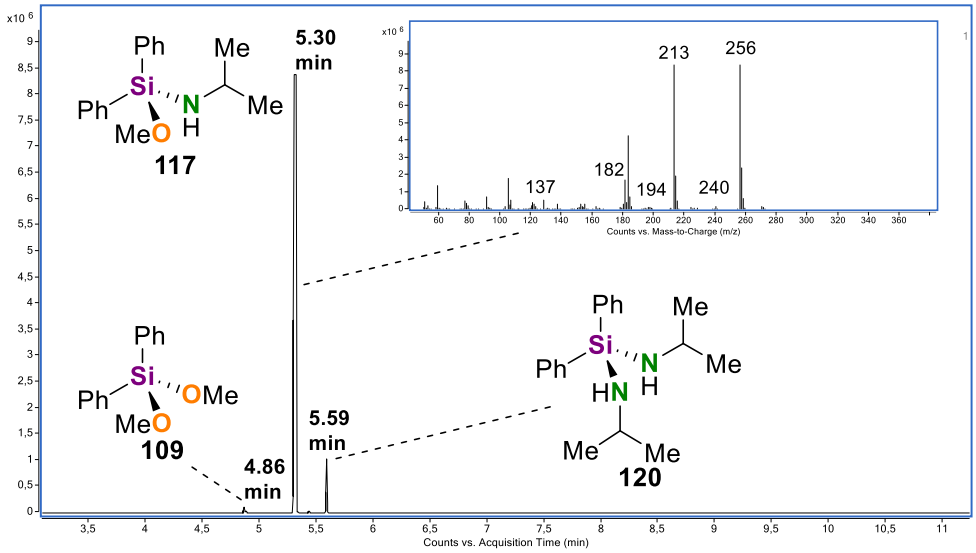


Abbildung 4.1.5 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des Produkts **117** zehn Stunden, nachdem das Dimethoxysilan **109** nach Schema 4.1.5 hinzugegeben worden war. Als Lösungsmittel wurde hierbei THF genutzt. Die Probe wurde entnommen, mit THF verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht. Neben dem Produkt ist das Edukt **109** sowie das Diaminosilan **120** nachweisbar.

Auch die *in situ* Lithiierung von *iso*-Propylamin erfolgte schneller als bei entsprechenden sekundären Aminen und führte zu einem weißen Niederschlag in Diethylether und *n*-Pentan. Dies stellt einen Hinweis auf nicht lösliche oligomere bzw. polymere Lithiumamid-Aggregate in Lösung dar. Das primäre Lithiumamid **118** war lediglich in THF bei –30 °C löslich. Diese wichtige Beobachtung wird zu einem späteren Punkt der Arbeit erneut aufgegriffen und für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus herangezogen (s. Kapitel 4.1.4 und 4.1.5).

Nach zwei Tagen Lagerung bei –30 °C in Diethylether kristallisierte das Aminomethoxysilan **117**. Die Festkörperstruktur von **117** wurde einkristallröntgenstrukturanalytisch vermessen und mit der bereits veröffentlichen Struktur von LUKAS ZIBULA verglichen. Es handelte sich um die gleiche Verbindung, die im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisierte. Es wurde MoK_α-Strahlung verwendet und eine Auflösung von $d = 0.66$ Å erzielt. Daher weisen die Bindungslängen und -winkel hier nur geringe Standardabweichungen auf, ebenso konnte ein besserer R_{int}-Wert und eine höhere kristalline Qualität erhalten werden. Jedoch sind keine großen Abweichungen in den strukturellen Parametern der bekannten Struktur zu konstatieren (s. Abbildung 4.1.6).[193]

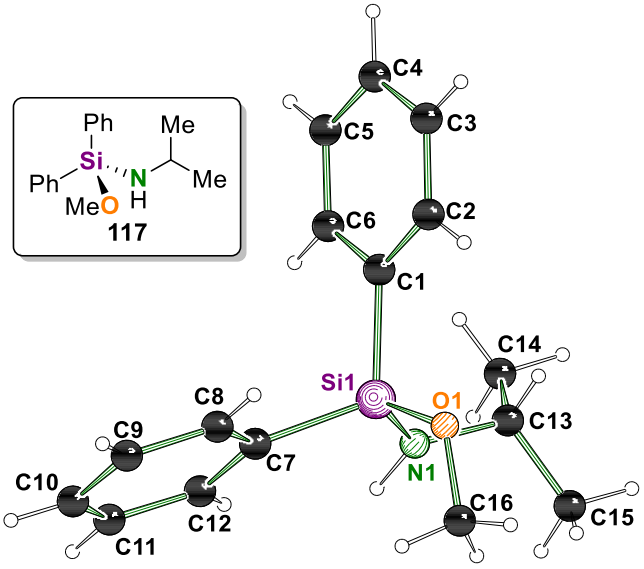
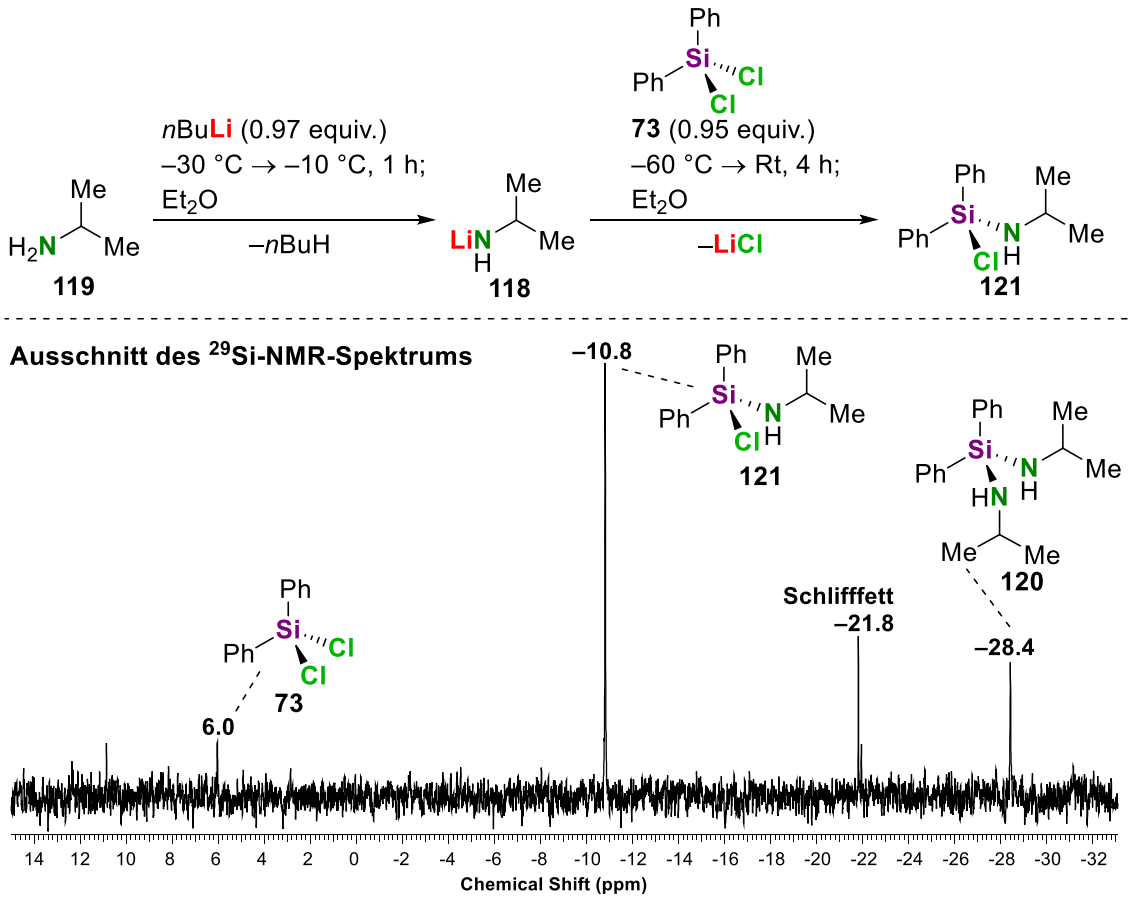


Abbildung 4.1.6 Molekulare Struktur von Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilan (**117**) im Festkörper.[193] Alle Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6573(8), Si1–N1 1.6912(10), N1–H1 0.879(16), Si1–C1 1.8681(11), Si1–C7 1.8704(10), O1–C16 1.4325(13), N1–C13 1.4716(14); N1–Si1–O1 112.40(5), C7–Si1–O1 103.59(5), C1–Si1–O1 108.94(5), C16–O1–Si1 119.75(8), C13–N1–Si1 122.44(8).

Ebenso wie die bereits diskutierte Festkörperstruktur **117** ist das Siliciumzentrum leicht verzerrt tetraedrisch aufgebaut und unterscheidet sich lediglich in der Länge der Si–N-Bindung. Während für die Verbindung **110** eine Länge von Si1–N1 = 1.7051(2) Å beobachtet wurde, wird diese im Si–NH-funktionalisierten Silan **117** leicht auf Si1–N1 = 1.6912(10) Å verkürzt.

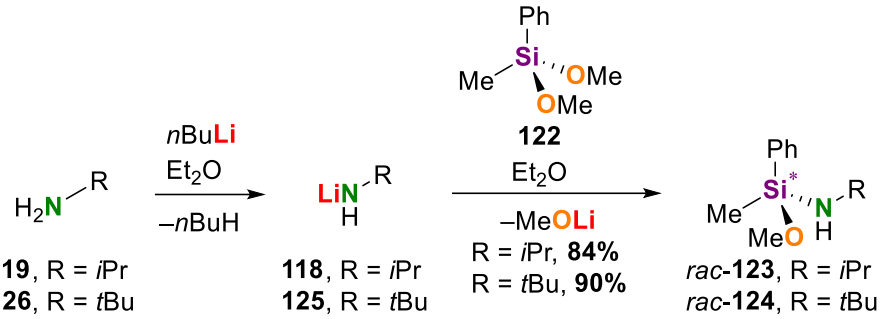
Um im nächsten Schritt die erhöhte Reaktivität von Chlorsilanen zu veranschaulichen, wurde die gleiche Lithiumamidsubstitution am Dichlordiphenylsilan (**73**) durchgeführt, wobei gezielt eine Si–Cl-Funktionalität substituiert werden sollte. Die Reaktionsbedingungen glichen den zuvor gewählten, bei dem das Dimethoxysilan als reagierendes Elektrophil eingesetzt wurde (s. Schema 4.1.6).



Schema 4.1.6 Oben: Versuchte Darstellung des Chlorodiphenyl-*iso*-propylaminosilans (**121**) mittels *in situ* gebildeten Lithium-*iso*-propylamids (**118**) aus *iso*-Propylamin (**119**) und *n*-Butyllithium sowie Dichlordiphenylsilan (**73**) in Diethylether. Unten: Ausschnitt des ^{29}Si-NMR-Spektrums, in dem unter Hinzunahme des ^{1}H-NMR-Spektrums eine unselektive Bildung des Einfach- und Zweifach-substitutionsprodukts **121** und **120** nachgewiesen werden konnte.

Trotz tiefer Reaktionstemperaturen von –60 °C konnte keine selektive Produktbildung, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, beobachtet werden. Wie im Ausschnitt des ^{29}Si-NMR-Spektrums in Schema 4.1.6 zu erkennen ist, wurde auch das Zweifachsubstitutions-produkt **120** gebildet, was mithilfe des ebenfalls vermessenen ^{1}H-NMR-Spektrums bestätigt werden konnte.

In einem nächsten Schritt konnte die erfolgreiche Synthesestrategie aus Schema 4.1.5 auf das prochirale Substrat Dimethoxymethylphenylsilan (**122**) übertragen werden. Hierbei wurde mithilfe von unterschiedlichen primären Lithiumamiden eine selektive Monosubstitution einer Methoxygruppe am Substrat nachgewiesen (s. Schema 4.1.7).



Schema 4.1.7 Darstellung des Methoxymethylphenyl-*iso*-propylaminosilans (*rac*-**123**) und *rac*-*tert*-Butylaminomethoxymethylphenylsilans (*rac*-**124**) mithilfe der entsprechend *in situ* gebildeten Lithiumamide **118** und **125** sowie Dimethoxymethylphenylsilan (**122**) in Diethylether. Der einfachen Übersicht halber wurden die genauen Reaktionsbedingungen nicht abgebildet.[i]

Beide racemischen Aminomethoxysilane *rac*-**123** und *rac*-**124** wurden mithilfe von GC/EI-MS-Analytik, NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik erstmalig vollständig charakterisiert. Zudem konnte das *tert*-Butylaminosubstituierte Produkt *rac*-**124** in Diethylether kristallisiert werden und im Zuge einer einkristallröntgenstrukturanalytischen Untersuchung strukturell aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisierte ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (s. Abbildung 4.1.7).

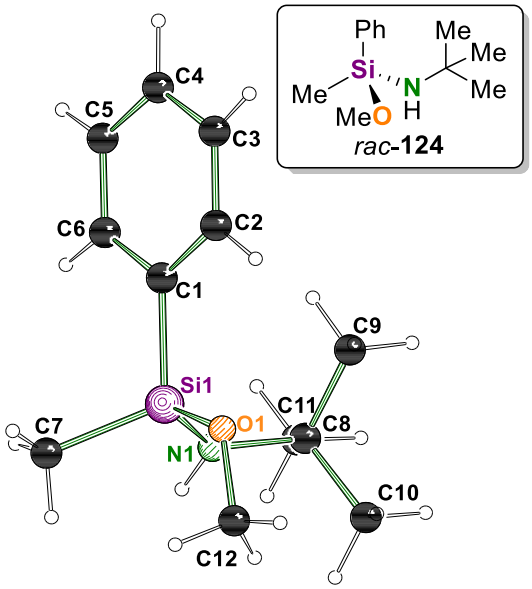


Abbildung 4.1.7 Molekulare Struktur von *rac*-*tert*-Butylaminomethoxymethylphenylsilans (*rac*-**124**) im Festkörper. Alle Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6592(2), Si1–N1 1.70398(15), N1–H1 0.871(7), Si1–C1 1.8691(2), Si1–C7 1.8661(3), O1–C12 1.4242(3), N1–C8 1.4720(2); N1–Si1–O1 113.977(12), C7–Si1–O1 110.844(14), C1–Si1–O1 102.830(11), C12–O1–Si1 120.511(19), C8–N1–Si1 131.715(12).

[i] Alle Details zum genauen Vorgehen sind im Experimentalteil (Kapitel 6.2) dieser Arbeit angegeben.

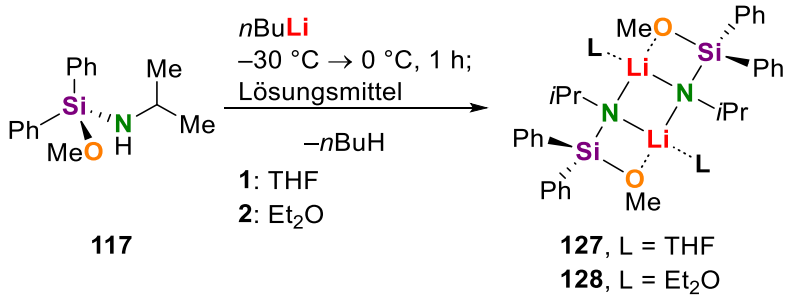
Wie bereits Abbildung 4.1.7 zu entnehmen ist, weist die Festkörperstruktur hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel keine wesentlichen Abweichungen im Vergleich zu den bereits angeführten Festkörperstrukturen auf. Besonders die Bindungslängen und -winkel am Siliciumzentrum weisen beim Si–NH-funktionalisierten Silan *rac*-**124** nur geringe Unterschiede gegenüber der diskutierten Struktur **117** auf. Aufgrund der hohen kristallinen Qualität und der daraus resultierenden Datengüte eignet sich die Festkörperstruktur *rac*-**124** erneut, um Elektronendichtestudien zur Beschreibung der Bindungselektronendichte durchzuführen. Die Struktur konnte mit einer Auflösung von d = 0.40 Å (MoK$_\alpha$-Strahlung) vermessen werden.

Tabelle 4.1.1 Kristallographische Daten der Verbindungen **110**, **117** und *rac*-**124**.

Verbindung	**110**	**117**	*rac*-**124**
Empirische Formel	$C_{18}H_{23}NOSi$	$C_{16}H_{21}NOSi$	$C_{12}H_{21}NOSi$
Formelmasse [g·mol^{-1}]	297.46	271.43	223.39
Temperatur T [K]	100.00	100.00	100.00
Wellenlänge λ [Å]	λ = 0.71083 (MoK$_\alpha$)	λ = 0.71083 (MoK$_\alpha$)	λ = 0.71083 (MoK$_\alpha$)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	16.6403(7)	9.6331(12)	9.9948(5)
b [Å]	8.8309(4)	10.883(2)	10.6851(6)
c [Å]	11.6417(5)	15.103(2)	12.3252(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	104.8630(10)	103.417(5)	91.654(2)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	1653.50(12)	1540.2(4)	1315.73(12)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm^{-3}]	1.195	1.171	1.128
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.141	0.145	0.156
F(000)	640.0	584.0	488.0
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.935 × 0.530 × 0.226	0.315 × 0.234 × 0.181	0.561 × 0.394 × 0.322
Messbereich 2θ [°]	5.066 – 116.514	4.582 – 65.605	5.046 – 125.56
Indexbereiche	–39 ≤ h ≤ 39 –19 ≤ k ≤ 21 –27 ≤ l ≤ 27	–14 ≤ h ≤ 14 –16 ≤ k ≤ 16 –22 ≤ l ≤ 22	–24 ≤ h ≤ 25 –26 ≤ k ≤ 26 –30 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe	1144274	40492	790583
Unabhängige Reflexe	23568 [R_{int} = 0.0447, R_{sigma} = 0.0074]	5658 [R_{int} = 0.0386, R_{sigma} = 0.0265]	21567 [R_{int} = 0.0471, R_{sigma} = 0.0090]
Strukturverfeinerung	*Full-matrix least-squares on F^2*		
Daten / Restraints / Parameter	23568/0/204	5658/0/256	21567/0/220
Goodness-of-fit (GooF) an F^2	1.039	1.078	1.082
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0297, wR_2 = 0.1038	R_1 = 0.0413, wR_2 = 0.1042	R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0884
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0356, wR_2 = 0.1084	R_1 = 0.0478, wR_2 = 0.1078	R_1 = 0.0342, wR_2 = 0.0929
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.55/–0.33	0.40/–0.30	0.63/–0.29

4.1.1.3 Strukturelle Untersuchung an lithiierten Silanamiden in unterschiedlichen Lösungsmitteln

In einem nächsten Schritt wurde versucht, die Si–NH-funktionalisierten Aminomethoxysilane in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu metallieren. Analoge Verbindungen wurden bereits als bidentate Liganden verwendet, wie VEITH *et al.* in der Vergangenheit zeigen konnte (s. Kapitel 2.3.2).[197] Die Silanamide könnten u.a. als Nucleophile in der Synthese genutzt werden. Für die anstehende Lithiierung dienten Vorarbeiten von LUKAS ZIBULA als Orientierung dafür, wie die Reaktionsführung für die Metallierung gewählt werden sollte.[191,193] Das *iso*-propylaminosubstituierte Aminomethoxysilan **117** wurde bei –30 °C in THF bzw. Diethylether gelöst, anschließend wurde *n*-Butyllithium hinzugegeben (s. Schema 4.1.8).



Schema 4.1.8 Darstellung der lithiierten Silanamid-Strukturen **127** und **128** in den Lösungsmitteln THF und Diethylether. Beide Verbindungen sind als kristalline Feststoffe nach zwei Tagen Lagerung bei –30 °C angefallen.

Sowohl in THF als auch in Diethylether konnte nach zwei Tagen Lagerung bei –30 °C eine Kristallbildung beobachtet werden, welche anschließend jeweils eine Einkristall-röntgenstrukturanalyse der Kristalle zuließ. Die literaturbekannte Leiter-Struktur im Lösungsmittel THF, bei der das Silanamid als dimeres molekulares Aggregat vorliegt, konnte bei dieser Untersuchung mit höherer Datengüte erfolgreich reproduziert werden.[193] Die Verbindung **127** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Diese Zelle ist samt der restlichen Zellparameter analog in der Literatur zu finden. Des Weiteren wurde die Verbindung **128** als strukturell ähnlich aufgebaute Verbindung im gleichen Kristallsystem und in der gleichen Raumgruppe einkristallröntgenstrukturanalytisch aufgeklärt. Das dimere Silanamid-Aggregat ist wie Verbindung **127** in Form einer Leiterstruktur aufgebaut, bei der die beiden Lithiumatome zusätzlich von einer Methoxygruppe des Silans sowie einem Diethylether-Molekül koordinativ gesättigt werden. Die Koordinationszahl beträgt KZ = 4, sodass die Lithiumatome in Folge eine verzerrt tetraedrische Umgebung aufweisen (s. Abbildung 4.1.8).

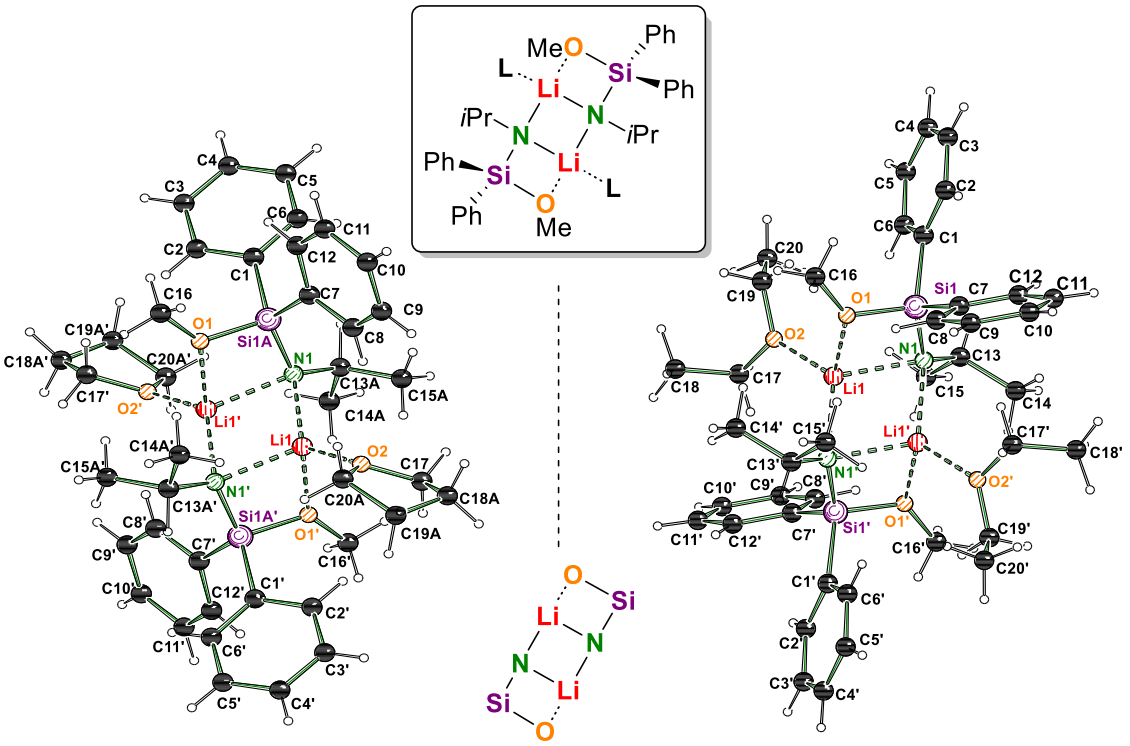


Abbildung 4.1.8 Links: Molekulare Struktur des literaturbekannten Silanamid-THF-Komplexes **127** aus THF im Festkörper.[193] Der einfacheren Übersicht halber wurden bei fehlgeordneten Atomen lediglich jene mit höherer Besetzungszahl dargestellt. Diese sind mit dem Suffix „A“ bezeichnet. Symmetrieoperation zur Erzeugung des Dimers: *i* = 1–x, 1–y, 1–z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1A–O1 1.669(2), Si1A–N1 1.667(2), N1–Li1 2.042(3), Si1A–C1 1.873(2), Si1A–C7 1.920(3), O1–C16 1.4255(16), N1–C13A 1.503(3); N1–Si1A–O1 101.18(13), C7–Si1A–O1 107.28(12), C1–Si1A–N1 117.71(13), C16–O1–Si1A 124.68(12), C13A–N1–Si1A 117.68(15). Rechts: Molekulare Struktur des Silanamid-Et_2O-Komplexes **128** aus Diethylether im Festkörper. Alle Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Symmetrieoperation zur Erzeugung des Dimers: *i* = 1–x, 1–y, 1–z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6815(3), Si1–N1 1.6669(2), N1–Li1 2.0840(7), Si1–C1 1.8943(2), Si1–C7 1.8864(3), O1–C16 1.4170(4), N1–C13 1.4647(3); N1–Si1–O1 100.928(12), C7–Si1–O1 106.079(13), C1–Si1–N1 116.999(12), C16–O1–Si1 124.67(2), C13–N1–Si1 122.114(17).

Im Vergleich zur Eduktstruktur verkürzt sich die Si–N-Bindung im erstmals kristallisierten lithiierten Silanamid-Dimer mit Diethylether **128** von 1.6912(10) Å auf 1.6669(2) Å, wobei die restlichen Bindungen, Si–O- und Si–C-Bindungen, am Siliciumzentrum verlängert werden. Besonders deutlich ist dies an der Si–O-Bindung zu veranschaulichen, die sich von 1.6573(8) Å auf 1.6815(3) Å verlängert. Auch die Si–C-Bindungen nehmen von Si1–C1 = 1.8681(11) Å bzw. Si1–C7 = 1.8704(10) Å auf Si1–C1 = 1.8943(2) Å bzw. Si1–C7 = 1.8864(3) Å zu. Diese Beobachtung kann mithilfe des α-Effekts des Siliciums (s. Kapitel 2.1.1) erklärt werden, sodass insgesamt eine Stabilisierung der lithiierten Silanamide herbeigeführt wird. In Analogie zur Datengüte der Verbindungen **110** und *rac*-**124** konnte die Silanamid-Struktur **128** mit einer hohen Auflösung von *d* = 0.44 Å (MoK_α-Strahlung) vermessen werden, ohne dass ausgewählte Atome Fehlordnungen im Festkörper aufweisen. Diese hohe Auflösung in Kombination mit den niedrigen R_{int}- sowie R_1-Werten

ermöglicht auch für diese Struktur eine Elektronendichtestudie, um die genaue Position und Eigenschaften der Bindungselektronen zu beschreiben. Somit ist mit diesen drei strukturell verwandten, dennoch elektronisch differenzierbaren Verbindungen eine genaue Analyse hinsichtlich der einzelnen Heteroatombindungen am Siliciumzentrum möglich, um Rückschlüsse auf wichtige Reaktivitätsparameter ziehen zu können (s. Kapitel 4.2.2).

Die analog zu Schema 4.1.8 durchgeführte Lithiierung des *iso*-Propylaminopmethoxysilans in *n*-Heptan führte erst nach mehreren Tagen Lagerung bei –80 °C zu einer Kristallisation, bei der die Kristalle in Form von farblosen Plättchen anfielen. Eine einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung ergab, dass es sich dabei um das mit Lithiumoxid cokristallisierte Silanamid handelt, welches als molekulares Tetramer vorliegt. Da es sich nicht um die gewünschte Festkörperstruktur handelte, wurde die Messung vor vollständiger Datenaufnahme beendet, sodass keine Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel möglich war. Allerdings wurde die Konstitution der Verbindung **129** verifiziert. Die Verbindung kristallisierte im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4_1/a$ (s. Abbildung 4.1.9)

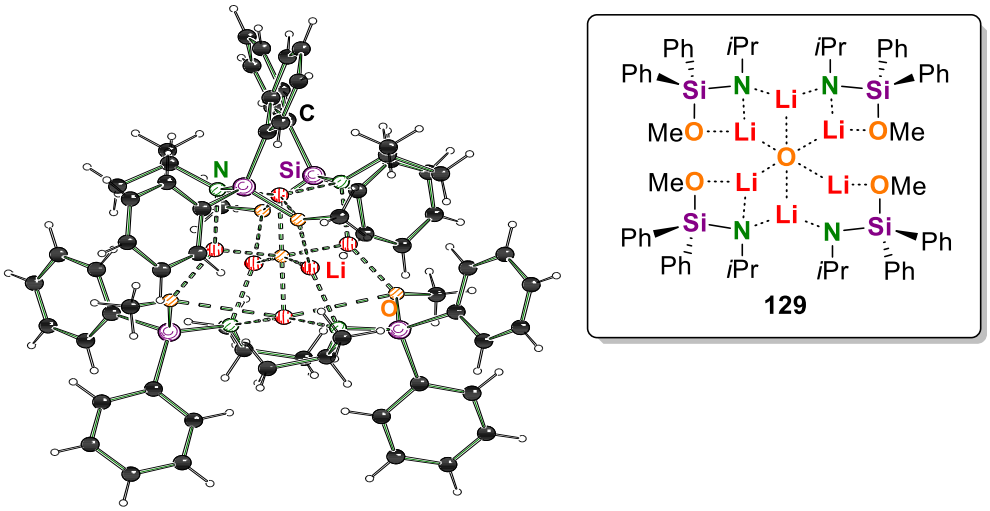


Abbildung 4.1.9 Molekulare Struktur des mit Lithiumoxid cokristallisierten Silanamids aus *n*-Heptan **129** im Festkörper. Aufgrund der unvollständigen Datenaufnahme werden keine Bindungslängen und -winkel diskutiert. Symmetrieoperationen: i_1 = 1–x, 1–y, 1–z, i_2 = 0.75–y, –0.25+x, 0.75–z, i_3 = 0.25+y, 0.75–x, 0.75–z. Es handelt sich um ein tetrameres Silanamid, bei dem das Sauerstoffatom des cokristallisierten Lithiumoxids in der Mitte von sechs Lithiumatomen in oktaedrischer Umgebung lokalisiert ist.

Aufbauend auf den bisherigen Untersuchungen zu lithiierten Silanamiden mit zwei identischen organischen Substituenten am Siliciumzentrum (R = Ph) wurde im Folgenden versucht, Silanamid-Strukturen mit unterschiedlichen organischen Resten am Siliciumzentrum zu kristallisieren und deren Struktur aufzuklären. Ziel dieser Studien ist es, zu überprüfen, ob die Einführung verschiedener Substituenten eine Veränderung der Aggregation, der allgemeinen Struktur oder wesentlicher Bindungslängen und -winkel bewirkt.

Hierzu wurde zunächst das bereits charakterisierte *rac-tert*-Butylaminomethoxymethylphenylsilan (*rac*-**124**) verwendet, das in THF mithilfe von *n*-Butyllithium analog zu den vorherigen Metallierungen umgesetzt wurde. Nach der Umsetzung erfolgte eine Lagerung der Lösung bei einer Temperatur von –80 °C. Hierbei wurde nach ungefähr einer Woche die Bildung von Kristallen in Form von farblosen Plättchen beobachtet. Es handelte sich um das lithiierte Silanamid **130**, das als dimeres Aggregat einkristallröntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden konnte (s. Abbildung 4.1.10).

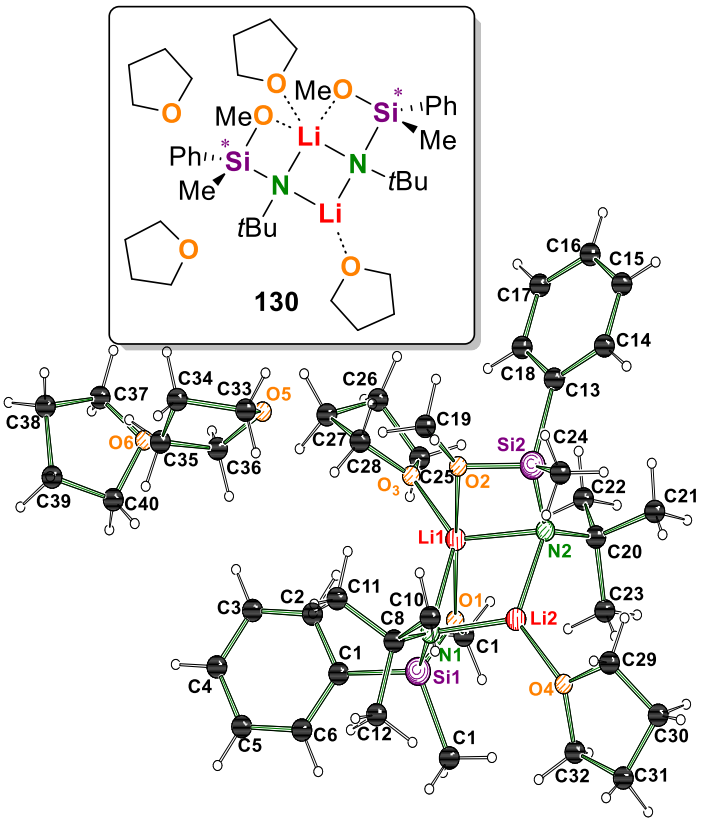


Abbildung 4.1.10 Molekulare Struktur des Silanamid-THF-Komplexes **130** aus THF im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6763(11), Si1–N1 1.6706(13), Si1–C1 1.8893(16)(2), Si1–C7 1.8825(16), N1–Li1 2.122(3), N1–Li2 2.003(3); N1–Si1–O1 100.09(6), C1–Si1–O1 106.50(6), N1–Li1–O1 70.41(9), C8–N1–Si1 125.04(10).

Eine Besonderheit der asymmetrisch substituierten lithiierten Silanamid-Struktur stellen die beiden unterschiedlichen Koordinationszahlen an beiden Lithiumatomen dar. Da die Sauerstoffatome beider Methoxygruppen an das gleiche Lithiumatom Li1 koordinieren, weist dieses insgesamt die Koordinationszahl KZ = 5 auf, während das andere Lithiumatom neben den beiden Stickstoffatomen des aggregierten Dimers nur von einem THF-Molekül koordiniert wird (KZ = 3). Durch dieses strukturelle Phänomen lässt sich die kürzere N1–Li2-Bindung [2.003(3) Å] gegenüber der N1–Li1-Bindung [2.112(3) Å] erklären. Aufgrund weniger Koordinationspartner am Li2-Atom doniert das Stickstoffatom N1 einen höheren Anteil seiner Elektronendichte in die Bindung, was in einer Verkürzung der ionischen N1–Li2-Bindung resultiert.

Aus diesem Grund kommt es auch bei dieser Silanamid-Struktur zu einer Verkürzung der Si–N-Bindung, die im Vergleich zur entsprechenden Si–O-Bindung [1.6763(11) Å] in etwa gleich lang ist. Somit sind die bislang beobachteten Trends der stark verkürzten Si–N-Bindung, die wiederum mit einer Verlängerung der anderen Bindungen am Siliciumzentrum einhergeht, auch bei dieser Struktur **130** nachzuweisen.

Inwieweit können nun mithilfe dieser Strukturuntersuchungen Aussagen über die Eigenschaften bzw. Reaktivitäten der Heteroatombindungen am Siliciumzentrum getroffen werden?

Diese wichtige Leitfrage des Kapitels 4.1 kann bislang noch nicht in ausreichender Genauigkeit und differenziert beantwortet werden. Daher werden im Folgenden weitere synthetische, strukturelle und letztlich auch mechanistische Untersuchungen durchgeführt. Elektronendichtestudien der drei vorgestellten hochaufgelösten Strukturen **110**, *rac*-**124** und **128** können anschließend dafür genutzt werden, um diese Fragestellung abschließend zu klären.

Tabelle 4.1.2 Kristallographische Daten der Verbindungen **127**, **128**, **129** und **130**.

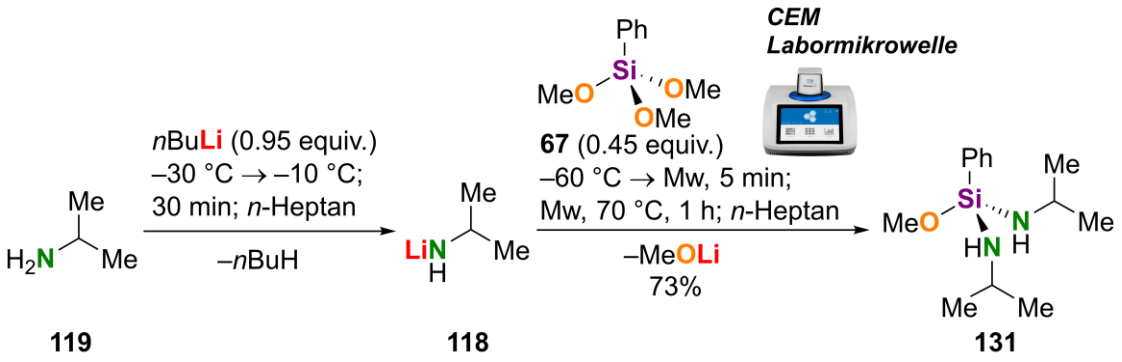
Verbindung	**127**	**128**	**129**	**130**
Empirische Formel	$C_{20}H_{28}LiNO_2Si$	$C_{20}H_{30}LiNO_2Si$	$C_{20}H_{14}Li_{1.5}NO_{1.25}Si$	$C_{40}H_{72}Li_2N_2O_2Si_2$
Formelmasse [g·mol^{-1}]	349.46	351.48	349.46	747.05
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00	100.00
Wellenlänge λ [Å]	λ = 0.71083 (MoK_α)	λ = 0.71083 (MoK_α)	λ = 0.71083 (MoK_α)	λ = 0.71083 (MoK_α)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$I4_1/a$	$P2_1/c$
a [Å]	9.6833(5)	8.9357(5)	24.335(2)	15.2986(6)
b [Å]	14.7825(6)	13.7676(7)	24.335(2)	14.2689(6)
c [Å]	14.0255(5)	16.7998(9)	13.3789(16)	20.3356(9)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	101.498(2)	90.442(2)	90	93.122(2)
γ [°]	90	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	1967.37(15)	2066.70(19)	7923.1(16)	4432.6(3)
Z	4	4	16	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm^{-3}]	1.180	1.130	1.171	1.119
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.131	0.125	0.124	0.123
F(000)	752.0	760.0	2760.0	1632.0
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.482 × 0.229 × 0.164	0.543 × 0.342 × 0.321	0.105 × 0.083 × 0.063	0.465 × 0.223 × 0.152
Messbereich 2θ [°]	6.316– 61.092	3.824 – 107.798	4.734 – 49.4	3.906 – 61.108
Indexbereiche	–13 ≤ h ≤ 13 –21 ≤ k ≤ 21 –19≤ l ≤ 20	–20 ≤ h ≤ 20 –31 ≤ k ≤ 31 –38 ≤ l ≤ 38	–16 ≤ h ≤ 22 –27≤ k ≤ 19 –15 ≤ l ≤ 15	–21 ≤ h ≤ 19 –20 ≤ k ≤ 20 –29 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	52541	998227	4926	187037
Unabhängige Reflexe	5991 [R_{int} = 0.0478, R_{sigma} = 0.0270]	25412 [R_{int} = 0.0431, R_{sigma} = 0.0098]	1896 [R_{int} = 0.0662, R_{sigma} = 0.0680]	13570 [R_{int} = 0.0755, R_{sigma} = 0.0334]
Strukturverfeinerung	*Full-matrix least-squares on F^2*			
Daten / Restraints / Parameter	5991/0/296	25412 /0/346	1896/0/191	13570 0/490
Goodness-of-fit (GooF) an F^2	1.053	1.064	0.968	1.031
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0526, wR_2 = 0.1546	R_1 = 0.0327, wR_2 = 0.1032	R_1 = 0.0472, wR_2 = 0.0936	R_1 = 0.0554, wR_2 = 0.1428
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0581, wR_2 = 0.1616	R_1 = 0.0423, wR_2 = 0.1106	R_1 = 0.0787 wR_2 = 0.1066	R_1 = 0.0788, wR_2 = 0.1590
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.80/–0.26	0.67/–0.25	0.14/–0.14	0.86/–0.64

4.1.1.4 Mehrfach-Lithiumamidsubstitutionen an Trimethoxysilanen in *Telescope*-Synthesen

In den bislang aufgezeigten Lithiumamidsubstitutionen wurde stets eine Methoxygruppe eines Dimethoxysilans chemoselektiv durch eine Si–N-Funktionalität ersetzt. Diese Synthesestrategie soll in diesem Kapitel auf Trimethoxysilane übertragen werden. Da der monoselektive Zugang bereits detailliert untersucht wurde[172,173], lag der Fokus der Transformationen auf der selektiven Zweifach- bzw. Dreifachsubstitution mit Lithiumamiden, die jeweils im Zuge einer *Telescope*-Synthese, einer *One-Pot*-Synthese, in Abhängigkeit der verwendeten Äquivalente an *in situ* gebildetem Lithiumamid entstehen sollen. Ziel einer solchen Synthese ist es, mehrere

Reaktionsschritte in einem einzigen Reaktionsgefäß durchzuführen, ohne die Zwischenprodukte isolieren oder aufreinigen zu müssen. Dadurch werden der Syntheseaufwand, der Lösungsmittelverbrauch und mögliche Produktverluste reduziert, was den Gesamtprozess effizienter gestaltet.[233] Dies ist oftmals auch mit einer signifikanten Verbesserung der Ausbeute verbunden. LUKAS ZIBULA konnte Organosilane mit zwei Si–N-Funktionalitäten durch sukzessive Substitution einer Methoxygruppe am Siliciumzentrum erzeugen und beobachtete dabei hohe Ausbeuteverluste.[191] Im Allgemeinen konnten die Zweifachsubstitutionsprodukte bei Reaktionstemperaturen von 110 °C in Toluol lediglich mit einer Ausbeute von 50% erhalten werden.[191] Somit ist anzunehmen, dass die Zweifachsubstitution eine höhere Aktivierungsenergie E_A benötigt und unter bestimmten Reaktionsbedingungen sehr gut von der Einfachsubstitution zu differenzieren ist. Diese These wird in Kapitel 4.1.4 erneut aufgegriffen und anhand quantenchemischer Berechnungen diskutiert.

Mithilfe dieser richtungsweisenden Überlegungen wurde im ersten Schritt die selektive Zweifachsubstitution von Lithium-*iso*-propylamid (**118**) an Trimethoxysilan **67** bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen untersucht und hinsichtlich des Umsatzes sowie der Selektivität optimiert (s. Schema 4.1.9).



Schema 4.1.9 Darstellung des Methoxyphenyldi-*iso*-propylaminosilans (**131**) mithilfe von *in situ* gebildetem Lithium-*iso*-propylamid (**118**) aus *iso*-Propylamin (**119**) und *n*-Butyllithium sowie Trimethoxydiphenylsilan (**67**) in *n*-Heptan. Die Substitutionsreaktion wurde in einer Labormikrowelle durchgeführt.[234]

Das Diaminomethoxysilan **131** konnte in dieser einstufigen Synthese mit einer Ausbeute von 73% erfolgreich isoliert sowie vollständig charakterisiert werden. Für die Reaktion wurden zwei Äquivalente an Lithiumamid **118** erzeugt, welche bei –60 °C mit einem Äquivalent des elektrophilen Trimethoxysilans **67** versetzt wurden. Danach wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde in einer Labormikrowelle auf 70 °C erhitzt. Im Anschluss wurde das Produkt nach inerter Filtration und destillativer Aufreinigung selektiv erhalten. Entscheidend für den Erfolg dieser selektiven Zweifachsubstitution ist das Lösungsmittel *n*-Heptan, bei dem keine Restmengen an Aminodimethoxysilan bzw. Triaminosilan detektiert wurden. Im Gegensatz zur analogen

Substitution in THF konnte eine hohe Selektivität quantifiziert werden, bei der immer wieder geringe Mengen des Einfach- und Dreifachsubstitutionsprodukts beobachtet wurden. Dies ist höchstwahrscheinlich auf den unterschiedlichen Reaktionsmechanismus im unpolaren *n*-Heptan zurückzuführen, in dem das gelöste Lithiumamid in höher aggregierten Formen vorliegt. Diese Aggregate zeichnen sich durch eine niedrigere Reaktivität aus, sodass die einzelnen energetischen Barrieren der jeweiligen Substitutionsreaktionen besser differenziert werden können und mit den eingestellten Reaktionsparametern eine gezielte Synthese des isolierten Produkts **131** möglich ist. Weitere Details zu dieser Selektivitätsdiskussion und den entsprechenden Mechanismusstudien in polaren Lösungsmitteln mittels DFT-Berechnungen und *in situ* FTIR-spektroskopischen Analysen sind in den Kapiteln 4.1.4 und 4.1.5 dieser Arbeit sowie in dem eigens publizierten Fachzeitschriftenartikel zu finden.[234]

Bereits das nicht aufgearbeitete Produkt wies GC/EI-MS-analytisch eine hohe Reinheit auf (s. Abbildung 4.1.11). Aufgrund des stöchiometrisch anfallenden Koppelprodukts Lithiummethanolat ist eine inerte Filtration bzw. eine alternative Aufarbeitung zur Separation des Salzes unumgänglich.

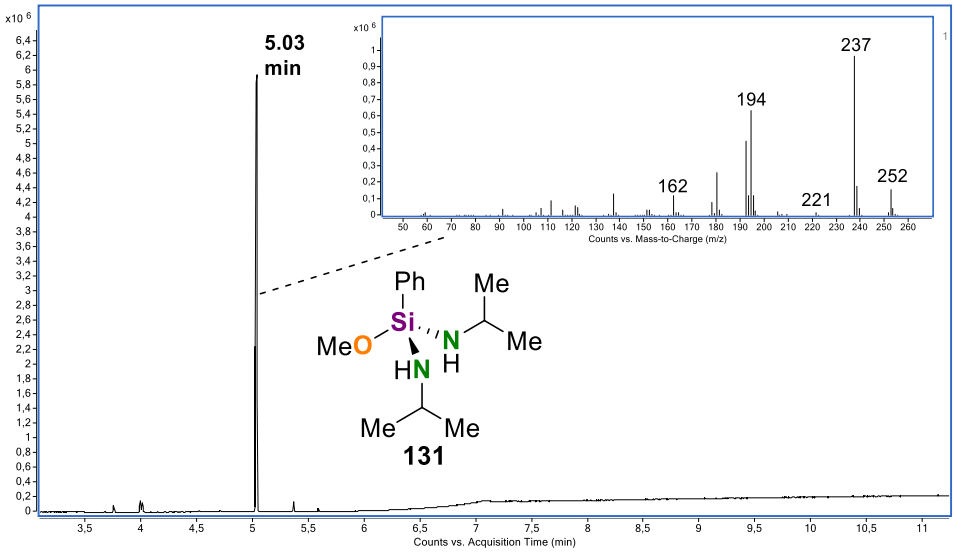


Abbildung 4.1.11 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des Produkts **131**. Die Probe wurde aus der Reaktionslösung - eine Stunde nach Reaktion in der Labormikrowelle - entnommen, mit *n*-Heptan verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.[234]

Nach mehreren Tagen Lagerung der Reinsubstanz bei –30 °C konnte die Bildung von Kristallen in Form farbloser Blöcke beobachtet werden. Der kristalline Feststoff wurde daraufhin erfolgreich einkristallröntgenstrukturanalytisch aufgeklärt und die Struktur im Festkörper von **131** wurde verifiziert. Die Verbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Hierbei weist eine Methylgruppe (C12A) eines *iso*-Propylaminorestes eine Fehlordnung auf, welche strukturell verfeinert werden konnte (s. Abbildung 4.1.12). Die beobachteten Bindungswinkel

und -längen weisen im Vergleich zu den bislang untersuchten und diskutierten Si–N,O-funktionalisierten Silanen ähnliche Werte auf. Erneut ist das Siliciumzentrum leicht tetraedrisch verzerrt aufgebaut und weist literaturbekannte – für tetravalente Organosilane übliche – Si–O-, Si–N- und Si–C-Bindungslängen auf.[193,232,235]

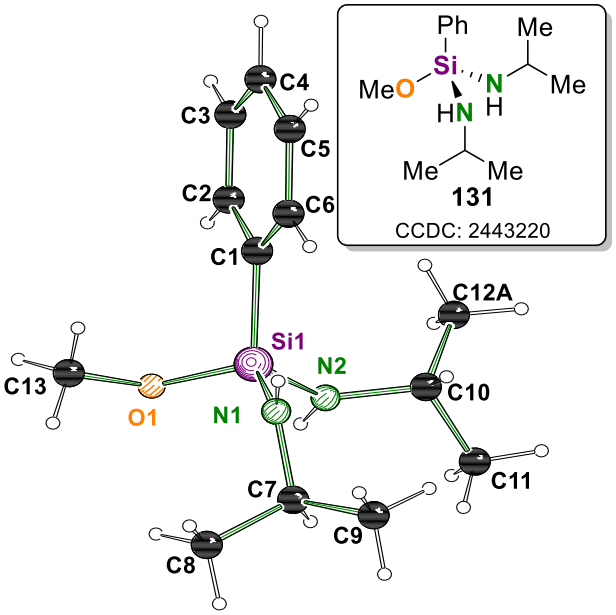
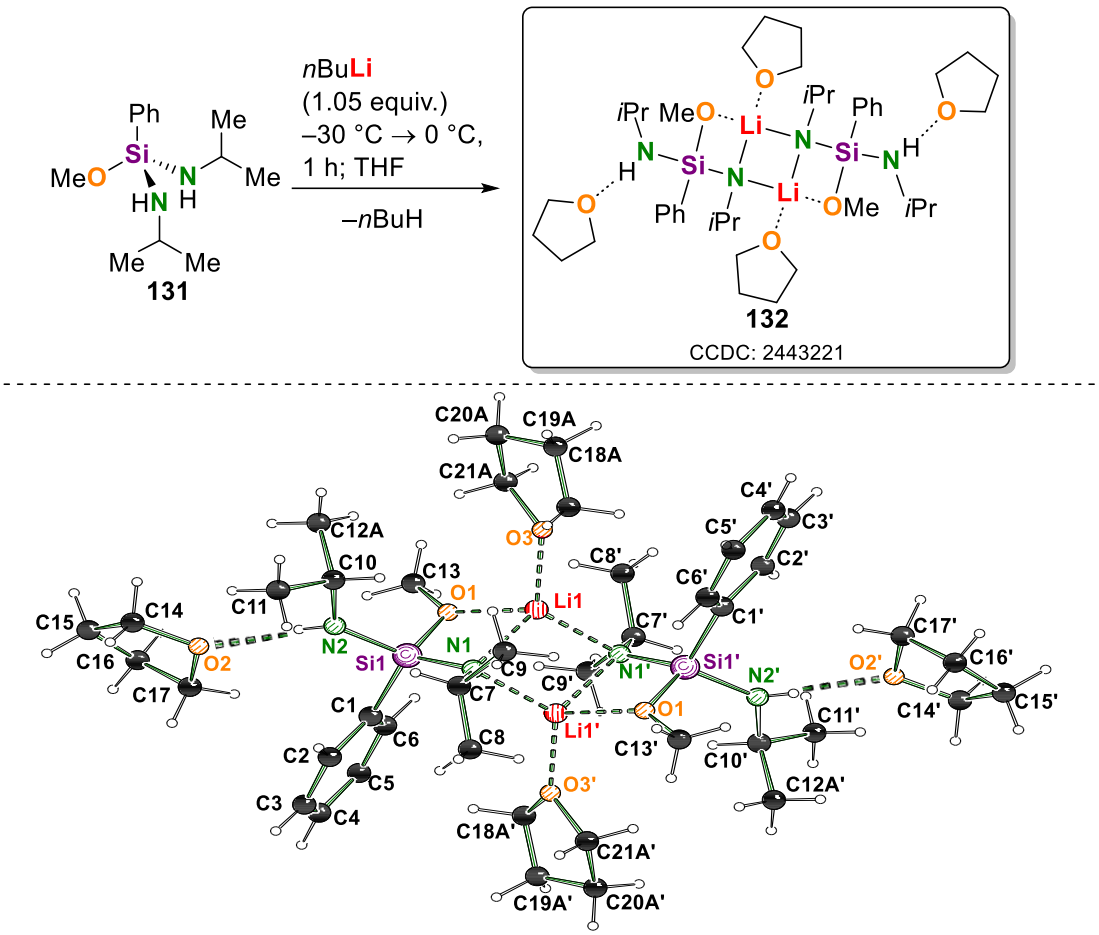


Abbildung 4.1.12 Molekulare Struktur des Diaminomethoxysilans **131** im Festkörper. Die Fehlordnung der Methylgruppe am Kohlenstoffatom C12 wurde der Einfachheit halber nicht visualisiert und das größer besetzte Kohlenstoffatom C12A dargestellt. Alle Wasserstoffatome an nicht fehlgeordneten Kohlenstoffatomen wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6562(12), Si1–N1 1.6911(14), Si1–N2 1.7005(15), Si1–C1 1.8729(17), N1–H1 0.84(2), N1–H2 0.83(3); N1–Si1–O1 115.13(7), C1–Si1–O1 107.73(7), N1–Si1–N2 110.86(8), C7–N1–Si1 124.36(12), C10–N2–Si1 125.03(12).[234]

In Analogie zu Kapitel 4.1.1.3, in denen unterschiedliche Aminomethoxysilane mittels Organolithiumverbindungen metalliert wurden, wurde das isolierte Diaminomethoxysilan ebenfalls mit *n*-Butyllithium umgesetzt. Unabhängig von den eingesetzten Äquivalenten an Organolithium-Verbindungen wurde lediglich die Bildung des einfach lithiierten Silanamids beobachtet. Nach ca. drei Tagen Lagerung bei –80 °C wurde das Silanamid **132** in Form von farblosen kristallinen Plättchen einkristallröntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Die Verbindung kristallisierte hierbei im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Schema 4.1.10).

Wie bereits bei der strukturell aufgeklärten Silanamidstruktur **127** mit einer *iso*-Propylamino-funktionalität liegt die lithiierte Struktur als dimeres Silanamid-Aggregat vor, bei dem die Lithiumatome durch die Methoxygruppe des Silans und ein weiteres THF-Molekül koordiniert werden. Somit weisen die Lithiumzentren insgesamt eine verzerrt tetraedrische Struktur auf (KZ = 4). Dieses Strukturmotiv entspricht erneut der zuvor analysierten Leiterstruktur, die bislang lediglich im asymmetrisch racemischen Silanamid **130** strukturell nicht vorliegt. Das nicht lithiierte

Stickstoffatom N2 geht dabei eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem weiteren THF-Molekül ein, in der das Sauerstoffatom des THFs koordinativ an das Wasserstoffatom H2 bindet. Aufgrund einer analysierten Länge H2···O2 = 2.29(3) Å und dem linearen Winkel N2–H2···O2 = 170(2)° dieser Interaktion kann die Wechselwirkung als moderat klassifiziert werden.

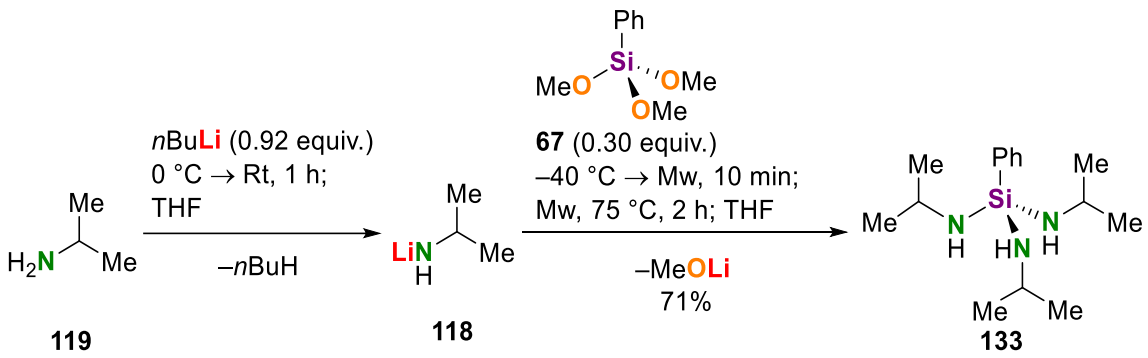


Schema 4.1.10 Oben: Darstellung des lithiierten Silanamid-THF-Komplexes **132** aus THF ausgehend vom Diaminomethoxysilan **131**. Unten: Molekulare Struktur des Silanamid-THF-Komplexes **132** im Festkörper. Die Fehlordnung an ausgewählten Kohlenstoffatomen wurde der Einfachheit halber nicht visualisiert, sodass nur die größer besetzten Kohlenstoffatome (Suffix „A“) dargestellt wurden. Symmetrieoperation zur Erzeugung des Dimers: *i* = 1–x, 1–y, 1–z. Alle Wasserstoffatome an nicht fehlgeordneten Kohlenstoffatomen wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6881(13), Si1–N1 1.6656(16), Si1–N2 1.7075(18), Si1–C1 1.8860(16), N1–Li1 2.074(3), O1–Li1 2.090(3), N2–H2···O2 3.142(3); N1–Si1–O1 99.40(7), C1–Si1–O1 106.71(7), N1–Si1–N2 117.05(8), Si1–N1–Li1 92.56(12), Si1–N1–Li1 91.38(10), N2–H2···O2 170(2).

Bemerkenswert an der in Schema 4.1.10 betrachteten Reaktion ist, dass bei der Reaktionskontrolle ausschließlich die Deprotonierung einer NH-Funktionalität des Diaminoxymethoxysilans **131** beobachtet wurde, wie sie durch die kristallographisch bestimmte Festkörperstruktur bestätigt werden konnte. Eine Substitution der Methoxygruppe durch das nucleophil angreifende *n*-Butyllithium fand hingegen nicht statt, was auf eine energetisch höhere Barriere hinweist.

Für eine erfolgreiche Dreifachsubstitution in THF muss demnach eine erhebliche energetische Hürde überwunden werden. Die beobachtete Deprotonierung der NH-Funktion stellt dabei eine kinetisch bevorzugte Konkurrenzreaktion dar, die die Substitution der Methoxygruppe unter den gegebenen Bedingungen verhindert.[234]

Die *Telescope*-Synthese, in der zwei gleiche Amino-Funktionalitäten am Siliciumzentrum erfolgreich eingeführt werden konnten, sollte im nächsten Schritt auf eine selektive Dreifachsubstitution übertragen werden. Bislang war der Zugang zu solchen molekularen Triaminorganosilanen nur unter hohen Selektivitäts- oder Ausbeuteverlusten zu realisieren.[172,191] Daher stellt diese neue in der Labormikrowelle untersuchte Reaktionsführung eine interessante Methode dar, um in Abhängigkeit der Lithiumamidäquivalente Mehrfachsubstitutionen gezielt unter hoher Produktbildung herbeizuführen. Dazu wurden nun drei Äquivalente an *in situ* gebildetem Lithium-*iso*-propylamid (**118**) mit Trimethoxyphenylsilan (**67**) umgesetzt, um das Triaminosilan **133**[236] zu synthetisieren. Hierbei wurde erneut ein umfangreiches Reaktionsscreening durchgeführt, um die optimalen Bedingungen zur vollständigen Umsetzung des Edukts hin zur dreifach NH-substituierten Verbindung realisieren zu können. Anstelle von *n*-Heptan wurde THF als Lösungsmittel verwendet, um die Reaktivität der Lithiumamide zu erhöhen und erneut gezielt Einfluss auf den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus zu nehmen (s. Schema 4.1.11).[234]

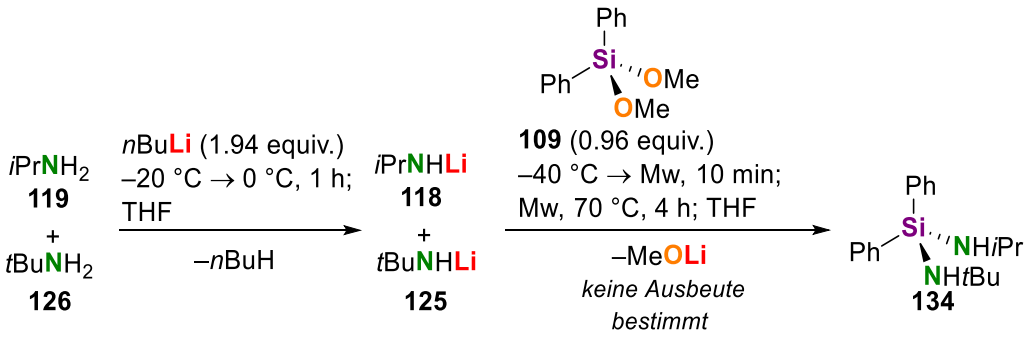


Schema 4.1.11 Darstellung des Phenyltri-*iso*-propylaminosilans (**133**) mittels *in situ* gebildeten Lithium-*iso*-propylamids (**118**) aus *iso*-Propylamin (**119**) und *n*-Butyllithium sowie Trimethoxyphenylsilan (**67**) in THF. Die Substitutionsreaktion wurde in einer Labormikrowelle durchgeführt.[234]

Die *in situ* Lithiierung zur Generierung des Lithiumamids wurde bei dieser Reaktion bei 0 °C statt –30 °C durchgeführt, um einen höheren Umsatz der konzentrierten Reaktionslösung zu erzielen. Dies war im Falle der selektiven Zweifachsubstitution nicht notwendig und führte zu einem unselektiveren Produktgemisch. Zudem war das Lithiumamid bei einer ca. 1.5-molaren Konzentration in THF im Gegensatz zu *n*-Heptan löslich. In *n*-Heptan fiel Lithium-*iso*-propylamid (**118**) bereits bei einer Temperatur von –30 °C als weißer Niederschlag aus, was ein weiteres Indiz für ein größeres Lithiumamid-Aggregat bzw. unlösliches Polymer darstellt.

GC/EI-MS-analytische Untersuchungen zeigten, dass ein quantitativer Umsatz des Trimethoxysilans **67** lediglich in THF zu realisieren ist. Dabei kommt es trotz einer Reaktionstemperatur von 75 °C über einen Zeitraum von zwei Stunden in der Labormikrowelle nicht zu einer THF-Zersetzung, wie es beispielsweise bei der Verwendung von Lithiumorganylen der Fall ist.[136] Nach einer inerten Filtration, die für die Separation des angefallenen Lithiummethanolats durchgeführt wurde, und nach destillativer Reinigung konnte das Triaminosilans **133** mit einer Ausbeute von 71% isoliert sowie vollständig charakterisiert werden. Eine lithiierte Spezies von Verbindung **133** konnte trotz mehrfacher Kristallisationsansätze nicht erhalten werden.

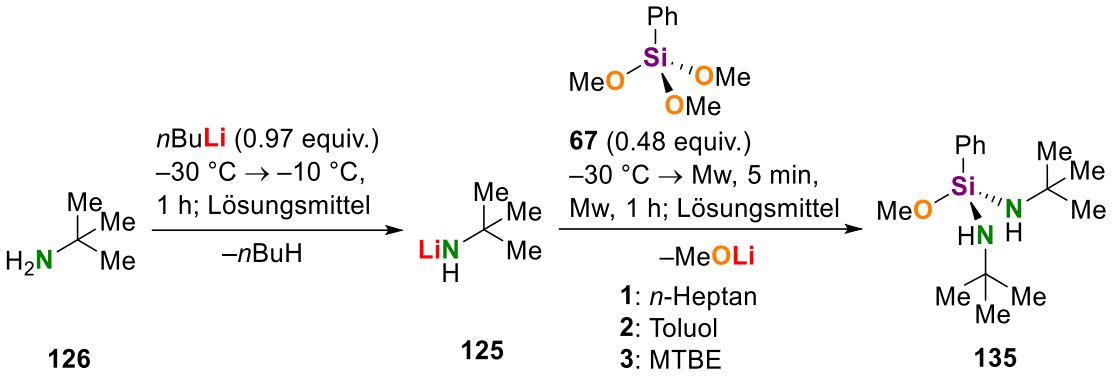
Zuletzt sollte überprüft werden, ob sich diese *Telescope*-Synthesestrategie auch auf andere, weniger reaktivere Lithiumamide, z.B. *tert*-Butyllithiumamid oder Amid-Gemische, übertragen lässt. Bei Verwendung von jeweils einem Äquivalent an *iso*-Propylamin und *tert*-Butylamin, die zunächst *in situ* mithilfe von *n*-Butyllithium lithiiert wurden und anschließend jeweils eine Methoxygruppe des Dimethoxydimethylsilans (**109**) substituierten, wurde eine selektive Bildung des entsprechenden Diaminosilans **134** mithilfe von GC/EI-MS-Analytik nachgewiesen (s. Schema 4.1.12).



Schema 4.1.12 Darstellung des *tert*-Butylaminodiphenyl-*iso*-propylaminosilans (**134**) mittels *in situ* gebildeten Lithiumamids aus *iso*-Propylamin (**119**), *tert*-Butylamin (**126**) und *n*-Butyllithium sowie Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Substitutionsreaktion wurde in einer Labormikrowelle durchgeführt; das Produkt **134** wurde nicht isoliert.

Da die Verbindung bereits von LUKAS ZIBULA in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden konnte, wurde der weitere Fokus auf bislang nicht synthetisch zugängliche Aminosilane gerichtet.

Ein Beispiel hierfür stellt die Einführung von zwei *tert*-Butylaminofunktionalitäten am Siliciumzentrum dar. Aufgrund der sterischen Überfrachtung eines solchen Restes ist ein weiterer nucleophiler Angriff am abgeschirmten Siliciumzentrum nur eingeschränkt möglich. Unter mechanistischer Betrachtung ginge diese kinetische Hemmung mit einer Erhöhung der Aktivierungsenergie im geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand einher. Für die Untersuchung wurde Trimethoxyphenylsilan (**67**) gewählt, um zusätzlich zu überprüfen, ob ggf. auch eine Dreifach-Substitution beobachtet werden kann (s. Schema 4.1.13).



Schema 4.1.13 Darstellung des Di-*tert*-Butylaminomethoxyphenylsilans (**135**) mittels *in situ* gebildeten *tert*-Butyllithiumamids (**125**) aus *tert*-Butylamin (**126**) und *n*-Butyllithium sowie Trimethoxyphenylsilan (**67**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Substitutionsreaktion wurde in einer Labormikrowelle durchgeführt; das Produkt **135** wurde nicht isoliert.

Die Reaktion wurde bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt und in Bezug auf Reaktionsführung, Temperatur und Lösungsmittel untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass für eine selektive Zweifach-Substitution im Zuge einer *Telescope*-Synthese hohe Reaktionstemperaturen erforderlich sind, die nur in der Labormikrowelle realisiert werden können. Ein Lösungsmittel-Screening zeigte zudem, dass sowohl der Umsatz als auch die Selektivität vor allem auf die Wahl des Lösungsmittels zurückzuführen ist und die signifikantesten Unterschiede herbeiführt. So kommt es bei der Verwendung von *n*-Heptan und Toluol trotz hoher Temperaturen von bis zu 110 °C nur zu einem sehr geringen Umsatz. In den unpolaren Lösungsmitteln findet überwiegend die Monosubstitution einer Methoxygruppe statt. Hingegen ist in Methyl-*tert*-butylether (kurz: MTBE) bei ca. 60 °C eine selektive Umsatzsteigerung im Vergleich zu *n*-Heptan und Toluol zu konstatieren. Zwar kam es auch hier nicht zu einem quantitativen Umsatz (s. Abbildung 4.1.13), jedoch konnte ein Stoffmengenverhältnis von 55:45 (**135** zu **136**) NMR-spektroskopisch quantifiziert werden.

Wie den Gaschromatogrammen in Abbildung 4.1.13 zu entnehmen ist, kommt es trotz geringerer Reaktionstemperaturen und bzw. geringerer Leistung der Labormikrowelle im etherischen MTBE zu einer erhöhten Anreicherung des Diaminomethoxysilans **135**, was bisher nicht hergestellt werden konnte. Dieser wichtige Hinweis stellt ein weiteres Indiz für die lösungsmittelabhängige Reaktivität von Lithiumamiden in Silicium-basierten Substitutionsreaktionen dar, das im Zuge der Struktur-Reaktivitäts-Korrelation auf unterschiedliche strukturelle Eigenschaften in Lösung schließen lässt (s. Kapitel 2.2.2).

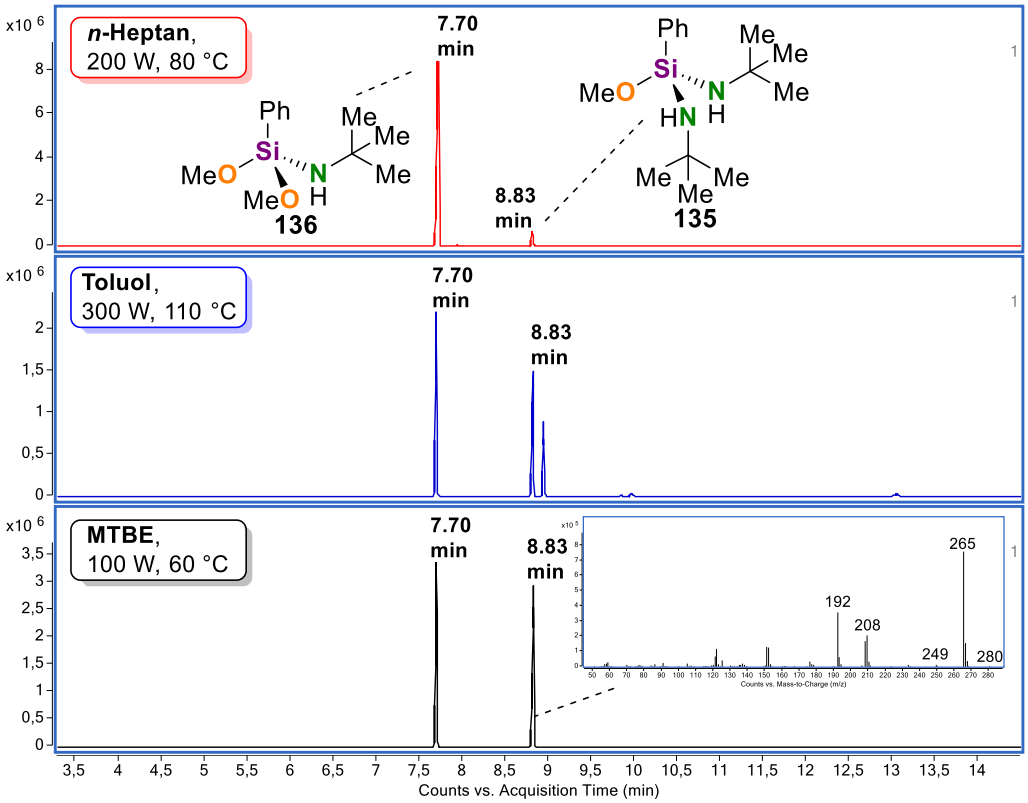


Abbildung 4.1.13 Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektrum des Diaminomethoxysilans **135** in unterschiedlichen Lösungsmitteln und mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (rot, blau und schwarz) in der Labormikrowelle. Die Proben wurden jeweils eine Stunde nach Elektrophilzugabe abgefüllt, mit dem entsprechenden Lösungsmittel verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Bevor die Struktur von solchen Lithiumamiden in Lösung untersucht wird, stehen im nächsten Unterkapitel asymmetrische Synthesen mittels chiraler Lithiumnucleophile im Fokus, um neben der Analyse von Chemoselektivitäten auch Informationen zu Stereoselektivitäten solcher Substitutionsreaktionen zu erlangen. Ziel dabei ist es, den Aufbau von Chiralität als stereochemische Sonde zu nutzen, um aus den quantifizierten Diastereomerenverhältnissen Rückschlüsse auf die Reaktivität der chiralen Lithiumamidaggregate in verschiedenen Lösungsmitteln zu ziehen und folgend hohe stereochemische Anreicherungen Si-stereochemischer Verbindungen zu realisieren.

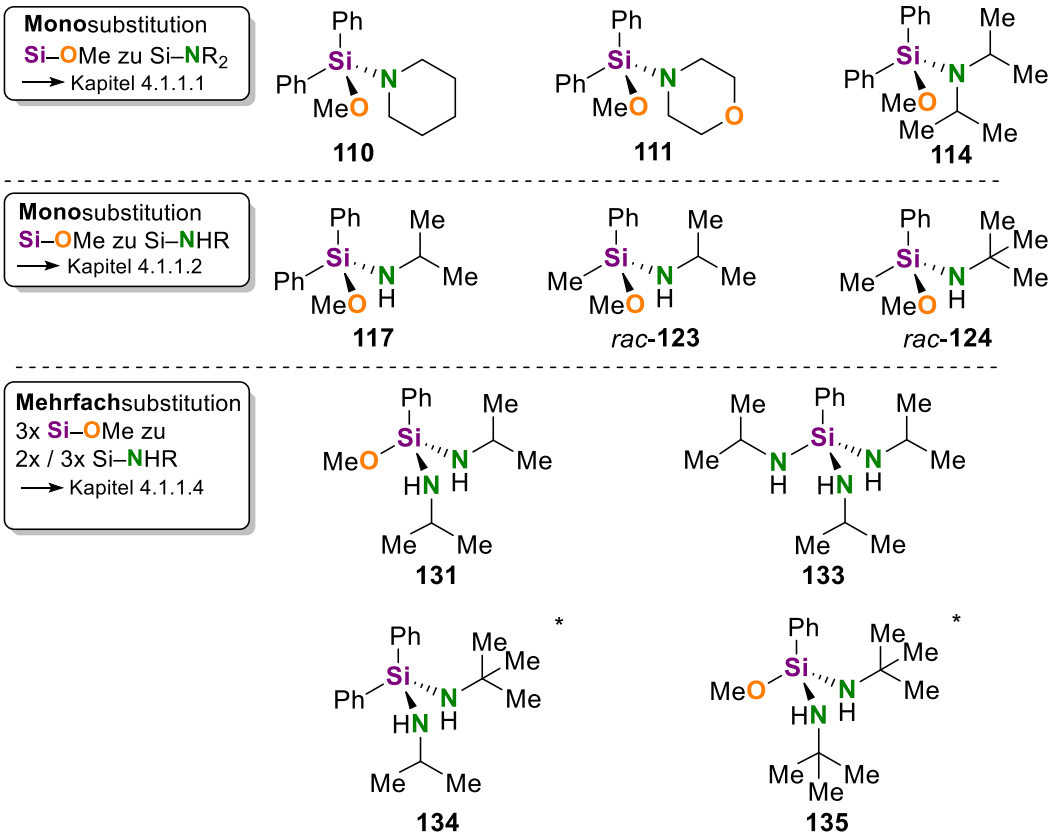


Abbildung 4.1.14 Übersicht der synthetisierten Verbindungen, die in Kapitel 4.1.1 vorgestellt und diskutiert wurden. Alle Verbindungen, bis auf **134** und **135** (mit * markiert), wurden dabei vollständig charakterisiert. Die selektive Produktbildung von **134** und **135** wurde GC/EI-MS-analytisch verifiziert.

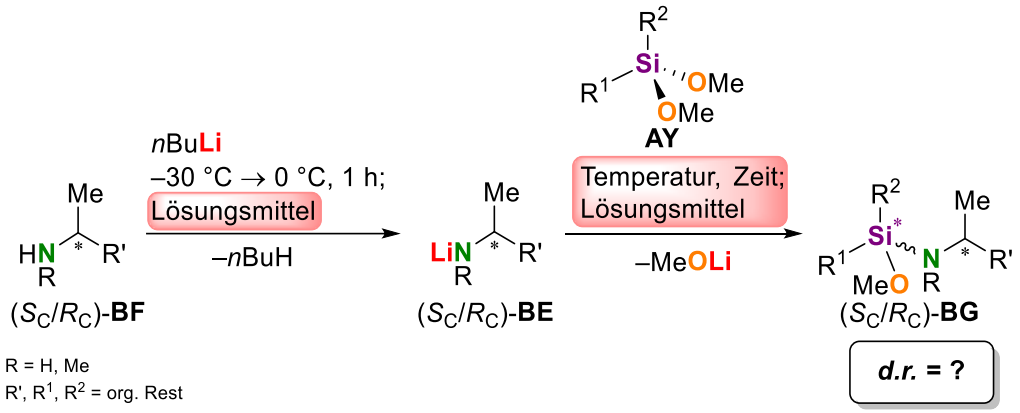
Fazit: *In diesem Unterkapitel konnte herausgestellt werden, dass Si–N-Funktionalisierungen mithilfe primärer sowie sekundärer* in situ *gebildeter Lithiumamide an unterschiedlichen Dimethoxysilanen in hohen Ausbeuten durchgeführt werden können. Die gezielte Reaktivitätsbeeinflussung des nucleophil angreifenden Lithiumamids durch Temperatur und Lösungsmittel erlaubt es, Chemoselektivitäten definiert einzustellen. Darüber hinaus wurden Mehrfachsubstitutionen an Trimethoxysilanen im Zuge neuartiger Telescope-Synthesestrategien entwickelt, um neue Di- und Triaminosilane selektiv aufzubauen. Aufgrund der teils hohen Aktivierungsenergien, die für die Mehrfachamidierungen notwendig sind, wurden die Reaktionen in einer Labormikrowelle durchgeführt. Zusätzlich bestimmt das Lösungsmittel die Selektivität solcher Substitutionen maßgeblich.*

Tabelle 4.1.3 Kristallographische Daten der Verbindungen **131** und **132**.

Verbindung	**131**	**132**
Empirische Formel	$C_{13}H_{24}N_2OSi$	$C_{21}H_{39}N_2O_3Si$
Formelmasse [g·mol^{-1}]	252.43	402.57
Temperatur [K]	100.00	100.00
Wellenlänge λ [Å]	λ = 0.71083 (MoK_α)	λ = 0.71083 (MoK_α)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	11.5623(15)	9.5229(7)
b [Å]	13.0284(14)	11.0597(8)
c [Å]	10.3192(16)	12.6673(10)
α [°]	90	87.887(3)
β [°]	105.285(6)	73.973(2)
γ [°]	90	67.683(2)
Zellvolumen [Å^3]	1499.5(3)	1182.75(15)
Z	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm^{-3}]	1.118	1.130
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.146	0.121
F(000)	552.0	440.0
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.124 × 0.093 × 0.062	0.473 × 0.164 × 0.091
Messbereich 2θ [°]	4.808 – 56.728	3.992 – 57.584
Indexbereiche	–15 ≤ h ≤ 15 –14 ≤ k ≤ 17 –13 ≤ l ≤ 12	–12 ≤ h ≤ 12 –14 ≤ k ≤ 13 –17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	18430	78196
Unabhängige Reflexe	3731 [R_{int} = 0.0489, R_{sigma} = 0.0375]	6152 [R_{int} = 0.0459, R_{sigma} = 0.0199]
Strukturverfeinerung	*Full-matrix least-squares on F^2*	
Daten / Restraints / Parameter	3731/1/170	6152/0/354
Goodness-of-fit (GooF) an F^2	1.027	1.050
Endgültige *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0457, wR_2 = 0.1033	R_1 = 0.0585, wR_2 = 0.1431
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0672, wR_2 = 0.1157	R_1 = 0.0711, wR_2 = 0.1516
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.33/–0.30	0.48/–0.43

4.1.2 Asymmetrische reagenzinduzierte Synthesen mittels chiraler Lithiumamide an Methoxysilane

Nachdem in den bisherigen Kapiteln der selektive Zugang unterschiedlicher Aminomethoxysilane untersucht und erfolgreich realisiert wurde, werden in diesem Kapitel reagenzinduzierte asymmetrische Synthesen an prochiralen Dimethoxysilanen **AY** betrachtet und untersucht. Hierbei soll nicht primär die Isolierung von Si-stereogenen angereicherten bzw. reinen Verbindungen erreicht werden, sondern vor allem Korrelationen zwischen den zugrundeliegenden Reaktionsbedingungen und den beobachteten Diastereomerenselektivitäten konstatiert werden (s. Schema 4.1.14).



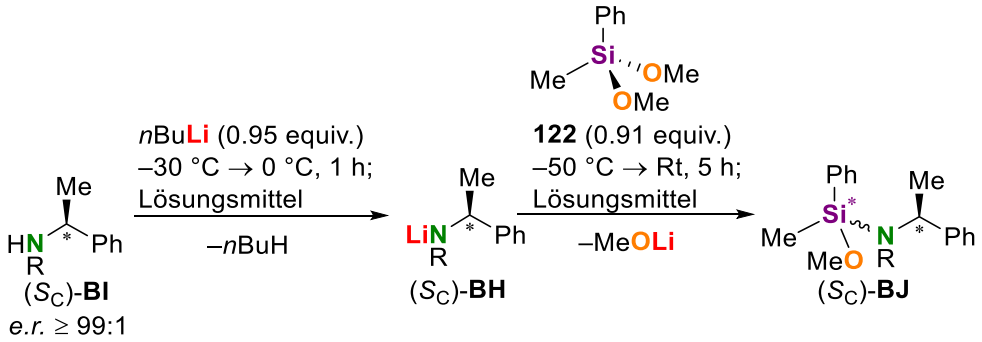
Schema 4.1.14 Allgemeines Reaktionsschema einer reagenzinduzierten asymmetrischen Synthese mithilfe eines chiralen Lithiumamids (S_C/R_C)-**BE** an einem prochiralen Dimethoxysilan **AY**. Es wird das Diastereomerenverhältnis *d.*r. in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen, wie etwa Lösungsmittel, Temperatur oder Zeit, untersucht, um Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen zu können.

Die stereochemische Anreicherung, die mithilfe von NMR-Spektroskopie genau quantifiziert werden kann, wird als Sonde für die Differenzierbarkeit der diastereomeren Übergangszustände im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt genutzt. Sofern sich die Aktivierungsenergie der beiden Übergangszustände stark unterscheidet, ist eine hohe stereochemische Anreicherung zu verzeichnen. Die Voraussetzung hierfür ist, dass nach abgeschlossener Reaktion keine Epimerisierung des Diastereomerengemischs stattfindet.

Die Untersuchungen sollen im Folgenden zunächst für ein prochirales Dimethoxysilan exemplarisch durchgeführt werden, um sie anschließend auf weitere prochirale Silane zu übertragen und um Schlüsselfaktoren für den Reaktionsmechanismus der Lithiumamidsubstitution an Methoxysilanen herauszustellen. Die Reaktionsbedingungen wurden hierfür analog zu Kapitel 4.1.1 gewählt, sodass das entsprechende chirale enantiomerenreine Amin zunächst lithiiert und anschließend Dimethoxymethylphenylsilan (**122**) als Elektrophil hinzugegeben wurde. Als Lithiumamide wurden (*S*)-Phenylethylamid [(S_C)-**75**)] und (*S*)-*N*-Methyl-phenylethylamid [(S_C)-**137**)] verwendet und im ersten Schritt wurde lediglich das Lösungsmittel variiert. Nach

Zugabe des Silans bei –60 °C wurde die Reaktionslösung innerhalb von fünf Stunden auf Raumtemperatur temperiert und für weitere 12 Stunden gerührt. Nach GC/EI-MS-analytischer Untersuchung, in der Umsatz sowie teils auch die Entstehung der beiden Diastereomeren zu beobachten war, wurden alle flüchtigen Substanzen im Feinvakuum (0.1 mbar) entfernt und das verbleibende Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung NMR-spektroskopisch analysiert. Mithilfe des ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektrums wurden die Diastereomerenverhältnisse quantifiziert und in allen Fällen miteinander verglichen. Diese stimmten mit einer Genauigkeit von einem Prozent in allen Fällen überein. Das genauere Vorgehen dieser Quantifizierungsmethode zur Ermittlung der stereochemischen Reinheit ist in Abbildung 4.1.15 exemplarisch für zwei unterschiedliche Reaktionslösungsmittel skizziert. Die Diastereomerenselektivitäten sind in Abhängigkeit der verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel in den entsprechenden Tabelleneinträgen gelistet.

Tabelle 4.1.4 Übersicht der Diastereomerenselektivitäten *d.r.* in Anhängigkeit des Restes R und des Lösungsmittels. Es wurden die chiralen Amide (S_C)-**BH** für die reagenzinduzierte Synthese verwendet, um ein Si-stereogenes Zentrum aufzubauen. Die absolute Konfiguration der Produkte (S_C)-**BJ** [(S_C)-**138** und (S_C)-**139**] wurde nicht aufgeklärt.



Eintrag	R	Lithiumamid	Lösungsmittel	*d.r.*
1	H	(S_C)-**75**	Et_2O	60:40
2	H	(S_C)-**75**	*n*-Pentan	63:37
3	Me	(S_C)-**137**	Et_2O	52:48
4	Me	(S_C)-**137**	*n*-Pentan	75:25
5	Me	(S_C)-**137**	THF	56:44
6	Me	(S_C)-**137**	*n*-Hexan	76:24
7	Me	(S_C)-**137**	*n*-Heptan	76:24
8	Me	(S_C)-**137**	Toluol	63:40
9	Me	(S_C)-**137**	MTBE	43:57

Wie den Einträgen in Tabelle 4.1.4 zu entnehmen ist, scheint die Wahl des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle für die Diastereomerenanreicherung zu spielen. In unpolaren Lösungsmitteln, wie etwa *n*-Pentan, *n*-Hexan oder *n*-Heptan, ist ein Diastereomerenverhältnis von *d.r.* ≥ 75:25 möglich, während in etherischen Lösungsmitteln geringere stereochemische Anreicherungen beobachtet werden können. Bei der Verwendung des primären Lithiumamids (S_C)-**75** ist diese

Lösungsmittelabhängigkeit sehr gering (Eintrag 1 und 2), während sie für das sekundäre Lithiumamid (S_C)-**137** hoch relevant ist.

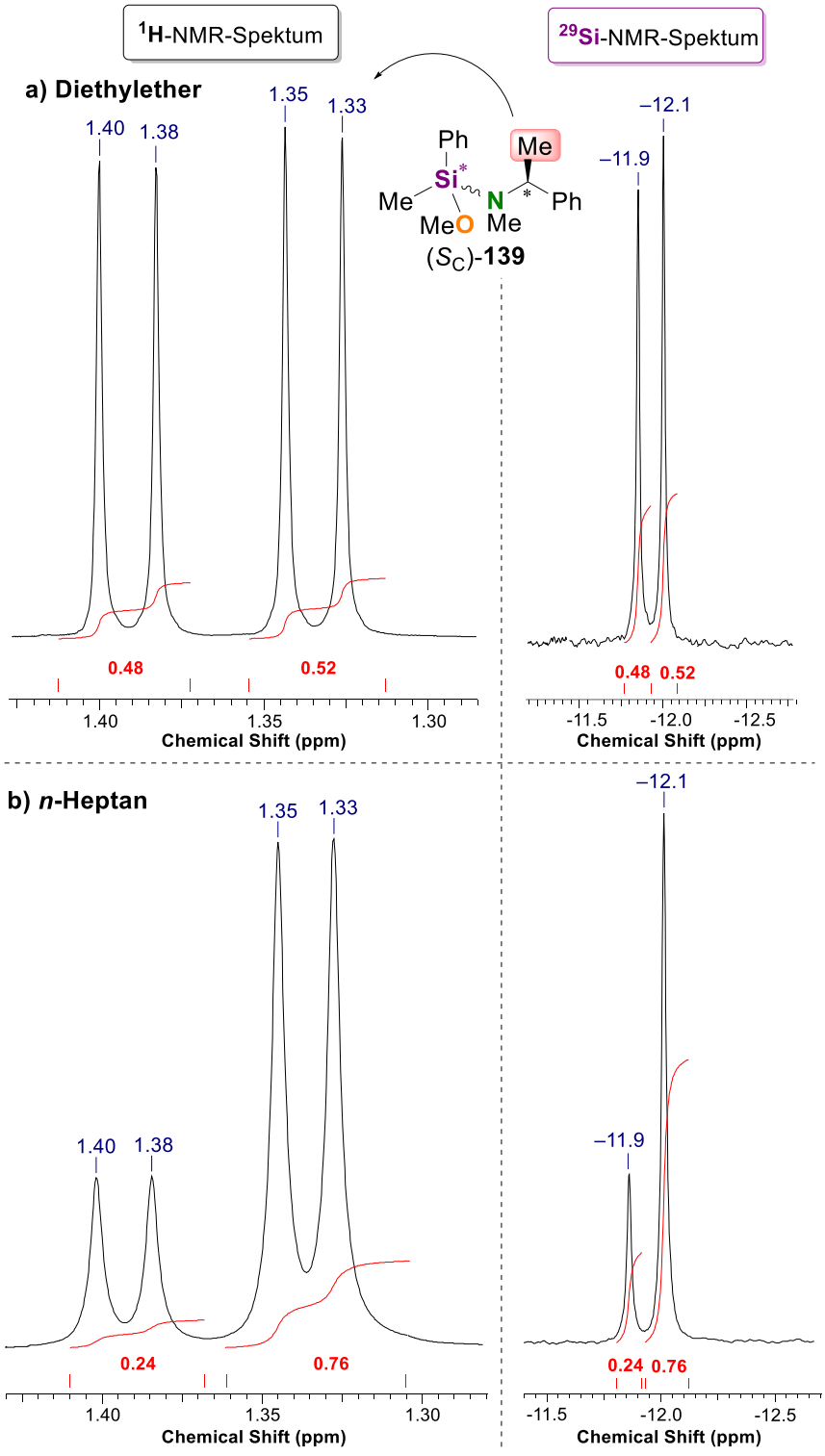


Abbildung 4.1.15 Ausschnitte der ^{1}H- (links) und ^{29}Si-NMR-Spektren (rechts) des Rohprodukts der asymmetrischen Synthese mittels *in situ* gebildetem (*S*)-*N*-Methyl-phenylethylamids [(S_C)-**137**] in Diethylether (oben) und *n*-Heptan (unten). Bei dem diastereomer aufspaltenden Dublett im ^{1}H-NMR-Spektrum handelt es sich um die rot hervorgehobene Methylgruppe des Aminomethoxysilans (S_C)-**139**. NMR-Lösungsmittel: Benzol-d_6.

In Methyl-*tert*-Butylether (kurz: MTBE) ist sogar eine Umkehr des Hauptmengendiastereomers nachweisbar, sodass auch unterschiedliche etherische Lösungsmittel trotz ähnlicher elektronischer Eigenschaften auf unterschiedliche Art im Reaktionsmechanismus agieren.
Eine mögliche Erklärung für die bessere stereochemische Differenzierung bei der Reaktion mit sekundären gegenüber primären Lithiumamiden kann in der besseren Differenzierbarkeit von diastereomeren Übergangszuständen liegen, wie bereits anfangs postuliert wurde. Dies würde bedeuten, dass die stereochemische Reinheit durch unterschiedliche Aktivierungsenergien E_A kontrolliert wird.

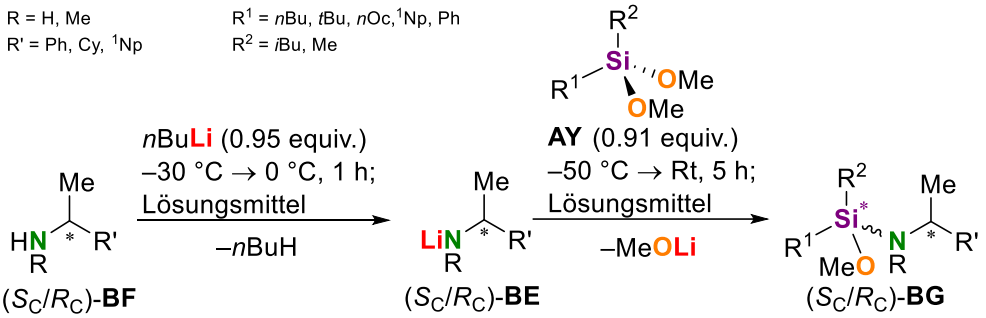
Wie kann im Folgenden überprüft werden, ob diese reagenzinduzierten asymmetrischen Reaktionen unter kinetischer Kontrolle ablaufen?

Folgende Punkte werden nun sukzessiv analysiert, um diese hervorgehobene Leitfrage sicher und präzise beantworten zu können:

1. *Sind die stereochemischen Ausbeuten auch bei der Isolierung der entsprechenden Verbindungen zu beobachten? Und sind in Abhängigkeit der Temperatur sowie der Zeit Änderungen des Diastereomerenverhältnisses zu quantifizieren?*
2. *Wie verlaufen solche asymmetrischen Synthesen bei anderen prochiralen Substraten und chiralen Lithiumamidreagenzien?*
3. *Inwieweit beeinflussen die Aggregationen der Lithiumamide in Lösung die stereochemische Reinheit und ggf. auch den Mechanismus der Lithiumamidsubstitutionen an Methoxysilanen?*

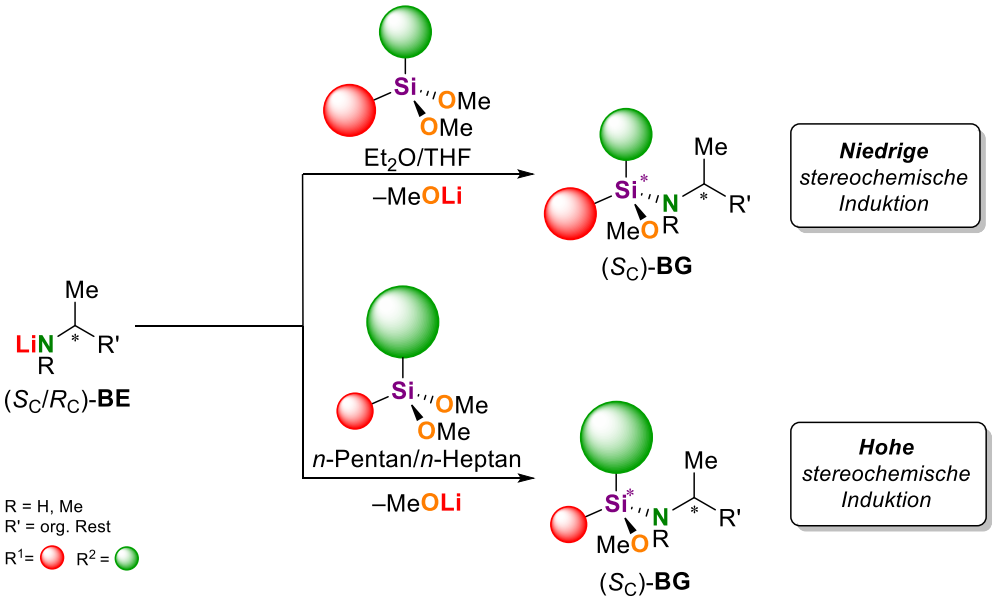
Die erste Frage kann mithilfe eigener Vorarbeiten, die innerhalb der Masterarbeit anfertigt wurden, beantwortet werden. Bei der Isolierung und anschließenden vollständigen Charakterisierung der Aminomethoxysilane (S_C)-**138** und (S_C)-**139** wurden im Vergleich zu den nicht aufgereinigten Synthesen die gleichen Diastereomerenverhältnisse quantifiziert. Weder eine inerte Filtration, die im Zuge der Separation des Koppelprodukts Lithiummethanolat durchgeführt wurde, noch eine Vakuumdestillation beeinflussen hierbei die stereochemische Reinheit. Als (S_C)-**139** in *n*-Heptan gelöst und 4 Stunden bei 70 °C erhitzt wurde, konnte keine Änderung des Diastereomeren-verhältnisses in den Reaktionslösungsmitteln Diethylether und *n*-Pentan NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.[199] Eine thermodynamisch favorisierte Bildung eines Diastereomers durch Umwandlung der entstandenen Stereoisomere kann somit ausgeschlossen werden, sodass sich die Hypothese einer kinetisch kontrollierten Lithiumamidsubstitution weiter manifestiert. Im Folgenden wurde die Analyse der asymmetrischen Induktion auf weitere Substrate (S_C)-**BG** sowie Lithiumamide (S_C)-**BE** umfangreich ausgeweitet, um die bisherigen Erkenntnisse zu bestätigen bzw. diese noch weiter zu differenzieren.

Tabelle 4.1.5 Übersicht der Diastereomerenselektivitäten *d.r.* in Abhängigkeit der Reste R^1, R^2, R, R‘ und des Lösungsmittels. Es wurden unterschiedliche chirale Lithiumamide für die reagenzinduzierte Synthese verwendet, um ein Si-stereogenes Zentrum aufzubauen. Die absolute Konfiguration der Produkte wurde nicht aufgeklärt. Die mit ^{Mw}-gekennzeichneten Synthesen wurden in einer Labormikrowelle bei $T = 70$ °C unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt.



Eintrag	R^1	R^2	R	R‘	Lithiumamid	Lösungsmittel	*d.r.*
1	*n*Bu	*i*Bu	H	Ph	(*S*C)-**75**	Et_2O	52:48
2	*n*Bu	*i*Bu	H	Ph	(*S*C)-**75**	*n*-Pentan	51:49
3	*n*Bu	*i*Bu	H	Ph	(*S*C)-**75**	THF	50:50
4	*n*Bu	*i*Bu	Me	Ph	(*S*C)-**137**	Et_2O	52:48
5	*n*Bu	*i*Bu	Me	Ph	(*S*C)-**137**	*n*-Pentan	51:49
6	*n*Bu	*i*Bu	Me	Ph	(*S*C)-**137**	THF	52:48
7	*t*Bu	*i*Bu	H	Ph	(*S*C)-**75**	Et_2O	75:25
8	*t*Bu	*i*Bu	H	Ph	(*S*C)-**75**	*n*-Pentan	60:40
9	*t*Bu	*i*Bu	H	Ph	(*S*C)-**75**	THF	52:48
10	*t*Bu	*i*Bu	Me	Ph	(*S*C)-**137**	Et_2O	*kein Umsatz*
11	*t*Bu	*i*Bu	Me	Ph	(*S*C)-**137**	*n*-Pentan	*kein Umsatz*
12	*t*Bu	*i*Bu	Me	Ph	(*S*C)-**137**	THF	*kein Umsatz*
13	*t*Bu	Me	H	Ph	(*S*C)-**75**	Et_2O	62:38
14	*t*Bu	Me	H	Ph	(*S*C)-**75**	*n*-Pentan	65:35
15	*t*Bu	Me	Me	Ph	(*S*C)-**137**	Et_2O	62:38
16	*t*Bu	Me	Me	Ph	(*S*C)-**137**	*n*-Pentan	50:50
17	*t*Bu	Me	H	Cy	(*S*C)-**140**	Et_2O	70:30
18	*t*Bu	Me	H	Cy	(*S*C)-**140**	*n*-Pentan	70:30
19	*t*Bu	Me	H	1Np	(*R*C)-**141**	Et_2O	70:30
20	*t*Bu	Me	H	1Np	(*R*C)-**141**	*n*-Pentan	78:22
21	*n*Oc	Me	H	Ph	(*S*C)-**75**	Et_2O	52:48
22	*n*Oc	Me	H	Ph	(*S*C)-**75**	*n*-Pentan	53:47
23	*n*Oc	Me	Me	Ph	(*S*C)-**137**	Et_2O	60:40
24	*n*Oc	Me	Me	Ph	(*S*C)-**137**	*n*-Pentan	40:60
25	1Np	Me	H	Ph	(*S*C)-**75**	Et_2O	50:50
26	1Np	Me	H	Ph	(*S*C)-**75**	*n*-Pentan	55:45
27	1Np	Me	Me	Ph	(*S*C)-**137**	Et_2O	70:30
28	1Np	Me	Me	Ph	(*S*C)-**137**	*n*-Pentan	48:52
29	1Np	Me	H	Cy	(*S*C)-**140**	Et_2O	55:45
30	1Np	Me	H	Cy	(*S*C)-**140**	*n*-Pentan	**55:45**
31	1Np	Me	H	Cy	(*S*C)-**140**	*n*-Heptan^{Mw}	**63:37**
32	1Np	Me	H	1Np	(*R*C)-**141**	Et_2O	*kein Umsatz*
33	1Np	Me	H	1Np	(*R*C)-**141**	*n*-Pentan	*kein Umsatz*
34	Ph	Me	H	Cy	(*S*C)-**140**	Et_2O	70:30
35	Ph	Me	H	Cy	(*S*C)-**140**	*n*-Pentan	75:25
36	Ph	Me	H	Cy	(*S*C)-**140**	*n*-Heptan	**76:24**
37	Ph	Me	H	1Np	(*R*C)-**141**	Et_2O	63:37
38	Ph	Me	H	1Np	(*R*C)-**141**	*n*-Pentan	67:33

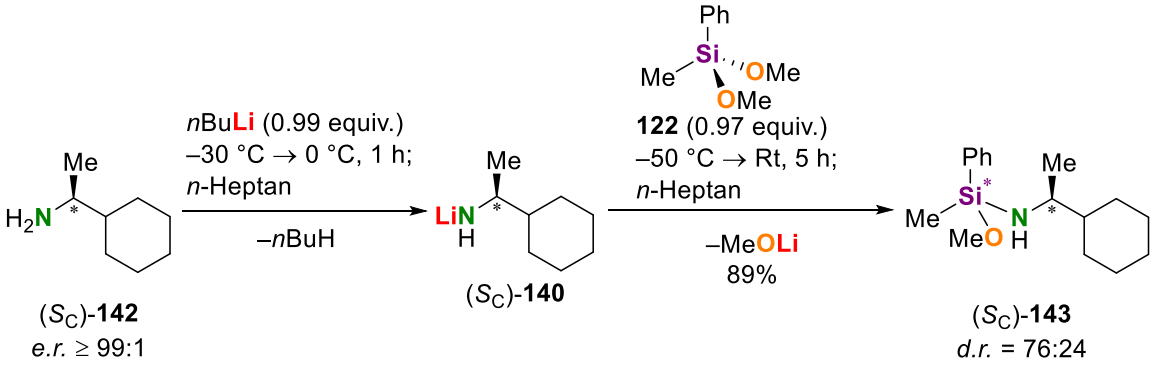
Wie Tabelle 4.1.5 zu entnehmen ist, wurden insgesamt 38 weitere asymmetrische Synthesen durchgeführt, die bis auf wenige Ausnahmen nach der beschriebenen Reaktionsführung erfolgten. Bei allen Synthesen wurde eine selektive Produktbildung der jeweiligen Aminomethoxysilane beobachtet. Allerdings variierte der Umsatz des prochiralen Dimethoxysilans hierbei in Abhängigkeit der anderen Reaktionsparameter. Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten am Silan (Einträge **7**-**12**) sowie am chiralen Lithiumamid (Einträge **20** und **38**) kam es besonders in unpolaren Lösungsmitteln zu geringen Umsetzungen, was GC/EI-MS-analytisch sowie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Eine Anpassung der Reaktionstemperatur könnte in diesen Fällen dazu führen, den Umsatz zu optimieren. Zudem fällt auf, dass prochirale Substrate mit chemisch ähnlichen (Einträge **21**-**24**) bzw. konstitutionell vergleichbaren organischen Gruppen (Einträge **1**-**6**) am Siliciumzentrum eine schlechtere stereochemische Induktion bewirken. Besonders hohe Diastereomerenverhältnisse werden bei der Verwendung von elektronisch-sterisch unterschiedlichen Resten R^1 und R^2 am prochiralen Silan sowie prinzipiell in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet (Einträge **20**, **33**, **35**, **36**). In solchen Lösungsmitteln liegen die Lithiumamide in höher aggregierten Strukturen vor, wohingegen sie in etherischen Lösungsmitteln typischerweise als Dimere vorliegen.



Schema 4.1.15 Vereinfachte Darstellung der reagenzinduzierten asymmetrischen Synthesen mittels chiraler Lithiumamide (S_C)-**BE** an prochiralen Dimethoxysilanen. Nach Auswertung eines umfangreichen Reaktionsscreenings lässt sich im Trend konstatieren, dass strukturell ähnliche organische Reste R^1 und R^2 sowie polare Lösungsmittel zu niedrigeren Diastereomerenverhältnissen führen (oben). Bei elektronisch-sterisch unterscheidbaren Resten R^1 und R^2 sowie in unpolaren Lösungsmitteln sind tendenziell höhere stereochemische Anreicherungen zu verzeichnen (unten).

Aufgrund der Vielzahl der durchgeführten Reaktionen sollen die wichtigsten Tabelleneinträge nachfolgend aufgegriffen, diskutiert und abschließend wesentliche Trends und Erkenntnisse aus den Untersuchungen resümiert werden. Daher sind einige Einträge auch grafisch in der Tabelle hervorgehoben.

Eintrag **36**: Die Synthese wurde im präparativen Maßstab erneut durchgeführt. Das Rohprodukt wurde dabei mithilfe von inerter Filtration sowie Destillation aufgereinigt und das Aminomethoxysilan (S_C)-**143** isoliert sowie vollständig charakterisiert. Die mittels NMR-Spektroskopie quantifizierte stereochemische Anreicherung von *d.r.* = 76:24 entspricht der Reinheit, die auch ohne Aufreinigung beobachtet wurde. In Kombination mit den Erkenntnissen aus der eigenen Masterarbeit kann darauf geschlossen werden, dass die Aufreinigung keinen Einfluss auf die Diastereomerenselektivität der Reaktion nimmt (s. Schema 4.1.16).

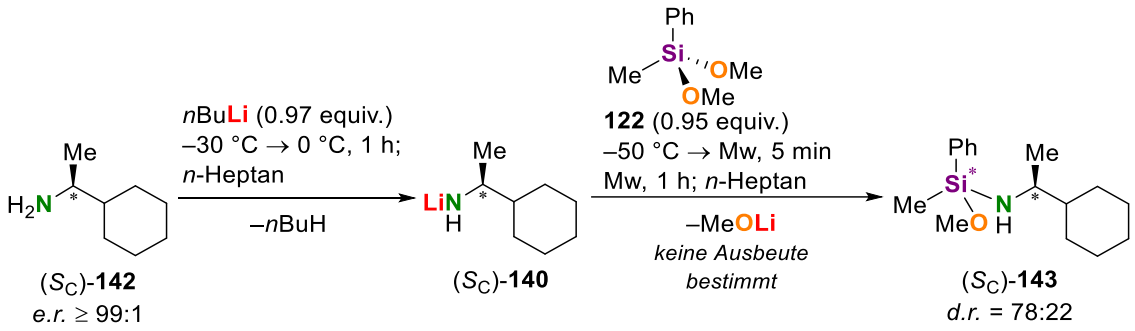


Schema 4.1.16 Darstellung des chiralen Aminomethoxysilans (S_C)-**143** mittels *in situ* gebildeten Lithiumamids (S_C)-**140** aus (*S*)-Cyclohexylethylamin [(S_C)-**142**] und *n*-Butyllithium sowie Dimethoxymethylphenylsilan (**122**) in *n*-Heptan.

Einträge **23** und **24**: Erneut ist eine Umkehr des Hauptmengendiastereomers in Abhängigkeit des Lösungsmittels nachzuweisen, die signifikant ist. Zwar handelt es sich in beiden Fällen nicht um eine hohe stereochemische Anreicherung eines Diastereomers, jedoch lässt sich aus der Beobachtung ein lösungsmittelabhängiger Reaktionsmechanismus konstatieren, der folglich andere Diastereomerenverhältnisse im Produkt zur Folge hat.

Einträge **30** und **31**: Das Diastereomerenverhältnis der asymmetrischen Synthese in *n*-Heptan, die bei 70 °C (P = 200 W) für eine Stunde in einer Labormikrowelle durchgeführt wurde, zeigt eine höhere stereochemische Anreicherung als die Substitution bei Raumtemperatur. Bei beiden Reaktionen wurde das elektrophile Dimethoxysilan bei einer Temperatur von –60 °C hinzugegeben. Die ursprüngliche Intention, die Synthese in der Mikrowelle durchzuführen, bestand in der unzureichenden Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Edukts, welches in Eintrag **30** zwar chemoselektiv, aber unter einer geringeren Produktbildung reagierte. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts aus Eintrag **31** zeigt, dass nicht nur der Umsatz, sondern auch die

Diastereomerenselektivität trotz steigender Temperatur erhöht wurde. Dies scheint zunächst ein Widerspruch zu der anfangs aufgestellten Hypothese zu sein, die bei den betrachteten Substitutionsreaktionen eine kinetische Kontrolle postuliert. Bei höheren Reaktionstemperaturen würde es folglich zu einer schlechteren energetischen Differenzierung der Übergangszustände kommen, sodass die Stereoselektivität sinkt. Allerdings sollte ebenso die Aggregation des Lithiumamids (S_C)-**140** in unpolaren Lösungsmitteln berücksichtig werden. Dies war bei einer Temperatur von 0 °C stets unlöslich, sodass eine höhere Aggregation oder polymere Form angenommen werden kann. Vorangegangene Studien zeigen, dass eine signifikante Erhöhung der Temperatur die Struktur von Lithiumverbindungen entscheidend beeinflussen kann, sodass diese in anderen Aggregationen vorliegen können. [118,237] Diese strukturelle Änderung hat wiederum Einfluss auf die Gestalt der Übergangszustände, die wiederum bei höheren Temperaturen besser differenziert werden können. Aufgrund dieser relevanten Beobachtung wurde die aufgezeigte Synthese aus Eintrag **36** ebenfalls in der Labormikrowelle (T = 70 °C, t = 1 h, P = 200 W) wiederholt und das Produkt keiner weiteren Aufreinigung unterzogen. Es erfolgte lediglich eine Separation aller flüchtigen Substanzen des Reaktionsgemischs im Feinvakuum (0.1 mbar), um den verbleibenden Rückstand zu analysieren. Neben der chemoselektiven Bildung des Produkts (S_C)-**140** konnte NMR-spektroskopisch eine stereochemische Reinheit von *d.r.* = 78:22 nachgewiesen werden. Diese stimmt mit dem zuvor bestimmten Verhältnis von *d.r.* = 76:24 in etwa überein (s. Schema 4.1.17).



Schema 4.1.17 Darstellung des chiralen Aminomethoxysilans (S_C)-**143** mittels *in situ* gebildeten Lithiumamids (S_C)-**140** aus (*S*)-Cyclohexylethylamin [(S_C)-**142**] und *n*-Butyllithium sowie Dimethoxy-methylphenylsilan (**122**) in der Labormikrowelle. Das Produkt wurde nach Abtrennung aller flüchtiger Substanzen nicht weiter aufgereinigt.

Mithilfe der skizzierten umfangreichen Untersuchungen der asymmetrischen Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen konnten wichtige Parameter für eine erfolgreiche stereochemische Induktion eines Si-stereogenen Zentrums eruiert werden. Prinzipiell sollten sich die beiden unterschiedlichen Reste R^1 und R^2 am Siliciumzentrum strukturell voneinander unterscheiden und die Reaktion sollte darüber hinaus in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden. Dies könnte zu einer Beeinflussung der gelösten Lithiumamid-Aggregate führen, die

mechanistisch energetisch differenzierbare diastereomere Übergangszustände aufweisen sollten. Zudem sollten Lithiumamide in Analogie zu Lithiumorganylen in unpolaren Lösungsmitteln vorliegen. Hier bilden sich tendenziell höher aggregierte Strukturen aus, als es beispielsweise in koordinierenden etherischen Lösungsmitteln der Fall wäre.

Diese Beobachtungen zeigen erneut, wie wichtig die strukturelle Kenntnis der reagierenden Lithiumamide ist, um Reaktivitätsprinzipien und daraus mechanistische Überlegungen ableiten zu können. Daher stehen im nächsten Unterkapitel Strukturuntersuchungen von *in situ* gebildeten Lithiumamiden im Fokus, die genau diese bislang unzureichend aufgeklärte Struktur-Reaktivitäts-Korrelation adressieren.

4.1.3 Struktur und Reaktivität von Lithiumamiden in polaren Lösungsmitteln

Die in Kapitel 4.1.2 erlangten Kenntnisse zeigen, dass die Wahl des Lithiumamids in Abhängigkeit des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle für eine hohe Chemo- und Stereoselektivität in Lithiumamidsubstitutionen spielt. Primäre Lithiumamide weisen prinzipiell eine höhere Reaktivität als sekundäre Lithiumamide auf (s. Kapitel 4.1.1), wobei diese Reaktivität vor allem von der Wahl des entsprechenden Lösungsmittels beeinflusst wird (s. Kapitel 4.1.2). Dies geht mit der anfangs postulierten These einher, dass besonders die Wahl des Lösungsmittels eine tragende mechanistische Rolle für Si–N-Funktionalisierungen mittels Lithiumamiden spielt.

Folglich werden in dem Unterkapitel die strukturelle Untersuchung von Lithiumamiden in Lösung thematisiert und die folgenden drei Fragen beantwortet:

1. *Welche neuen Lithiumamidstrukturen können aufgeklärt werden?*
2. *Welche Parameter beeinflussen die Aggregation des Lithiumamids?*
3. *Welche konkreten mechanistischen Rückschlüsse lassen die neu gewonnenen Erkenntnisse auf Lithiumamidsubstitutionen am Dimethoxysilanen zu*?

In Kapitel 2.2.2 wurden bereits einige literaturbekannte Lithiumamide vorgestellt, die in THF allesamt als dimere Aggregate vorliegen. Dabei bestimmt die Größe des organischen Rests am Stickstoffatom darüber, wie viele zusätzliche THF-Moleküle in der Festkörperstruktur eingebaut sind und ob die Lithiumatome eine Koordinationszahl von KZ = 3 oder KZ = 4 aufweisen (s. Abbildung 4.1.16).[150,152,153]

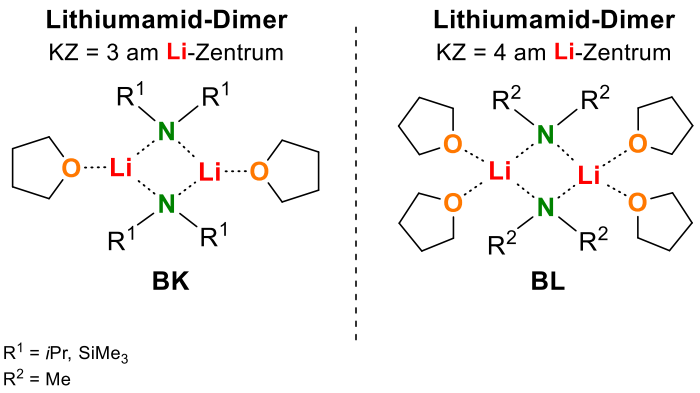
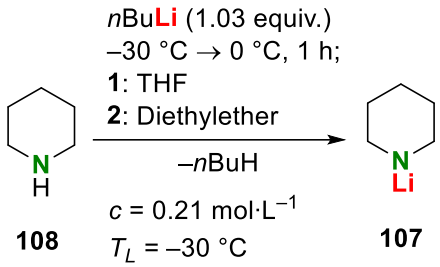


Abbildung 4.1.16 Struktur von Lithiumamid-THF-Dimer-Komplexen mit trigonal-planaren (**BK**, KZ = 3, links) und tetraedrischen Lithiumzentren (**BL**, KZ = 4). Die Anzahl der koordinierenden THF-Moleküle korreliert mit der Größe des Restes R am Stickstoffatom.

Neben diesen Beispielen existieren zahlreiche weitere Studien, in denen die Aggregation von Lithiumamiden in etherischen Lösungsmitteln, wie etwa THF oder Diethylether, erfolgreich mithilfe von NMR-Spektroskopie oder Einkristallröntgenstrukturanalyse als Monomer bzw. Dimer verifiziert wurde. Hingegen sind die Kenntnisse der Aggregation in unpolaren Lösungsmitteln, z.B. in Kohlenwasserstoffen, auf ausgewählte Beispiele reduziert. Dies ist auf die geringe Löslichkeit der meisten Lithiumamide in unpolaren Lösungsmitteln zurückzuführen, die trotz Variation der Reaktionsbedingungen auch in den eigenen Studien dieser Arbeit beobachtet wurde. Aus diesem Grund konnte keine einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung der entsprechenden Verbindungen in unpolaren Verbindungen erfolgen; alle Lithiumamide fielen als amorpher bzw. mikrokristalliner Feststoff aus.[i] Der Schwerpunkt der anschließenden Studien lag daher auf den Strukturanalysen in polaren Lösungsmitteln, da die meisten Lithiumamide hier löslich waren und somit kristallisiert werden konnten.

Als erstes soll das in Kapitel 4.1.1 verwendete Lithiumpiperidid (**107**) analysiert werden, welches bereits in der Synthese des Methoxydiphenylpiperidonosilans (**110**, s. Kapitel 4.1.1) aus Piperidin (**108**) und aus *in situ* generiertem *n*-Butyllithium synthetisiert wurde. Es wurden Ansätze mit zwei unterschiedlichen polaren Lösungsmitteln, THF und Diethylether, durchgeführt. Die Konzentration und die Temperatur stimmten hierbei mit der bereits durchgeführten Lithiierung überein (s. Schema 4.1.18).

[i] Eine Ausnahme stellt das trimere Lithiumhexamethyldisilazid (kurz: LiHMDS) dar, welches zusammen mit FREDO WAPPELHORST aus der eigenen Gruppe kristallisiert sowie strukturell aufgeklärt werden konnte. Die Güte der Daten ließ eine hochauflösende Analyse zu, die für Elektronendichtestudien herangezogen werden können. Es handelt sich um bislang unveröffentlichte Ergebnisse.



Schema 4.1.18 Darstellung des Lithiumpiperidids (**107**) aus Piperidin (**108**) in den Lösungsmitteln THF (1) und Diethylether (2). Die dargestellte monomere Form des Lithiumpiperidids wurde der Einfachheit halber verwendet.

Nachdem die farblose Reaktionslösung eine Temperatur von 0 °C erreicht hatte, wurde das entsprechende Reaktionsgefäß bei –30 °C gelagert. Während das Lithiumamid in Diethylether in Lösung verblieb und kein Feststoff nach einem Monat angefallen war, kristallisierte das Piperidid in THF bereits nach zwei Tagen in Form von farblosen Plättchen und wurde daraufhin strukturell mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Verbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2_1/c$. Wie Abbildung 4.1.17 zu entnehmen ist, handelt es sich bei dem Amid um das durch Inversion erzeugte Dimer, welches insgesamt vier weitere THF-Moleküle im Festkörper umfasst. Deren Sauerstoffatome koordinieren symmetrisch die beiden Lithiumatome Li1 und Li1‘, sodass beide Zentren die Koordinationszahl KZ = 4 aufweisen. Das Strukturmotiv stimmt damit mit dem von ANDREAS HERRMANN untersuchten Lithiumdimethylamid-Dimer-THF-Komplex überein (s. Kapitel 2.2). Die beobachteten Bindungslängen der N–Li- und O–Li–Bindungen stimmen hierbei mit den vorangegangenen Arbeiten überein.[153] Das Lithiumzentrum Li1 weist eine verzerrt tetraedrische Struktur auf, die zuvor bei mehreren kristallisierten Silanamiden konstatiert wurde (s. Kapitel 4.1.1).

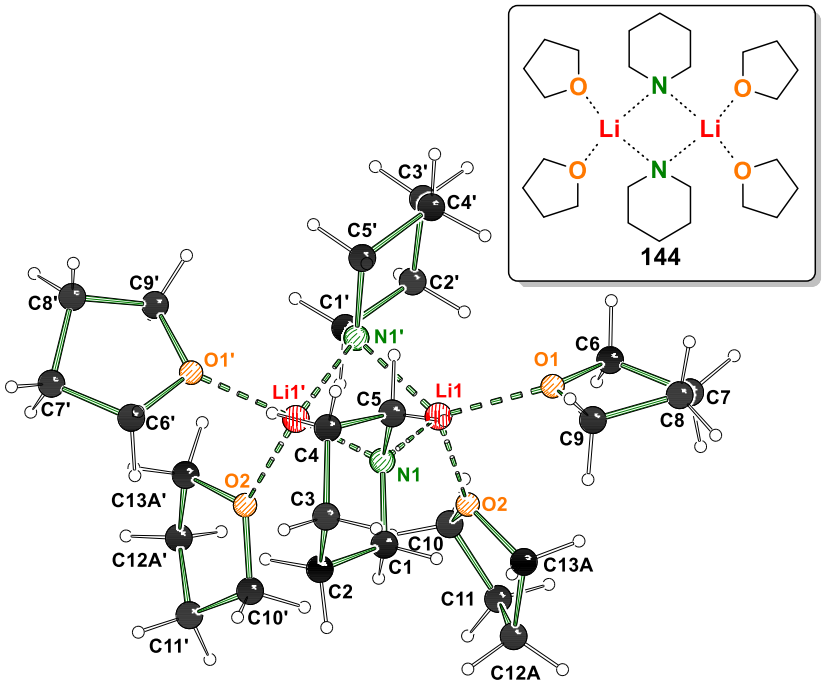


Abbildung 4.1.17 Molekulare Struktur des Lithiumpiperidid-THF-Komplexes **144** aus THF im Festkörper. Symmetrieoperation zur Erzeugung des Dimers: *i* = 1–x, y, 1.5–z. Alle außer die an den Kohlenstoffatomen C12A und C13A bindenden Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Li1 2.021(5), O1–Li1 2.035(5)(5), O2–Li1 2.025(5), N1–C1 1.443(3), N1–C5 1.454(3); N1–Li1–O1 111.1(2), N1–Li1–O2 117(2), O1–Li1–O2 94.91(19), C1–N1–C5 107.63(19).

Der in Abbildung 4.1.17 dargestellte Lithiumpiperidid-THF-Komplex (**144**) wurde bislang noch nicht strukturell nachgewiesen.[i] MULVEY *et al.* gelang es allerdings, das strukturell verwandte Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (kurz: LiTMP) in THF und auch in unpolaren Lösungsmitteln zu kristallisieren. Da die insgesamt vier zusätzlichen Methylgruppen in α-Position zum Stickstoffatom das Molekül sterisch überfrachten, kann bereits eine Änderung des Aggregats im Vergleich zum eigens aufgeklärten Lithiumpiperidid-THF-Komplex **144** angenommen werden. Im Einklang zu dieser Hypothese wiesen MULVEY *et al.* den dimeren LiTMP-Komplex **145** mit nur einem koordinierenden THF-Molekül pro Lithiumzentrum (KZ = 3) nach (s. Abbildung 4.1.18).[238]

[i] In der CCDC-Datenbank, die international für die Daten-Deposition von Einkristallröntgenstrukturanalysen herangezogen wird, wurde kein entsprechender Eintrag gefunden (Stand: 01.02.2025).

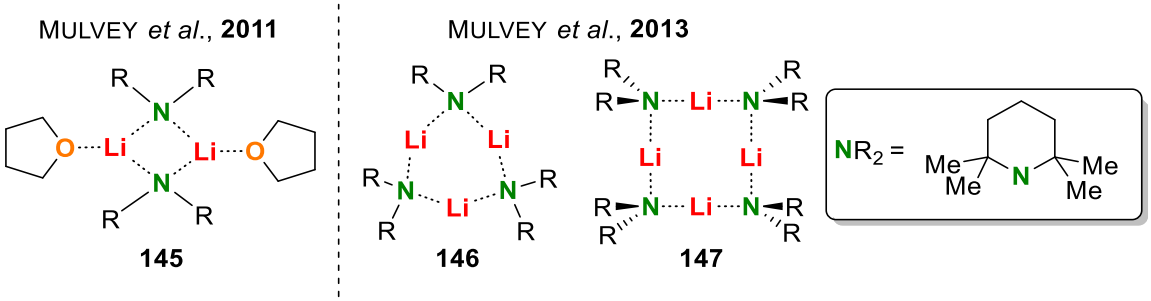


Abbildung 4.1.18 LiTMP-THF-Komplex **145** (links) und LiTMP-Trimer **146** sowie Tetramer **147** aus *n*-Hexan (rechts) nach MULVEY *et al.*[238,239] Die Aggregation des Trimers bzw. Tetramers hängt von der Kristallisationstemperatur ab.[238]

Das entsprechende Trimer **146** sowie Tetramer **147** konnte die Arbeitsgruppe MULVEY *et al.* im Lösungsmittel *n*-Hexan kristallisieren, wobei die Bildung des entsprechenden Aggregats von der Kristallisations- und Lagerungstemperatur abhängt. So wurde bei höheren Temperaturen die Bildung des Tetramers, bei tieferen Temperaturen die Entstehung des Trimers nachgewiesen. Ergänzende NMR-spektroskopische DOSY-Experimente belegten, dass das LiTMP in unpolaren Lösungen strukturell als Gleichgewicht in beiden Aggregationsformen vorliegt.[239,240]

In Analogie zu den Strukturuntersuchungen von sekundären Lithiumamiden sollten diese Studien im nächsten Schritt auf die Analyse von primären Lithiumamiden ausgeweitet werden. Ein wichtiges Amid stellt Lithium-*iso*-propylamid (**117**) dar, welches in Kapitel 4.1.1 für eine Vielzahl der synthetisierten Aminomethoxysilane verwendet wurde. Während auch bei diesem primären Lithiumamid keine Kristallisation im Lösungsmittel Diethylether beobachtet wurde, bildeten sich in THF Kristalle in Form von farblosen Blöcken. Diese konnten erfolgreich einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Verbindung kristallisierte hierbei im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Im Gegensatz zum dimeren Lithiumpiperidid-THF-Komplex **144** weist die Struktur eine polymere Leiterstruktur auf, bei der lediglich das Lithiumatom Li2 von einem THF-Molekül koordiniert wird und somit verzerrt tetraedrisch aufgebaut ist (KZ = 4). Li1 weist dagegen eine verzerrt trigonal-planare Struktur auf. Die erklärt wiederum die verkürzte N1–Li1-Bindung [2.0059(17)Å], die durch eine niedrigere Koordinationszahl am Lithiumatom Li1 zustande kommt. Beim abgesättigten Lithiumzentrum Li2 kommt es dagegen zu einer deutlich längeren N1–Li2-Bindung [N1–Li2 2.1341(16) Å]. Wie auch bei den zuvor diskutierten Festkörperstrukturen stimmen die restlichen N–Li-Bindungslängen in etwa mit dem O2–Li2-Abstand überein (s. Abbildung 4.1.19).

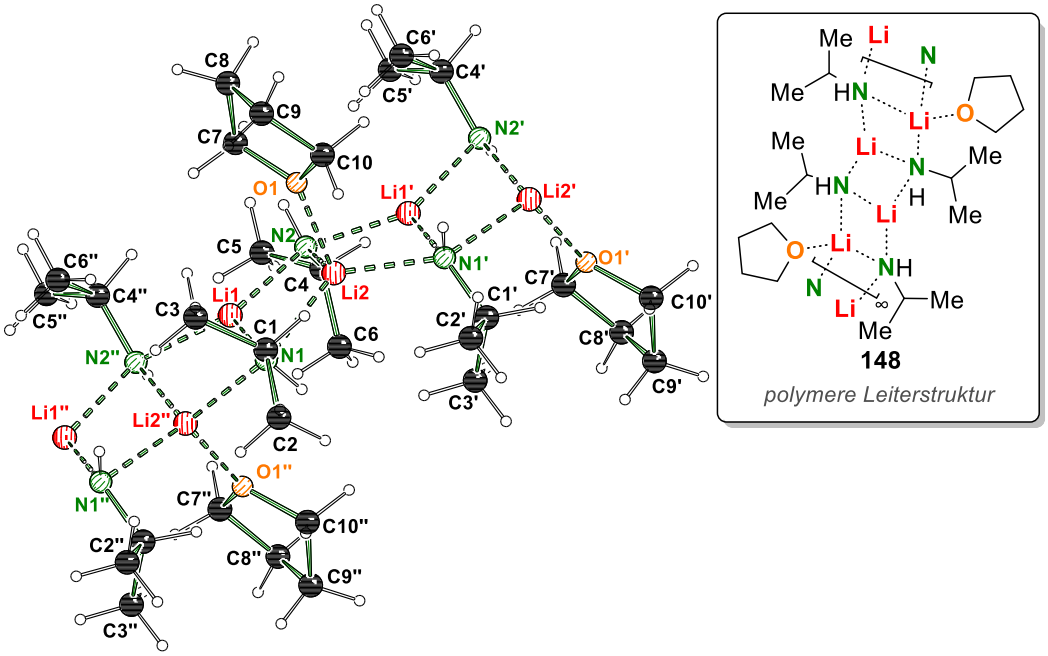
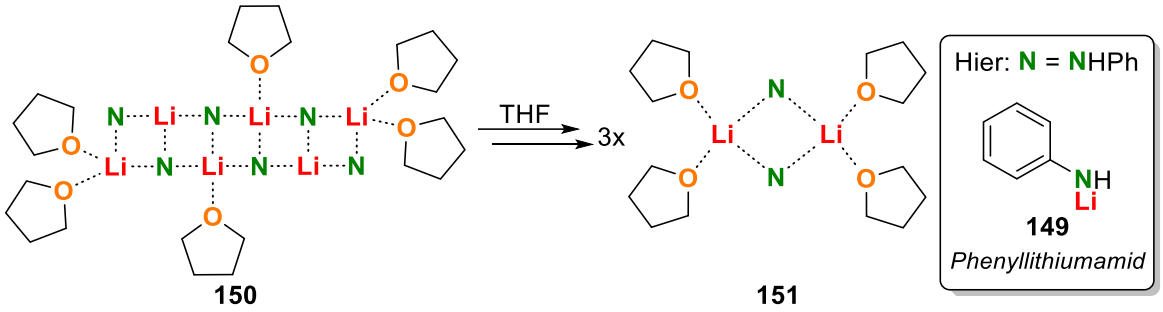


Abbildung 4.1.19 Ausschnitt der Struktur des Lithium-*iso*-propylamid-THF-Polymers **148** aus THF. Alle Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Symmetrieoperation zur Erzeugung des dargestellten molekularen Ausschnitts: i_1 = x, 1.5-y, 1.5–z, i_2 = 1–x, y, 1.5–z. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Li1 2.0059(17), N1–Li2 2.1341(16), N1–H1 0.894(14), N2–Li1 2.0658(17), N2–Li2 2.0914(15), N2–H2 0.907(14), O1–Li2 2.0602(17); N1–Li1–N2 109.64(7), N1–Li2–N2 103.93(7), N1–Li2–O1 110.13(8), C1–N1–Li1 141.10(8).

Auf den ersten Blick wirft die Abbildung dieser polymeren Struktur, bei der ein dimeres Aggregat angenommen wurde, neue Fragen auf. Beispiele aus der Literatur zeigen, dass eine Vielzahl an primären Lithiumamiden in THF als Dimer kristallisieren und – wie bereits im Lithiumpiperidid-THF-Komplex **144** – tetraedrisch strukturierte Lithiumzentren mit zwei koordinierenden THF-Molekülen aufweisen.[241]

Die beobachtete polymere Leiterstruktur könnte allerdings durch die signifikant erhöhte Konzentration c = 0.85 mol·L^{-1} erklärt werden, während die Konzentration der *in situ* Lithiierung von Piperidin lediglich c = 0.21 mol·L^{-1} betrug. Bei geringeren Konzentrationen blieb eine Kristallisation aus, sodass diese sukzessiv weiter erhöht wurden. Da die Konzentration neben der Temperatur eine wesentliche Rolle für die Struktur von Lithiumverbindungen in Lösung einnimmt, könnte dies eine mögliche Ursache für die Ausbildung einer polymeren Leiterstruktur darstellen. In den Lithiumsubstitutionen wurden Konzentrationen im Bereich von c = 0.10-0.20 mol·L^{-1} gewählt, sodass im Falle des Lithium-*iso*-proyplamids keine polymere Struktur angenommen werden sollte. Bereits Studien von MULVEY *et al.* und STALKE *et al.* konnten exemplarisch am Lithiumphenylamid (**149**) zeigen, dass sowohl längerkettige Leiterstrukturen und der entsprechende dimere THF-Komplex in Abhängigkeit der Äquivalente an THF selektiv isoliert und kristallisiert werden können.[241,242]

MULVEY *et al.*, **1995**



Schema 4.1.19 Umwandlung des längerkettigen Lithiumphenylamid-THF-Aggregats **150** zum korrespondierenden dimeren THF-Komplex **151** in Abhängigkeit des Lösungsmittels THF. Zusätzliche Äquivalente an THF begünstigen die Bildung des dimeren Aggregats nach MULVEY *et al.*[242]

Neben Piperidin und *iso*-Propylamin wurden weitere Amine mittels *n*-Butyllithium *in situ* lithiiert, um die entsprechende Aggregation in polaren Lösungsmitteln nachzuweisen. Trotz mehrerer Ansätze und Variationen der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels sowie der Konzentrationen konnte keine Bildung von kristallinen Feststoffen beobachtet werden. Daher konnten keine weiteren Festkörperstrukturen der dargestellten Lithiumamid-Strukturen mittels Einkristallröntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden (s. Abbildung 4.1.20).

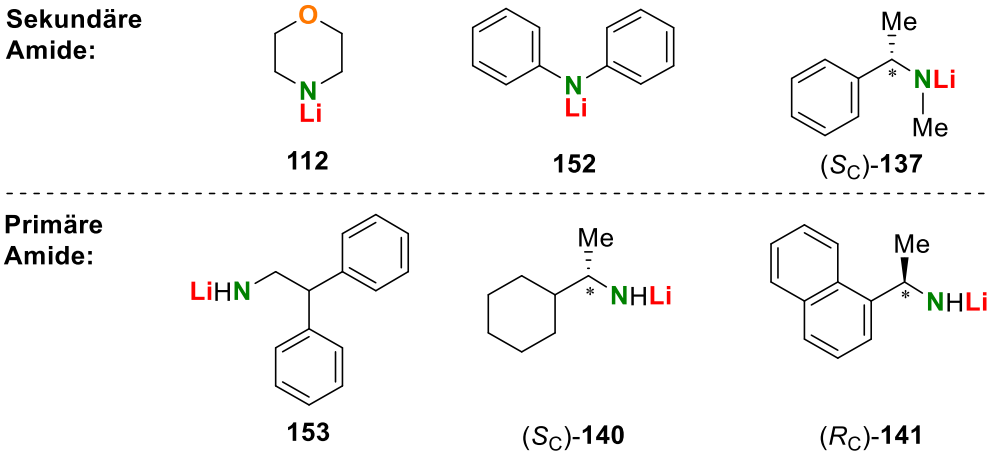
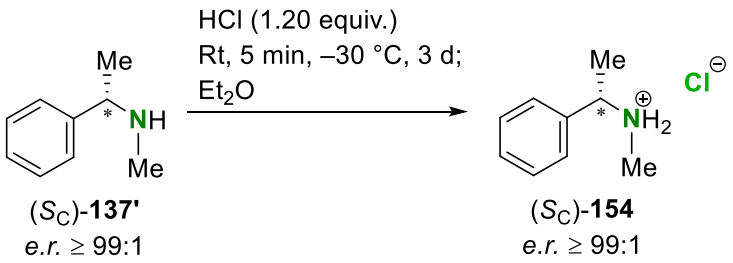


Abbildung 4.1.20 LEWIS-Strukturen unterschiedlicher primärer und sekundärer Amine, welche mittels *n*-Butyllithium zu den entsprechenden Lithiumamiden umgewandelt wurden. Die entsprechenden Festkörperstrukturen der Lithiumamide konnten trotz Variation der allgemeinen Reaktionsparameter nicht ausgebildet bzw. weiter untersucht werden.

Das chirale (*S*)-*N*-methyl-1-phenylethylamin [(S_C)-**137'**] konnte allerdings mithilfe von etherischer HCl-Lösung zum Ammoniumchlorid (S_C)-**154** umgesetzt werden, welches anschließend isoliert sowie vollständig charakterisiert werden konnte. Nach dreitägiger Lagerung bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Substanzen unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand wurde mit kaltem *n*-Pentan gewaschen (s. Schema 4.1.20).



Schema 4.1.20 Darstellung des (*S*)-*N*-Methyl-1-phenylethyl-1-ammoniumchlorids [(S_C)-**154**] ausgehend vom chiralen Amin (S_C)-**137'** mithilfe von etherischer HCl-Lösung.[243]

Dabei wurde das Ammoniumchlorid als kristalline Substanz in Form von farblosen Blöcken erhalten und anschließend erfolgreich mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse vermessen. Die Verbindung kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Der absolute Strukturparameter, auch FLACK-Parameter genannt[244], indizierte mit einem Wert von 0.011(7) eine hohe Genauigkeit der (*S*)-Konfiguration am stereogenen Kohlenstoffzentrum. Aufgrund der hohen Datengüte wurde eine *NoSpherA2*-Verfeinerung nach KLEEMISS *et al.* vorgenommen, um nicht-sphärische Formfaktoren aus quantenmechanisch berechneten Elektronendichten zu nutzen.[245] Hierbei wurden die Wasserstoffatome in Analogie zu allen anderen Atomen anisotrop verfeinert, wodurch die Genauigkeit zunahm und die *R*-Werte signifikant verringert wurden.[i] Eine ausführliche Strukturdiskussion, eine supramolekulare HIRSHFELD-Analyse sowie weitere Details sind in einer eigenen Publikation veröffentlicht.[243]

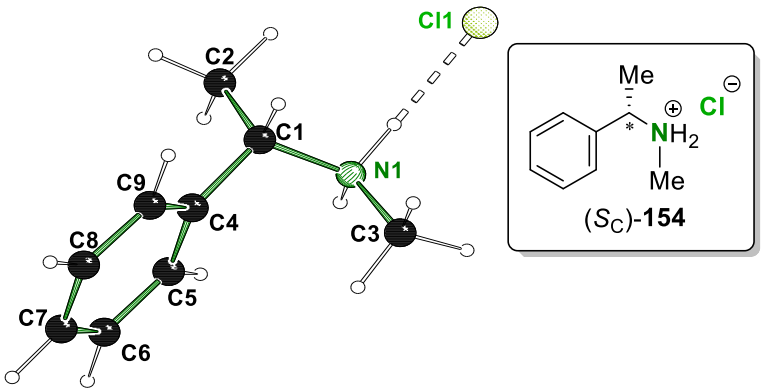


Abbildung 4.1.21 Molekulare Struktur von (*S*)-*N*-Methyl-1-phenylethyl-1-ammoniumchlorid [(S_C)-**154**] im Festkörper. Die Festkörperstruktur wurde mithilfe einer *NoSpherA2*-Verfeinerung nach KLEEMISS *et al.* verfeinert, sodass quantenchemisch berechnete nicht-sphärische Formfaktoren für die Beschreibung der Struktur herangezogen wurden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–H1A 1.029(6), N1–H1B 1.031(6), N1–C2 1.5033(4), N1–C3 1.4816(4), N1–H1A···Cl1 3.1076(3), N1–H1B···Cl1 3.0925(4); C2–N1–C3 115.49(2), N1–H1A···Cl1 170.4(5), N1–H1B···Cl1 177.8(5).

[i] Details zu *NoSpherA2*-Verfeinerungen im Allgemeinen sind in Kapitel 4.2.2 der Arbeit zu finden.

Fazit: *In Kombination mit den aus der Literatur bekannten Strukturuntersuchungen, die sowohl im Festkörper als auch in Lösung verifiziert wurden, konnte mit der dimeren Struktur des Lithiumpiperidid-THF-Komplexes* ***144*** *die bereits postulierte dimere Aggregatstruktur im Festkörper erfolgreich analysiert werden. Die bei größeren Konzentrationen anfallende polymere Leiterstruktur des Lithium*-iso-*propylamid-THF-Komplexes* ***148*** *hat gezeigt, dass die Verifizierung der Festkörperstruktur eine Abhängigkeit des Lösungsmittels sowie der Temperatur aufweist. Unter Berücksichtigung der strukturell aufgeklärten literaturbekannten Lithiumamide kann für das primäre Lithium*-iso-*propylamid bei einem großen Überschuss an THF auf eine dimere Aggregation geschlossen werden. Die Lithiumzentren werden dabei jeweils von zwei THF-Molekülen abgesättigt.*

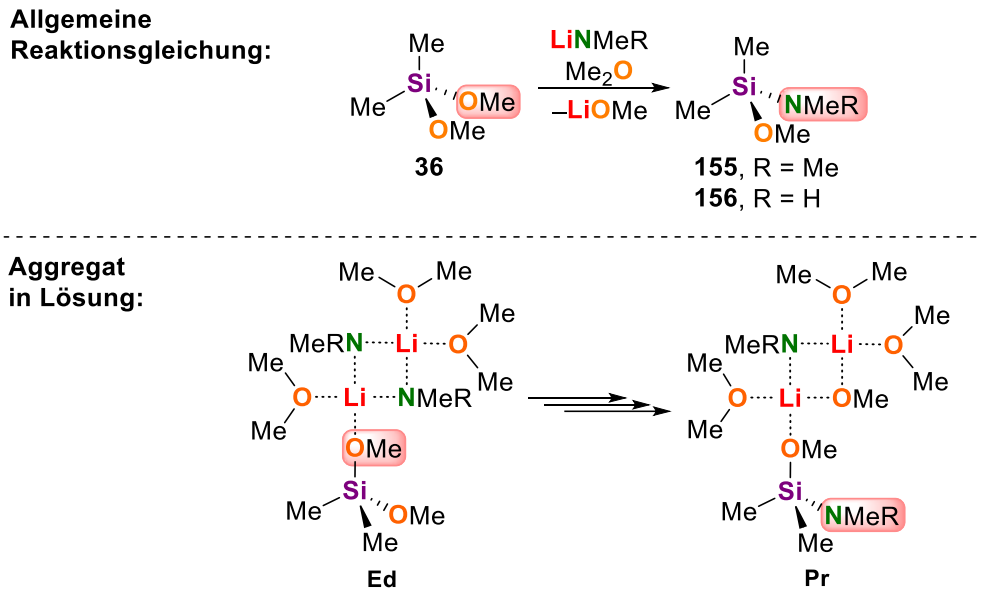
Tabelle 4.1.6 Kristallographische Daten der Verbindungen **144**, **148** und (S_C)-**154**.

Verbindung	**144**	**148**	(S_C)-**154**
Empirische Formel	$C_{13}H_{26}LiNO_2$	$[C_{10}H_{24}Li_2N_2]_\infty$	$C_9H_{14}ClN$
Formelmasse [g·mol^{-1}]	235.29	$[202.19]_\infty$	171.671
Temperatur [K]	100.00	100.00	100.00
Wellenlänge λ [Å]	λ = 0.71083 (MoK_α)	λ = 0.71083 (MoK_α)	λ = 0.71083 (MoK_α)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
a [Å]	18.786(4)	15.5071(8)	6.7724(6)
b [Å]	8.4575(16)	10.7892(6)	7.1806(5)
c [Å]	17.854(4)	7.7722(4)	20.542(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	101.215(4)	94.641(2)	90
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å^3]	2779.5(9)	1296.10(12)	998.96(16)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm^{-3}]	1.125	1.036	1.141
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.073	0.064	0.324
F(000)	1040.0	448.0	368.6
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.243 × 0.167 × 0.113	0.603 × 0.312 × 0.233	0.478 × 0.392 × 0.371
Messbereich 2θ [°]	4.426 – 56.994	4.604 – 66.426	6.02 – 72.74
Indexbereiche	–25 ≤ h ≤ 25 –17≤ k ≤ 17 –23 ≤ l ≤ 23	–23 ≤ h ≤ 23 –16 ≤ k ≤ 15 –11≤ l ≤ 11	–11 ≤ h ≤ 11 –11≤ k ≤ 11 –34 ≤ l ≤ 34
Gemessene Reflexe	61435	58382	45327
Unabhängige Reflexe	3511 [R_{int} = 0.0732, R_{sigma} = 0.0261]	4948 [R_{int} = 0.0462, R_{sigma} = 0.0256]	4856 [R_{int} = 0.0259, R_{sigma} = 0.0132]
Strukturverfeinerung	*Full-matrix least-squares on F^2*		
Daten / Restraints / Parameter	3511/0/258	4948/0/232	4856/0/221
Goodness-of-fit (GooF) an F^2	1.175	1.058	1.141
Endgültige *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0752, wR_2 = 0.2302	R_1 = 0.0481, wR_2 = 0.1113	R_1 = 0.0110, wR_2 = 0.0242
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0822, wR_2 = 0.2343	R_1 = 0.0644, wR_2 = 0.1219	R_1 = 0.0114, wR_2 = 0.0244
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.45/–0.26	0.40/–0.18	0.14/–0.22
FLACK-Parameter	-	-	0.011(7)

4.1.4 Analyse des Reaktionsmechanismus von Lithiumamidsubstitutionen an Methoxysilanen mithilfe von DFT-Berechnungen

Nachdem in den bisher aufgezeigten Studien wichtige experimentelle Kenntnisse über den selektiven Zugang von Aminomethoxysilan über Lithiumamidsubstitutionen und deren Reaktivität in Abhängigkeit unterschiedlicher Reaktionsparameter diskutiert wurde, sollen die Ergebnisse nun für eine präzise mechanistische Untersuchung herangezogen werden. Dies soll mithilfe von Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (kurz: DFT-Berechnungen) realisiert werden, bei denen unterschiedliche stationäre Zustände entlang des Reaktionspfades berechnet werden sollen.

In Analogie des von EVA BARTH postulierten Mechanismus (s. Kapitel 2.1.3), der die Lithiumorganylfunktionalisierung von Dimethoxysilanen adressiert, wurde als Eduktstruktur ein dimeres Lithiumaggregat angenommen, bei dem die Lithiumzentren zusätzlich von zwei Liganden koordiniert wurden (KZ = 4).[110] Dies konnte bislang auch in den kristallisierten Festkörperstrukturen gezeigt werden (s. Kapitel 4.1.3). Allerdings wurde hierbei eines der insgesamt vier Lösungsmittelmoleküle durch das zu reagierende Dimethoxysilan ersetzt, welches im Laufe der Reaktionskoordinate zum Si–N,O-funktionalisierten Silan umgesetzt wird. Hierbei koordiniert eine der beiden Methoxygruppen an ein Lithiumatom (s. Schema 4.1.21).



Schema 4.1.21 Oben: Reaktionsgleichung der zugrundeliegenden DFT-Berechnungen, bei der das Dimethoxydimethylsilan (**36**) nucleophil von einem Lithiumamid angegriffen wird; es entsteht das Aminomethoxysilan **155** bzw. **156**. Unten**:** Edukt- (**Ed**) und Produktstruktur (**Pr**) der in den DFT-Berechnungen zugrunde liegenden Start- und Endstrukturen, die für die Modellierung der DFT-berechneten Zustände herangezogen werden.[110] Die nachfolgenden Berechnungen wurden sowohl an sekundären (R = Me) als auch primären (R = H) Lithiumamiden durchgeführt. Als koordinierendes Lösungsmittelmolekül wurde Dimethylether gewählt.

Alle vorangegangenen Strukturuntersuchungen von Lithiumamiden in Lösung zeigen, dass sekundäre und primäre Lithiumamide im Allgemeinen in THF als dimere Aggregate vorliegen. Daher wurde auch diese Aggregation für die folgenden Untersuchungen an Dimethoxysilanen herangezogen.

Die DFT-Berechnungen erfolgten mit unterschiedlichen Hybridfunktionalen (M062X und B3LYP) und Basissätzen [6-31+G(d), def2tzvp], sodass die Ergebnisse untereinander verglichen werden und potenzielle Ungenauigkeiten statistisch korrigiert werden konnten. Bei der Verwendung des B3LYP-Funktionals wurde stets eine zusätzliche d3-Dispersionskorrektur nach GRIMME[246] durchgeführt. Sofern keine Auffälligkeiten bzw. signifikante Abweichungen der Geometrien bzw. relativen Molekülenergien beobachtet wurden, sind im Folgenden die Ergebnisse des M062X / 6-31+G(d)-Niveaus in den entsprechenden Schemata angegeben.[i]

4.1.4.1 Lithiumamisubstitution an Dimethoxysilanen mittels sekundärer Lithiumamide

Zunächst soll die Substitution von sekundären Lithiumamiden (R = Me) an Dimethoxysilanen untersucht werden. Bevor die Diskussion aller DFT-berechneten Zustände vorgenommen wird, sind im Folgenden zunächst die optimierten Strukturen des Edukts **Ed** und Produkts **Pr** aus Schema 4.1.21 in Form von *Molekel*-Darstellungen[247] visualisiert.

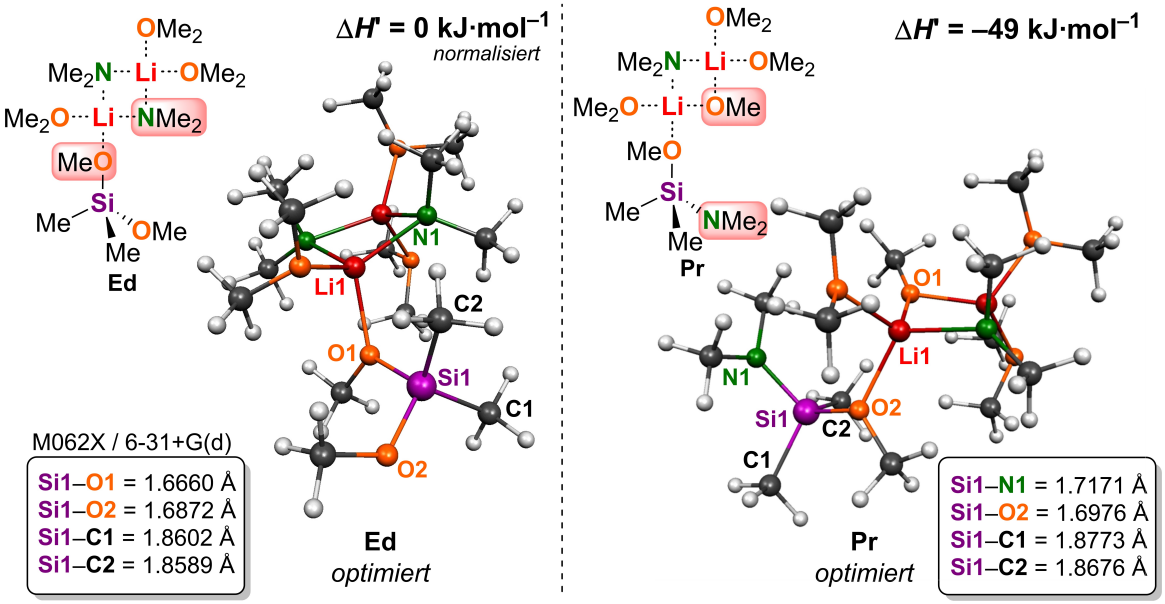


Abbildung 4.1.22 Geometrie- und energieoptimierte Edukt- (**Ed**) und Produktstruktur (**Pr**) mit ausgewählten Bindungslängen am Siliciumzentrum Si1. Die DFT-Berechnungen erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)-Niveau. Die angegebene Enthalpiedifferenz $\Delta H'$, die die absolute Enthalpie des Edukts **Ed** auf 0 kJ·mol^{-1} referenziert, wurde angegeben.

[i] Alle absoluten Molekülenergien sind im Experimentalteil (s. Kapitel 6.3) angegeben. Alle mittels *Gaussian 09* berechneten log-Dateien sind inklusive der gjf-Dateien im elektronischen Anhang hinterlegt.

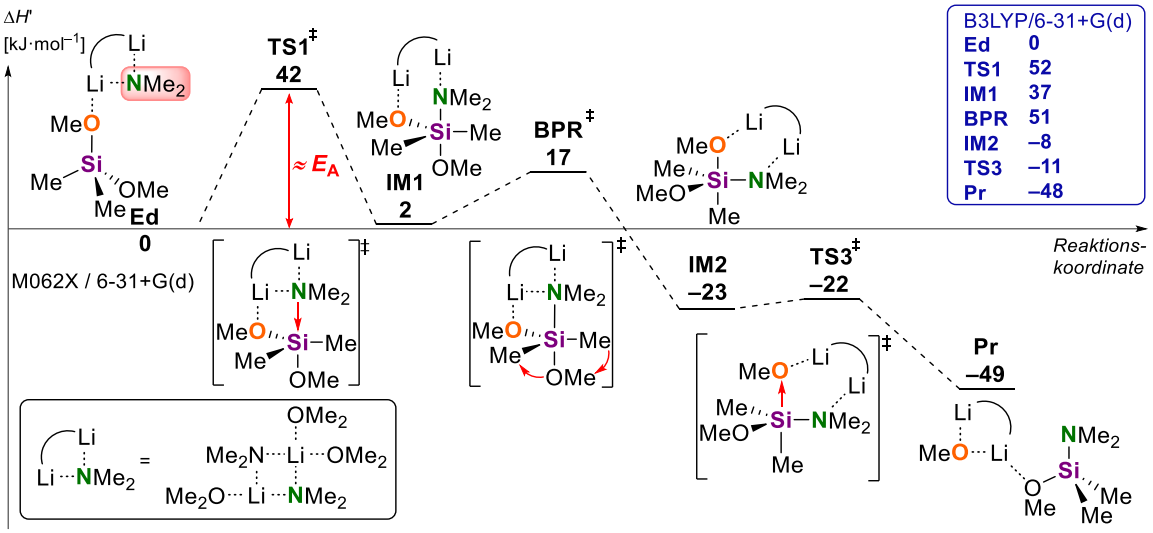
Die berechneten Längen der Si–O-, Si–N und Si–C-Bindungen stimmen in guter Näherung mit den untersuchten Festkörperstrukturen unterschiedlicher Aminomethoxysilane überein. Während die Si–C-Bindungen um ca. 0.01 Å in den berechneten Strukturen verkürzt sind, sind Si–O- und Si–N-Bindungen um ca. 0.01-0.02 Å verlängert. Diese Abweichung ist mit der Auswahl des verwendeten quantenchemischen Niveaus zu begründen, beschreibt die Molekülstruktur aufgrund der geringen Abweichung allerdings in ausreichender Präzision. Eine umfangreiche Strukturdiskussion der berechneten Zustände wird im Rahmen der Elektronendichtestudien in Kapitel 4.2.2 vorgenommen, bei denen auch ausgewählte stationäre Zustände dieses Kapitels erneut aufgegriffen werden.

Wie in Abbildung 4.1.22 zu erkennen ist, ist die Produktstruktur **Pr** des Aminomethoxysilan-Aggregats um 49 kJ·mol^{-1} stabiler als die entsprechende Dimethoxysilan-Aggregatstruktur **Ed**. Zwar wird im Zuge der Reaktion eine energetisch stabile Si–O-Bindung durch eine instabilere Si–N-Bindung substituiert, jedoch bestimmt vor allem die Bildung des Lithiummethanolats die höhere thermodynamische Stabilität. Dies wird im Produkt durch die Bildung des gemischten Lithiumamidalkoxid-Dimers deutlich. Detaillierte Studien in der Dissertation von JONATHAN BAUER zeigten, dass die Bildung des Koppelprodukts Lithiummethanolat die relevante thermodynamische Senke darstellt. Berechnungen auf M062X / 6-31+G(d)-Niveau ergaben vergleichbare Energiewerte (–49 bis –78 kJ·mol^{-1}). Dies konnte er in isodesmischen DFT-Berechnungen darlegen.[172,173] Die gleiche Beobachtung ist nun auch für das Produktaggregat **Pr** zu konstatieren, sodass auch dieses Modell mit den literaturbekannten und experimentellen Prinzipien übereinstimmt.

Welche anderen Zustände werden im Zuge der Lithiumamidsubstitutionsreaktion durchlaufen?

In Analogie zu dem von EVA BARTH postulierten Reaktionsmechanismus wird ein S_Ni-artiger nucleophiler Angriff als erster Übergangszustand **TS1** angenommen. Da sowohl EVA BARTH als auch JONATHAN BAUER für C- und N-Funktionalisierung von Dimethoxysilanen eine Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum nachweisen konnten, fließt diese Beobachtung auch in die Modellierung des Reaktionsmechanismus ein. Zusätzlich bekräftigt die Vorkoordination einer Methoxygruppe an eines der Lithiumatome die Annahme, dass die Reaktion unter Retention der Konfiguration am Si-stereogenen Zentrum abläuft. Infolge des nucleophilen Angriffs entsteht ein pentakoordiniertes Intermediat **IM1**, in dem die zuvor angegriffene Aminogruppe in axialer Position am Siliciumzentrum gebunden ist (s. Schema 4.1.22).[i]

[i] Alle Energien der geometrie- und energieoptimierten berechneten Strukturen sind im Experimentalteil in tabellarischer Form gelistet. Sofern mehrere quantenchemische Niveaus bei den DFT-Berechnungen herangezogen wurden, sind die entsprechenden Energien ebenfalls angegeben.



Schema 4.1.22 Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an Dimethoxydimethylsilan (**36**). Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether (OMe_2) genutzt. Die DFT-Berechnungen erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)-Niveau, Energien wurden in Relation der auf 0 kJ·mol^{-1} referenzierten Eduktenergie angegeben. In blau sind die entsprechenden Energiewerte des B3LYP / 6-31+G(d)-Niveaus angegeben.

Nach der Bildung des ersten pentavalenten Intermediats **IM1** befindet sich die zu abstrahierende Methoxygruppe (in der Abbildung mit orangenfarbenem Sauerstoffatom hervorgehoben) in äquatorialer Position am pentakoordinierten Siliciumzentrum. Für eine erfolgreiche Abspaltung muss die Spezies **IM1** einen weiteren Übergangszustand durchlaufen, durch das die am Li-Atom koordinierende Methoxygruppe in die axiale Stellung überführt wird. Dies ist durch eine BERRY-Pseudo-Rotation (**BPR**) zu realisieren, die energetisch mit 17 kJ·mol^{-1} deutlich unter dem geschwindigkeitsbestimmenden nucleophilen Angriff (**TS1**) mit $\Delta H^{\ddagger}$ = 42 kJ·mol^{-1} liegt.[i] Sofern nach einmaliger BERRY-Pseudo-Rotation das zweite pentakoordinierte Intermediat **IM2** entstanden ist, ist ein Abgang der Methoxygruppe möglich, sodass das Produkt **Pr** mit tetravalentem Siliciumzentrum entsteht. Der zugehörige Übergangszustand dieser Methoxygruppenabstraktion (**TS3**) zeigt trotz mehrmaliger Berechnung des Intermediats **IM2** eine niedrigere Energie von –22 kJ·mol^{-1} gegenüber –23 kJ·mol^{-1}. Physikochemisch muss die Energie des Übergangszustands über der des Intermediats liegen. Die geringe Enthalpiedifferenz von nur 1 kJ·mol^{-1} liegt hierbei allerdings unter dem üblichen Fehler in quantenchemischen Berechnungen. Dieser weist im Durchschnitt eine Energie ΔE = 3-4 kJ·mol^{-1} (≈ 1 kcal·mol^{-1}) auf. Hieraus wird umso ersichtlicher, dass für die Abspaltung der Methoxygruppe keine große energetische Barriere überwinden muss, um das Produkt **Pr** am Ende der Reaktionskoordinate zu erhalten. Zudem beginnen die berechneten

[i] Der quantitative Einfluss der Entropie *S* wurde als nicht signifikant eingestuft, was durch die Berechnungen bestätigt wurde. Daher wurden sowohl in den Berechnungen als auch im Folgenden ausschließlich die Enthalpien *H* herangezogen.

Entropiewerte *S* bei allen skizzierten Zuständen bei ungefähr 230 cal·mol^{-1}·K^{-1} und unterscheiden sich nur geringfügig. Daraus ergibt sich aus der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (Gleichung 3), dass der temperaturabhängige Beitrag durch den Entropieterm im betrachteten Temperaturbereich vernachlässigbar ist:[103]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \tag{3}$$

Die Differenz zwischen Reaktionsenthalpie ΔH und freier Reaktionsenergie ΔG liegt jeweils unter 1 kcal·mol^{-1} und damit innerhalb der typischen Fehlertoleranz gängiger DFT-Berechnungen. Es kann daher näherungsweise davon ausgegangen werden, dass die Differenz der freien Reaktionsenergie der entsprechenden Differenz der Reaktionsenthalpie entspricht ($\Delta G \approx \Delta H$), was auch durch die berechneten absoluten GIBBS-Energien der DFT-berechneten Zustände gestützt wird. Die Aktivierungsenergie E_A wurde entsprechend durch die in Abbildung angegebene Enthalpiedifferenz $\Delta H^{\ddagger}$ zwischen dem Ausgangszustand und dem Übergangszustand abgeschätzt. Sie beträgt etwa 42 kJ·mol^{-1} und entspricht damit näherungsweise der GIBBS-Energiebarriere $\Delta G^{\ddagger}$ im ersten Übergangszustand **TS1**; hierbei handelt es sich gleichzeitig um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion. Dies war bereits nach den Untersuchungen der in Kapitel 4.1.2 durchgeführten asymmetrischen Reagenzinduktionen zu erwarten, da in polaren Lösungsmitteln teilweise hohe stereochemische Anreicherungen zu konstatieren waren. Da der Abgang der Methoxygruppe im dritten Übergangszustand (**TS3**) eine energetisch tiefe Lage in der Reaktionskoordinate aufweist, sind mehrmals hintereinander ablaufende BERRY-Pseudo-Rotationen unwahrscheinlich. Diese würden in Folge zu einem Verlust der stereochemischen Information an Si-stereogenen Zentren führen, was im weiteren Verlauf der Diskussion noch einmal im Detail aufgegriffen wird. Zudem ist die Möglichkeit an symmetrisch erlaubten BERRY-Pseudo-Rotationen begrenzt, da die Methoxygruppe und die Aminofunktionalität über das Lithiumaggregat miteinander verbunden sind und somit der Struktur eines bidentaten Liganden gleicht. Hohe Diastereomerenverhältnisse von bis zu *d.r.* ≥ 99:1 nach JONATHAN BAUER wären im Zuge desn herausgestellten Reaktionsmechanismus ebenso zu erklären.[198]

Ein Vergleich mit den berechneten Energiedifferenzen der anderen quantenchemischen Berechnungsniveaus [M062X / def2tzvp, B3LYP / 6-31+G(d), B3LYP / def2tzvp][i] zeigt, dass auch hier der erste Übergangszustand **TS1** den höchsten relativen Enthalpiewert $\Delta H^{\ddagger}$ aufweist. Zwar sind unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP im Allgemeinen höhere Energiewerte zu beobachten, jedoch weist der stationäre Zustand **TS1** die höchste Energie auf. Alle unterschiedlichen Berechnungsniveaus bestätigen den Trend des energetischen Verlaufs der

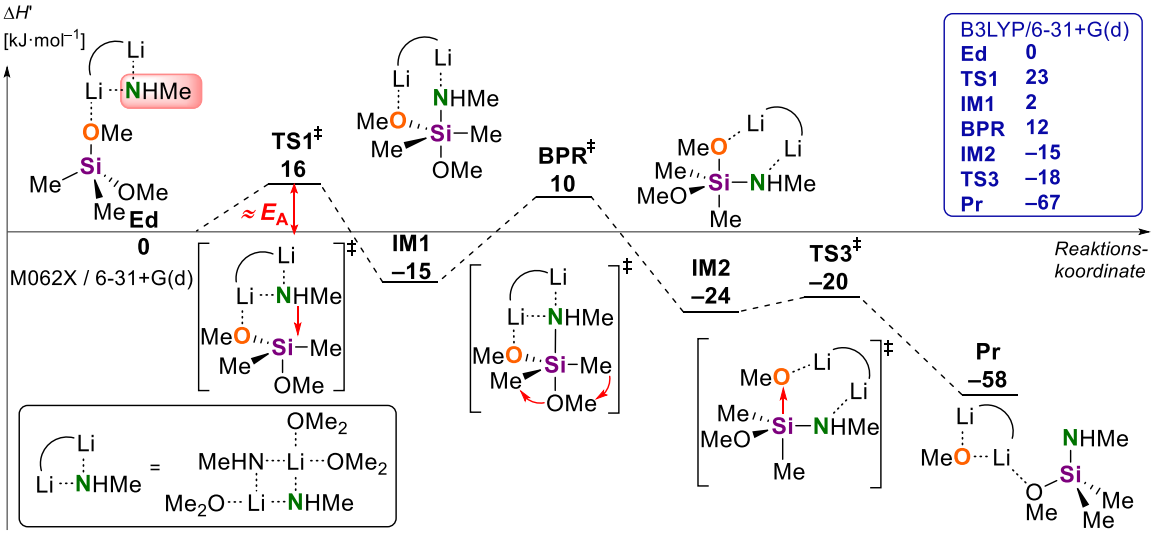
[i] Detaillierte Angaben zu den einzelnen Hybrid-Funktionalen sowie den verwendeten Basissätzen sind im Experimentalteil der Arbeit zu finden.

einzelnen DFT-berechneten Zustände. Teile der hier und folgend dargestellten Berechnungen wurden im Jahr 2022 im Rahmen einer eigenen erstellten Publikation zusammen mit MORITZ ACHTERNBOSCH veröffentlicht.[248]

Im Folgenden wurde nun überprüft, inwieweit sich die relativen Enthalpiedifferenzen $\Delta H^{\ddagger}$ ändern, sofern anstelle von Lithiumdimethylamid, einem sekundären Lithiumamid, das primäre Lithiummethylamid verwendet wird.

4.1.4.2 Lithiumamisubstitutionen an Dimethoxysilanen mittels primärer Lithiumamide

In den in Kapitel 4.1.1 aufgezeigten Synthesen zeichnete sich in den GC/EI-MS-Untersuchungen zum Screening der Eduktumsetzung ab, dass primäre Lithiumamide schneller Methoxygruppe substituieren und in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels sogar ungewollte Mehrfach-Substitutionsprodukte bilden können. Folglich sollten die Berechnungen eine Verringerung der Aktivierungsenergie E_A im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zeigen, welcher immer noch den nucleophilen Angriff (**TS1**) des Lithiumamids darstellen sollte (s. Schema 4.1.24).



Schema 4.1.23 Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiummethylamid an Dimethoxydimethylsilan (**36**). Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether (OMe_2) genutzt. Die DFT-Berechnungen erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)-Niveau, Energien wurden in Relation der auf 0 kJ·mol^{-1} referenzierten Eduktenergie angegeben. In blau sind die entsprechenden Energiewerte des B3LYP / 6-31+G(d)-Niveaus angegeben.

Im Einklang mit der zuvor aufgestellten Hypothese verringert sich die kinetische Barriere von 42 kJ·mol^{-1} auf 16 kJ·mol^{-1} im nucleophilen Angriff (**TS1**), was auch hier den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Zwar ist die Differenz zum zweiten Übergangszustand, in dem die BERRY-Pseudo-Rotation erfolgt (**BPR**), mit 10 kJ·mol^{-1} deutlich geringer, doch immer noch signifikant. Die **BPR** wird demnach im Vergleich zu **TS1** deutlich schneller durchlaufen, wobei das

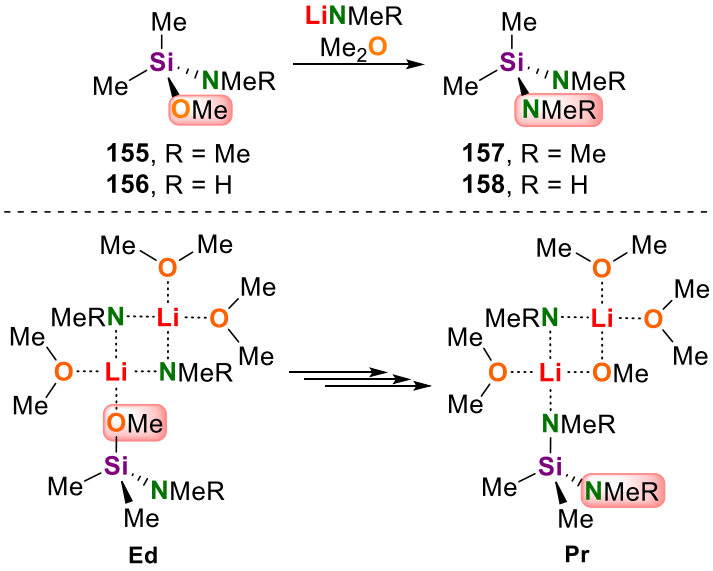
energetisch stabilisierte pentakoordinierte Intermediat **IM2** entsteht. Die anschließende Abspaltung der Methoxygruppe (**TS3**) weist erneut eine sehr geringe Barriere auf, sodass die Produktbildung nach einer einzigen BERRY-Pseudo-Rotation mit hoher Geschwindigkeit erfolgen kann. Aus diesem Grund sind mehrfach hintereinander ablaufende Rotationen unwahrscheinlich, die wiederum zu einem stereochemischen Informationsverlust am Siliciumzentrum führen könnten. Die in Kapitel 4.1.2 beobachteten hohen Diastereomerenverhältnisse, die bei der Verwendung von chiralen primären Lithiumamiden erzielt werden können, bekräftigen die hier berechnete energetische Lage und erklären diese zusätzlich.

Ein Vergleich der anderen Berechnungen auf anderen quantenchemischen Niveaus zeigt, dass die energetische Lage bei der Verwendung des def2tzvp-Basissatzes zu einer energetischen Angleichung der ersten (**TS1**) und zweiten (**BPR**) Übergangszustände führt, wobei die relativen Energien der anderen DFT-berechneten Zustände nicht wesentlich abweichen. Bei allen Berechnungsreihen liegt der dritte Übergangszustand (**TS3**), der Abgang der Methoxygruppe, auf dem beinahe gleichen energetischen Niveau mit dem zweiten pentakoordinierten Intermediat **IM2**. Dies entspricht den bisher beobachteten Ergebnissen und signalisiert, dass dieser eduktnahe Übergangszustand stets mit hoher Geschwindigkeit bei Lithiumamidsubstitutionen abläuft. Die Stabilisierung der Produktstrukturen **Pr** ist energetisch mit –55 bis –67 $kJ \cdot mol^{-1}$ trotz unterschiedlicher Niveaus sehr ähnlich zueinander. Unter Verwendung des B3LYP-Funktionals sind erneut leicht erhöhte Energiewerte zu konstatieren, wobei sich der Trend des Energieverlaufs im Schema nicht signifikant unterscheidet.

Mithilfe der DFT-berechneten Zustände der dimeren Dimethoxysilan-Lithiumamid-Aggregate lassen sich also experimentelle Beobachtungen quantenchemisch bestätigen. So korreliert die höhere Reaktivität von primären Lithiumamiden, die teils zu ungewollten Zweifachsubstitutionen führt, mit der niedrigeren berechneten Aktivierungsenergie E_A im ersten Übergangszustand. Um das chemisch angenommene Modell weiter zu überprüfen, werden die Berechnungen im Folgenden um Lithiumamidsubstitutionsreaktionen an Aminomethoxy-dimethylsilanen erweitert, um diese mit der Kinetik der Synthese von Diaminosilanen zu vergleichen.

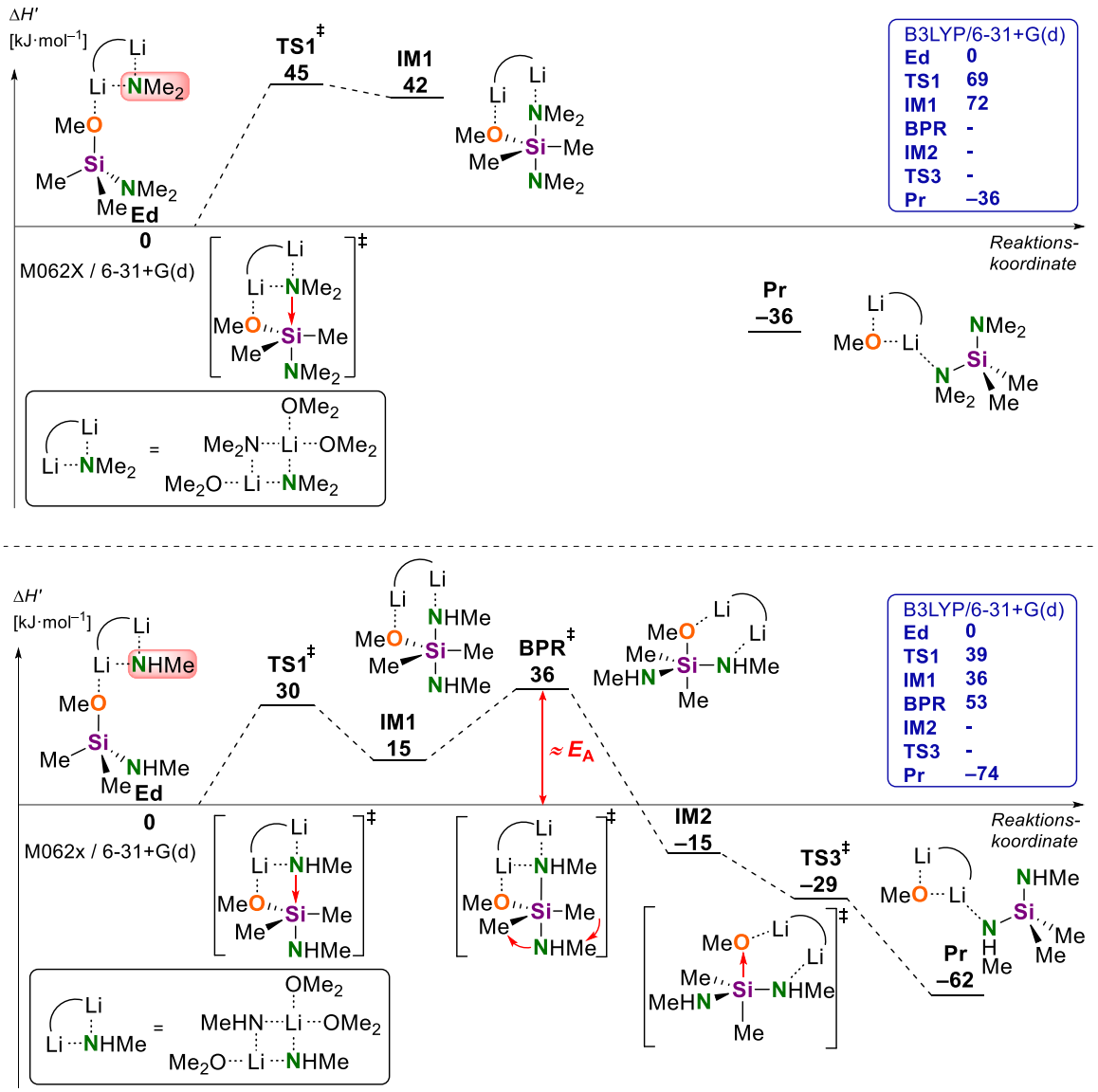
4.1.4.3 Lithiumamisubstitution an Aminomethoxysilanen mittels Lithiumamiden

Analog zu den zuvor diskutierten Berechnungen wurden nun die DFT-berechneten Zustände der Lithiumamidsubstitutionen von Aminomethoxysilanen berechnet. Diese weisen im Vergleich zu den zuvor eingesetzten Dimethoxysilan-Startstrukturen bereits eine Si–N-Funktionalität auf, die die relative energetische Lage der Zustände maßgeblich beeinflussen könnte (s. Schema 4.1.24).



Schema 4.1.24 Oben: Den DFT-Berechnungen zugrundeliegende Reaktionsgleichung, bei der die Aminomethoxysilane **155** und **156** nucleophil von einem Lithiumamid angegriffen werden; es entstehen die jeweiligen Diaminosilane **157** und **158**. Unten: Edukt- (**Ed**) und Produktstruktur (**Pr**) der in den DFT-Berechnungen zugrunde liegenden Start- und Endstrukturen, die für die Modellierung der DFT-berechneten Zustände herangezogen werden.[110] Die nachfolgenden Berechnungen wurden sowohl an sekundären (R = Me) als auch an primären (R = H) Lithiumamiden durchgeführt. Als koordinierende Lösungsmittelmoleküle wurde erneut Dimethylether gewählt.

In den durchgeführten experimentellen Untersuchungen stellte sich heraus, dass bei der Verwendung primärer Lithiumamide im Vergleich zu sekundären Lithiumamiden niedrigere Chemoselektivitäten bei gleichen Reaktionsbedingungen zu verzeichnen sind. Dies würde bedeuteten, dass das *in situ* gebildete Aminomethoxysilan leichter von primären Lithiumamiden funktionalisiert wird und sich dies quantitativ durch eine niedrigere Aktivierungsenergie in den Berechnungen zeigt (s. Schema 4.1.25).



Schema 4.1.25 Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid (oben) und Lithiummethylamid (unten) an Methoxyaminodimethylsilanen. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether (OMe_2) genutzt. Die DFT-Berechnungen erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)-Niveau, Energien wurden in Relation der auf 0 kJ·mol^{-1} referenzierten Eduktenergie angegeben. In blau sind die entsprechenden Energiewerte des B3LYP / 6-31+G(d)-Niveaus angegeben.

Im oberen Teil des Schemas 4.1.25 wurden lediglich vier stationäre Zustände für die Lithiumamidsubstitution quantenchemisch erfolgreich berechnet. Hierbei ist zu erkennen, dass sich der erste Übergangszustand **TS1** energetisch leicht auf 45 kJ·mol^{-1} erhöht. Allerdings weist das anschließend gebildete Intermediat **IM1** eine deutlich erhöhte relative Energie von 42 kJ·mol^{-1} auf, welche der Energie des vorherigen **TS1**-Zustands ähnelt. Hieraus erschließt sich die Hypothese, dass der stationäre Zustand der **BPR** eine noch größere relative Energie aufweisen sollte. Dies kann trotz zahlreicher Optimierungsversuche der zugehörigen Struktur abschließend nicht final bestätigt

werden. Das tetravalente Silan-Aggregat im Produktzustand **Pr** stellt mit einer Energie von –36 kJ·mol^{-1} erneut eine energetische Senke dar, sodass die Umwandlung zum Diaminosilan aus thermodynamischer Sicht erfolgen sollte.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Berechnungsreihe des primären Lithiumamids (s. Schema 4.1.25, unten) wurden alle bislang vorgestellten Zustände erfolgreich berechnet. Die Ergebnisse sollen zunächst mit den Berechnungen des Aminomethoxysilans verglichen und danach den in Kapiteln 4.1.4.1 und 4.1.4.2 diskutierten Berechnungen gegenübergestellt werden.
Es ist zu konstatieren, dass der anfangs stattfindende nucleophile Angriff nicht mehr den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und damit die zuvor aufgestellte Hypothese verifiziert werden konnte. Die **BPR** liegt 6 kJ·mol^{-1} über dem ersten Übergangszustand **TS1**, wobei das erste Intermediat **IM1** auch hier eine hohe relative energetische Energie von 15 kJ·mol^{-1} aufweist. Diese Beobachtung wurde auch auf dem zusätzlich berechneten B3LYP / 6-31+G(d)-Niveau verifiziert.

Nach dem Durchlaufen einer BERRY-Pseudo-Rotation weist der Reaktionspfad ein stabiles zweites Intermediat **IM2** auf, dessen relative energetische Lage dennoch über dem letzten Übergangszustand **TS3** liegt, in dem die Abspaltung der Methoxygruppe am Siliciumzentrum erfolgt. Eine plausible Erklärung dieser Anomalie besteht darin, dass es sich beim berechneten Zustand **IM2** nicht um den energieoptimierten Zustand handelt. Neben vielen energetischen lokalen Minima existiert lediglich ein globales Minimum, was in diesem Fall trotz mehrerer Berechnungsansätze nicht gefunden werden konnte. Die folgende Abbildung soll genau diese Problematik von quantenchemischen Berechnungen mithilfe eines AI-erzeugten Bildes vereinfacht darlegen (s. Abbildung 4.1.23).

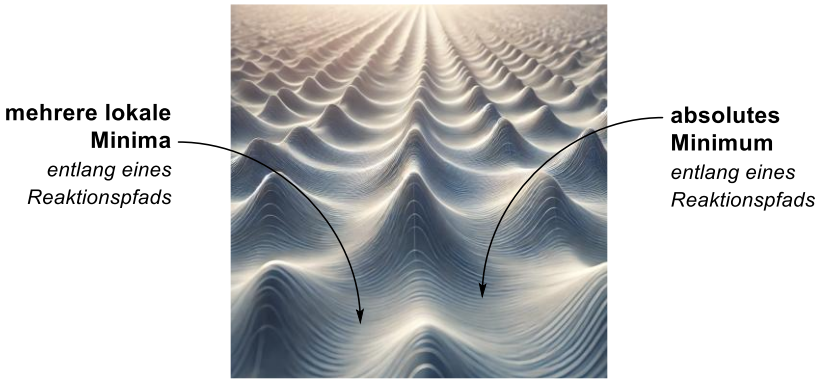


Abbildung 4.1.23 Potenzielle Energieoberfläche entlang eines Reaktionspfads (erstellt mit DALL·E, OpenAI, 2025)[249]. Die visualisierte unendlich große Potenzialfläche soll hervorheben, dass entlang eines Reaktionspfades mehrere lokale Energieminima existieren, aber nur ein globales Energieminimum besteht.

Im Vergleich zu der Berechnungsreihe aus Kapitel 4.1.4.2, bei der ein Dimethoxysilan anstelle eines Aminomethoxysilans als Startstruktur fungierte, hat sich die relative Energie des ersten und zweiten Übergangzustands auf 30 kJ·mol^{-1} (**TS1**) bzw. 36 kJ·mol^{-1} (**BPR**) anstelle von 16 kJ·mol^{-1} bzw. 10 kJ·mol^{-1} erhöht. Die **BPR** stellt nun den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar. Die berechnete Aktivierungsenergie E_A ist dabei immer noch geringer als die berechneten 42 kJ·mol^{-1}, die für eine erfolgreiche Monosubstitution eines sekundären Lithiumamids am Dimethoxydimethylsilan notwendig sind. Dies könnte wiederum die im Experiment beobachtete erhöhte Reaktivität von primären Lithiumamiden, die an Dimethoxysilanen substituiert wurden, erklären. Auch ein Vergleich der analog DFT-berechneten Zustände auf dem B3LYP / 6-31+G(d)-Niveau zeigt, dass insbesondere die energetische Lage des ersten Intermediats **IM1** erhöht ist. Da nun eine Amino- statt einer Methoxygruppe in axialer Stellung gebunden ist, könnte dies zu einer elektronischen Destabilisierung der pentakoordinierten Verbindung führen (BENT'sche Regel, s. Kapitel 2.1).

Nach den in Kapitel 4.1.4 durchgeführten *One-Pot*-Synthesen fällt nach erfolgter Einfachsubstitution einer Methoxygruppe ein Äquivalent an Lithiummethanolat an. Dies könnte maßgebliche Auswirkungen auf die Bildung eines modifizierten Lithiumamid-Alkoxid-Aggregats haben, welches wiederum Einflüsse auf die Kinetik der Reaktion haben könnte. In den dargestellten Berechnungen wurde der Einfachheit halber angenommen, dass das Aminomethoxysilan-Lithiumamid-Aggregat in Analogie zum zuvor diskutierten Dimethoxysilan-Lithiumamid-Aggregat aufgebaut ist und keine Alkoxidfunktionalität enthält. Daher sind Rückschlüsse auf die Kinetik solcher *Telescope*-Synthesen mithilfe der vorgestellten Berechnungen nur eingeschränkt möglich.

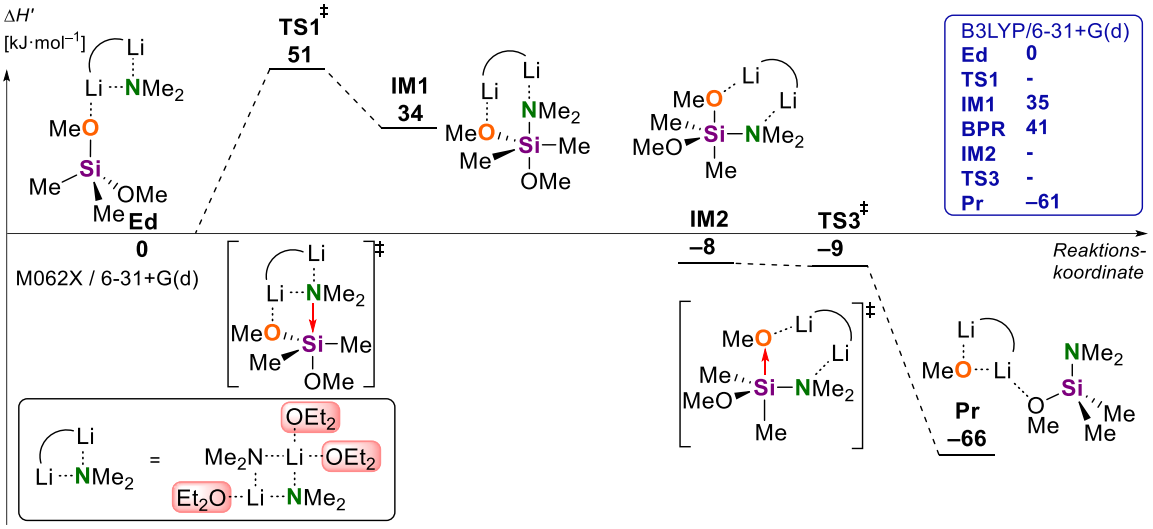
4.1.4.4 Lösungsmittelabhängigkeit der Lithiumamidsubstitution an Dimethoxysilanen

Bei den bisher durchgeführten Berechnungsreihen wurden die Lithiumaggregate stets durch drei Dimethylether-Lösungsmittelmoleküle abgesättigt, um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten. Im Vergleich zu dem im Experiment verwendeten THF weist Dimethylether eine ähnliche elektronische und vor allem räumliche Struktur auf, bei der lediglich der C–O–C-Winkel (110–115°) aufgrund der fehlenden Ringspannung vergrößert ist.

Inwiefern ändern sich die relativen Energien der einzelnen Zustände, sofern Diethylether-Moleküle als koordinierende Liganden modelliert werden?

Dieser zentraler Fragestellung wurde bereits in den experimentellen synthetischen Untersuchungen nachgegangen, allerdings konnte sie noch nicht abschließend geklärt werden. Daher soll diese Lösungsmittelabhängigkeit in den anschließenden Berechnungen erneut aufgegriffen werden. Anstelle des bislang verwendeten Dimethylethers wurden in der Modellierung

alle Aggregate in den entsprechenden DFT-berechneten Zuständen mit Diethylether-Molekülen modifiziert, die den Zugang zum Lithiumzentrum sterisch weiter abschirmen. Gleichzeitig wird auch die Zugänglichkeit des Stickstoffatoms des angreifenden Lithiumamids herabgesetzt. Hieraus lässt sich postulieren, dass die Aktivierungsenergie zunimmt, der energetische Verlauf entlang der Reaktionskoordinate aber den vorherigen Berechnungsreihen ähneln sollte (s. Schema 4.1.26).



Schema 4.1.26 Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an Dimethoxydimethylsilan (**36**). Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether (OMe_2) genutzt. Die DFT-Berechnungen erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)-Niveau, Energien wurden in Relation der auf 0 kJ·mol^{-1} referenzierten Eduktenergie angegeben. In blau sind die entsprechenden Energiewerte des B3LYP / 6-31+G(d)-Niveaus angegeben.

Schema 4.1.26 ist zu entnehmen, dass auf gleichem quantenchemischen Niveau [M062X / 6-31+G(d)] die Energie des nucleophilen Angriffs (**TS1**) von 42 kJ·mol^{-1} (s. Kapitel 4.1.1.1) auf 51 kJ·mol^{-1} zugenommen hat. Der stationäre Zustand der **BPR** konnte auf dem entsprechenden Berechnungsniveau nicht berechnet werden, sodass final nicht geklärt werden kann, welcher der beiden Übergangszustände den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Analoge Berechnungen unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals zeigen, dass die **BPR** (41 kJ·mol^{-1}) im Vergleich zum ersten Intermediat (36 kJ·mol^{-1}) energetisch nur leicht erhöht ist. Daher ist es wahrscheinlich, dass auch hier der erste Übergangszustand **TS1** die höchste relative Energie aufweist und somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Wie bei allen zuvor analysierten Berechnungsreihen ist erneut eine sehr niedrige energetische Barriere des Abgangs der Methoxygruppe im dritten Übergangszustand **TS3** zu konstatieren.

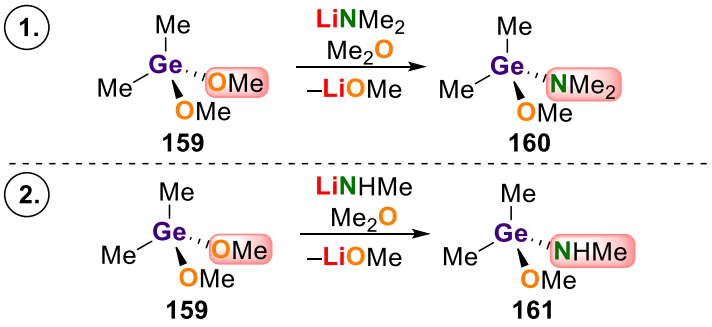
Zudem wurden die DFT-Berechnungen unter Berücksichtigung von Solvatationseffekten mittels des SCRF-Ansatzes (PCM, Diethylether) durchgeführt. Allgemein zeigen sich hierbei niedrige relative Energien bei Verwendung des Hybridfunktionals M062X, während das Hybridfunktional B3LYP im

Vergleich zu der korrespondierenden Berechnungsreihe ohne PCM-Modell höhere Energien liefert.[i] Der zuvor evaluierte Trend der relativen Energien bleibt jedoch unabhängig vom verwendeten quantenchemischen Niveau erhalten. So ist stets eine deutlich niedrigere energetische Barriere des Abgangs der Methoxygruppe im dritten Übergangszustand **TS3** zu konstatieren; die energetische Lage der DFT-berechneten Zustände **IM2** und **TS3** unterscheidet sich stets um wenige kJ·mol^{-1}. Der Trend bestätigt sich damit erneut.

Unter Einbeziehung des im Experiment beobachteten Reaktivitätsverhaltens von Lithiumamiden in Diethylether gegenüber THF zeigte sich bereits, dass Reaktionen in Diethylether langsamer ablaufen bzw. ungewollte Mehrfachsubstitutionen bzw. Nebenreaktionen nicht beobachtet wurden. Sofern Lithiumamide auch in Diethylether dimere Aggregate bilden, wie auch einige Beispiele aus der Literatur zeigen, erklären die durchgeführten Berechnungen diesen Reaktivitätsunterschied. Die relative energetische Lage des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts wird erhöht, sodass folglich auch die Aktivierungsenergie zunimmt und die skizzierten Silanamid-Diethylether-Zustände damit eine geringe Reaktivität aufweisen sollten.

4.1.4.5 Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxygermanen

Bislang wurden in den Berechnungen verschiedene Variationen vorgenommen: Es wurde der Einfluss primärer und sekundärer Lithiumamide, unterschiedlich reagierender Eduktsilane sowie die Lösungsmittelabhängigkeit der Lithiumamidsubstitution an (Di)Methoxysilanen untersucht. Im nächsten Schritt soll das Zentralatom, bislang Silicium, durch das schwerere Tetrel-Analogon Germanium (Ge) ersetzt werden, um mögliche Reaktivitätsunterschiede zu analysieren (s. Schema 4.1.27). Dies setzt voraus, dass die entsprechenden Germaniumstrukturen ebenfalls pentakoordinierte Spezies bilden und keine höher koordinierten Strukturen entstehen, was für die folgenden Berechnungen der Einfachheit halber angenommen wird.

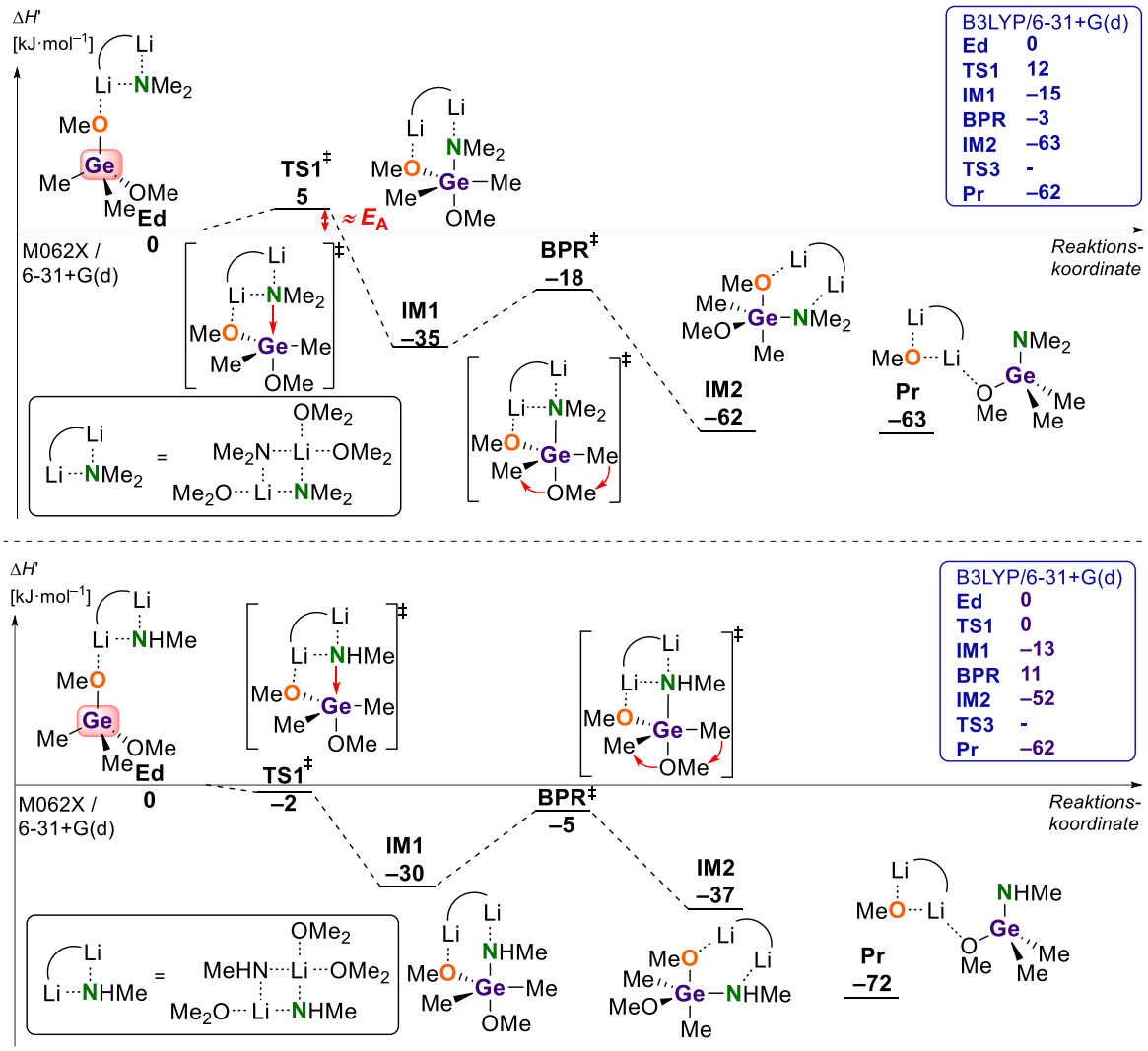


Schema 4.1.27 Vereinfachte Reaktionsschemata der Lithiumamidsubstitution an Dimethoxydimethylgerman (**159**) mittels Lithiumdimethylamid (oben) und Lithiummethylamid (unten), die den entsprechenden Berechnungen der DFT-berechneten Zustände zugrunde liegen.

[i] Die absoluten Energiewerte der Berechnungen sind im Experimentalteil dieser Arbeit (s. Kapitel 6.3) zu finden.

Die Ergebnisse der beiden Berechnungsreihen zeigen eindeutig, dass die relativen Energien $\Delta H'$ aller DFT-berechneten Zustände, die auf die absolute Energie des Eduktzustands **Ed** referenziert sind, signifikant abnehmen. So weisen die berechneten Übergangszustände insgesamt sehr niedrige Energiebarrieren auf (–2 bis 12 kJ·mol^{-1}). Abhängig vom gewählten Berechnungsniveau handelt es sich entweder beim ersten Übergangszustand **TS1** oder bei der BERRY-Pseudo-Rotation **BPR** um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wobei beide stets mit deutlich geringeren Aktivierungsenergien E_A als die entsprechenden Silicium-Analoga einhergehen. Auch die pentakoordinierten Spezies zeigen im Allgemeinen eine energetisch signifikant erhöhte Lage. So liegt das Intermediat **IM2** in der dargestellten Berechnungsreihe (Schema 4.1.28, oben) nahezu auf dem gleichen Energieniveau wie das Produkt **Pr**. Der Übergangszustand, in dem sich die Methoxygruppe in axialer Position vom Germaniumzentrum ablöst (**TS3**), konnte in keiner der Berechnungsreihen bestimmt werden.

Die Trends der stabilisierten pentakoordinierten Spezies und der daraus resultierenden geringeren relativen Energien der Übergangszustände setzen sich unabhängig vom verwendeten quantenchemischen Modell kontinuierlich fort. Die Berechnungen wurden mit den Hybridfunktionalen M062X und B3LYP durchgeführt, jeweils in Kombination mit den Basissätzen 6-31+G(d) und def2tzvp (s. Schema 4.1.28).



Schema 4.1.28 Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid (oben) und Lithiummethylamid (unten) am Dimethoxydimethylgerman. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Die DFT-Berechnungen erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)- bzw. M062X / def2tzvp-Niveau, Energien wurde in Relation der auf 0 kJ·mol^{-1} referenzierten Eduktenergie angegeben. In blau sind die entsprechenden Energiewerte des B3LYP / 6-31+G(d)- bzw. B3LYP / def2tzvp-Niveaus angegeben.[i]

Im Vergleich zu den vorangegangenen Studien ist kein anschließender Vergleich der berechneten Trends mit analogen experimentellen Ergebnissen möglich, die im Rahmen von synthetischen Laborarbeiten entstanden sind. Laut den in den Berechnungen konstatierten Trends sollten Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxygermanen eine geringere Chemoselektivität als an Siliciumanaloga aufweisen. In der Literatur wurden solche Funktionalisierungen von Germaniumverbindungen bislang noch nicht untersucht. Allerdings zeigte sich bereits in vorangegangenen Analysen, das Tetraalkoxygermane in Alkoholysen unter Einsatz von *iso*-Propanol

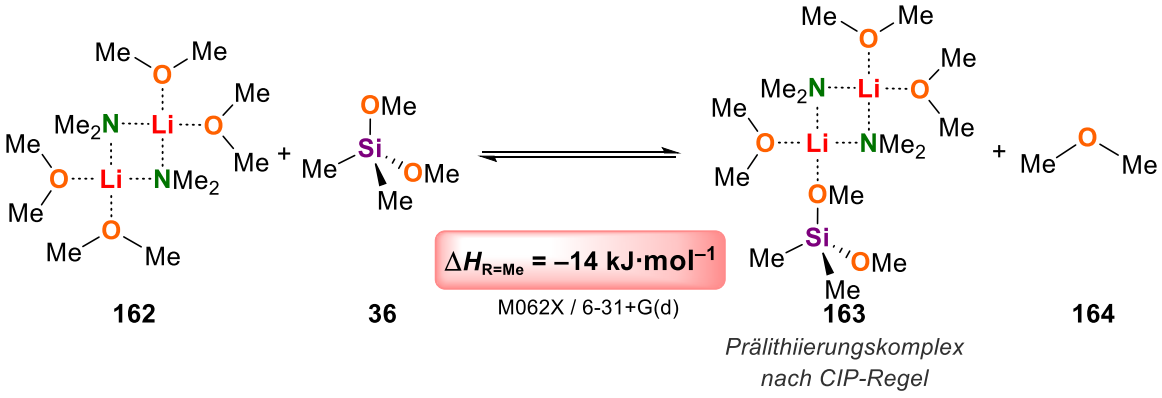
[i] Die Energiewerte unter Verwendung des def2tzvp-Basissatzes für die obere Berechnungsreihe sowie unter Verwendung des 6-31+G(d)-Basissatzes für die untere Berechnungsreihe sind im Experimentalteil (s. Kapitel 6.3) gelistet.

deutlich schneller untereinander austauschen, als es bei analogen Siliciumverbindungen der Fall ist; es wurden alle vier Methoxygruppen gegen *iso*-Propoxygruppen unter hoher Selektivität ausgetauscht.[250] So liefern die durchgeführten Berechnungen wertvolle Orientierungspunkte für zukünftige experimentelle Untersuchungen zur Funktionalisierung von Alkoxygermanen (Ge–OR) hin zu Ge–NMe_2-substituierten Verbindungen. Sie können dazu beitragen, Reaktionsmechanismen besser zu verstehen und Reaktionsparameter gezielt zu optimieren, um die Selektivität und Effizienz solcher Umsetzungen zu steigern.

4.1.4.6 Untersuchungen des Prälithiierungs-Dimethoxysilan-Me_2O-Komplexes

In den bislang diskutierten Berechnungen wurde die Eduktstruktur **Ed** als Ausgangspunkt gewählt, die bereits in den Studien von EVA BARTH für analoge Lithiumorganylsubstitutionen herangezogen wurde.[110] Allerdings stellt diese Struktur (**Ed**) den sogenannten Prälithiierungskomplex nach CIP-Regeln (s. Kapitel 2.2) dar, an welchem anschließend die entsprechenden Transformationen am Siliciumzentrum erfolgen. Vor der Bildung dieses Komplexes muss zunächst das Lithiumamid, dessen Struktur in Lösung in Kapitel 4.1.3 nachgewiesen wurde, mit den Dimethoxysilanen zusammentreffen. Während sich ein Lösungsmittelmolekül – in den meisten Berechnungsreihen Dimethylether – zunächst vom Lithiumzentrum löst, kommt es anschließend zur Koordination einer Methoxygruppe des Dimethoxysilans an das Lithiumamid.

Im Folgenden sollen der kinetische Einfluss auf die Bildung dieses Prälithiierungskomplexes (**Ed**) diskutiert und mögliche Einflüsse auf den gesamten Reaktionsmechanismus herausgestellt werden. Hierfür wurde zunächst in einer isodesmischen Berechnung evaluiert, ob es durch die Koordination einer Methoxygruppe des Silans zu einer energetischen Stabilisierung kommt. Dabei wurde angenommen, dass das Aggregat **162** sowie das Dimethoxysilan **36** als separate Moleküle vorliegen und somit separat berechnet werden können (s. Schema 4.1.29).



Schema 4.1.29 Gleichgewichtsreaktion des Lithiumamid-Dimethylether-Komplexes **162** und Dimethoxysilan **36** hin zum Prälithiierungskomplex **163** und zu Dimethylether (**164**). Anstelle eines Dimethylethermoleküls koordiniert eine Methoxygruppe des Dimethoxysilans an ein Lithiumzentrum. Dies geht mit einer energetischen Stabilisierung von 14 kJ·mol^{-1} einher. Die Berechnungen erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)-Niveau.

Für die Berechnung der Reaktionsenthalpie ΔH wurden die absoluten Enthalpiewerte der beiden Produkte summiert und mit der Enthalpiesumme der Edukte subtrahiert. Hierbei wurde eine Differenz von $\Delta H = -14\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ berechnet. Somit kommt es bei der Entstehung des Prälithiierungskomplexes **163** zu einer energetischen Stabilisierung, die in der Koordination einer Methoxygruppe des Silans begründet ist. Die geringe Elektronegativität des Siliciums im Vergleich zum Kohlenstoff sorgt dafür, dass das koordinierende Sauerstoffatom des Silans mehr Elektronendichte in Richtung des Lithiumzentrums donieren kann, als es bei den Dimethylethern der Fall ist. In Folge kommt es zu einer besseren Stabilisierung des Lithiumkations, die in einer leichten absoluten Energiegewinnung resultiert. Dies zeigt sich ebenfalls anhand der Betrachtung der berechneten O–Li-Bindungslängen im Amid **162** sowie im Prälithiierungskomplex **163**. Alle entsprechenden Abstände sind im Dimer-Komplex mit 1.949 bis 1.964 Å kürzer als im korrespondierenden Prälithiierungskomplex **163**, in dem die O–Li-Bindungslängen von 1.980 bis 1.996 Å reichen (s. Abbildung 4.1.24).

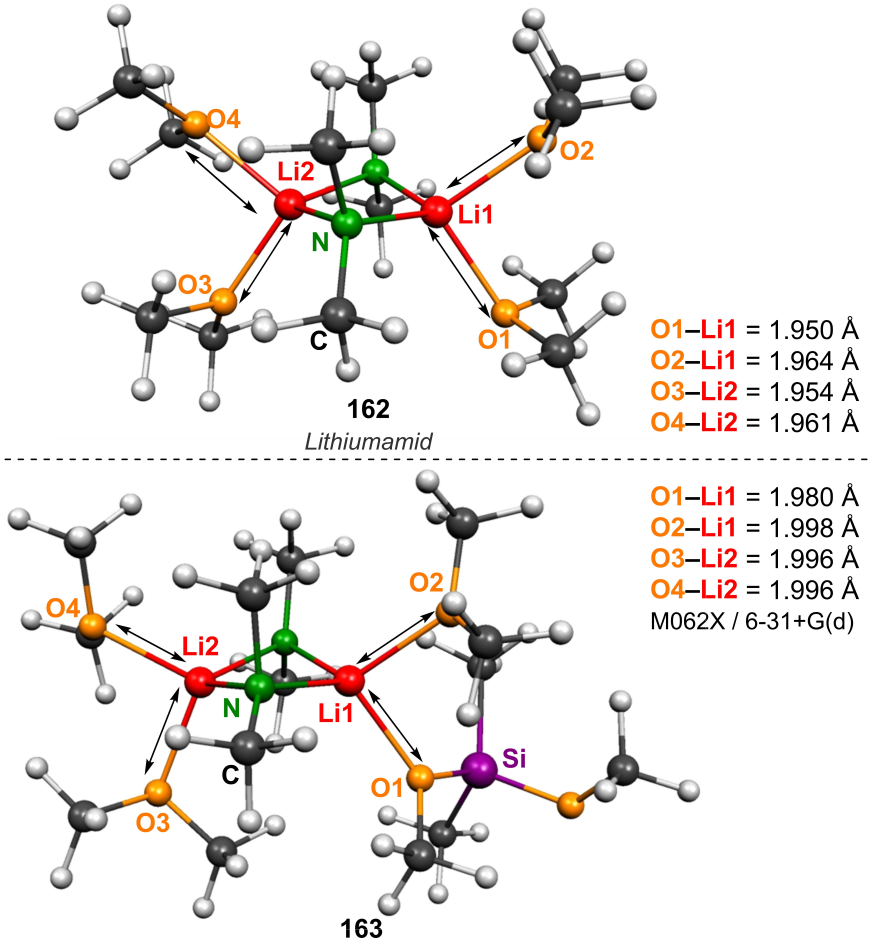


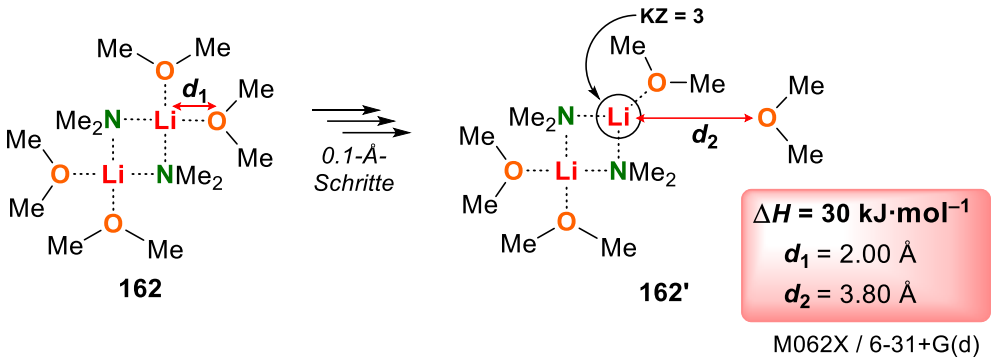
Abbildung 4.1.24 *Molekel*-Visualisierung des geometrie- und energieoptimierten berechneten Lithiumamid-Dimers **162** (oben) und des Präliithierungskomplexes **163** (unten). In den Strukturen sind die entsprechenden vier O–Li-Bindungslängen eingezeichnet, deren Längen jeweils angegeben sind. Die Berechnungen erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)-Niveau.

Die abweichenden Bindungslängen sind ein erstes Indiz dafür, dass sich die elektronische Struktur des Dimers in den beiden Aggregaten leicht voneinander unterscheidet. Auffällig ist darüber hinaus, dass die O1–Li1-Bindung, an der das Silan gebunden ist, eine deutlich kürzere Bindungslänge als die O2–Li2-Bindung aufweist. Genau diese Beobachtung könnte ein entscheidendes Argument für die stabilisierende energetische Wechselwirkung darstellen (s. Schema 4.1.28), die das Amid-Aggregat ohne koordinierende α-silylsubstituierte Methoxygruppe nicht erfährt.

Die Bildung des Prälithiierungskomplexes zeigt also eine höhere energetische Stabilität auf, doch welche Energie ist für die Bildung eines solchen Komplexes notwendig?

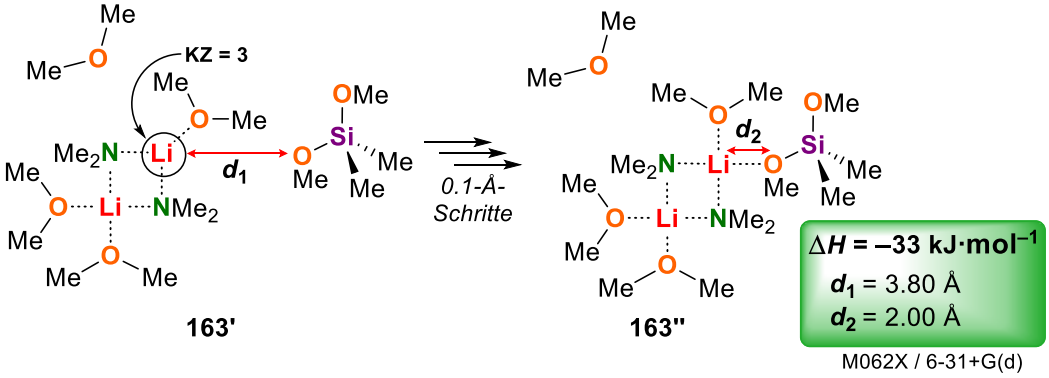
Diese Frage lässt sich durch die Kenntnis über die relative energetische Lage des entsprechenden Übergangszustands beantworten, bei dem ein Dimethylether-Ligand durch das angreifende Silan ausgetauscht wird. Allerdings ist hierbei fraglich, ob dieser Vorgang in einer einzigen konzertierten Bindungsumorganisation (S_N2-artig) stattfindet oder der Abgang des Ethers und der Angriff des Silans am Lithiumzentrum in separaten Schritten (S_N1-artig) erfolgen. Dieser Fragestellung wird im Folgenden für das sekundäre Lithiumdimethylamid in DFT-Berechnungen nachgegangen.

Bevor die Berechnung des Übergangszustands erfolgte, wurden zunächst systematische Geometrieoptimierungen entlang eines festgelegten Reaktionskoordinatenpfads am Lithiumdimethylamid-Dimethylether-Komplex **162** durchgeführt. Hierbei wurde der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom O1 des Dimethylethermoleküls und dem Lithiumatom Li1 schrittweise in 0.1-Å-Inkrementen erhöht. Nach jeder Änderung des Abstands wurde eine vollständige Geometrieoptimierung des Systems durchgeführt, um die energetisch bevorzugten Strukturen zu ermitteln. Während dieses Prozesses änderte sich die Koordinationsgeometrie am Lithiumzentrum von tetraedrisch (KZ = 4) zu trigonal-planar (KZ = 3), was mit einer Energieerhöhung von ungefähr 30 kJ·mol^{-1} einherging. Dies setzte die These voraus, dass kein konzertierter Mechanismus des Angriffs sowie der Abspaltung stattfindet. Bei einem konzertierten Mechanismus hingegen wird das Lithiumzentrum zusätzlich durch das angreifende Dimethoxysilan **36** koordiniert, was zu einem stabilisierenden Effekt führt und sich in einer Absenkung der energetischen Barriere äußern kann. Die Untersättigung des Lithiumatoms (KZ = 3) ist bei einem Überschuss an koordinierenden Dimethylether-Molekülen zudem sehr unwahrscheinlich. Hiermit geht gleichzeitig auch ein entgegengesetzter Effekt einher: Die Koordination eines weiteren Sauerstoffatoms führt zu einer pentakoordinierten Umgebung (KZ = 5) des Lithiumatoms, die aufgrund sterischer Überfrachtung einen destabilisierenden energetischen Effekt herbeiführen und somit ungünstig sein kann (s. Schema 4.1.30).



Schema 4.1.30 Vereinfachte Visualisierung des berechneten Scans entlang eines festgelegten Reaktionskoordinatenpfads, in dem sich das hervorgehobene Dimethylether-Molekül in jedem geometrieoptimierten Schritt um 0.1 Å vom koordinierten Lithiumatom entfernt. Bei dem Aggregat **162** handelt es sich um das Lithiumdimethylamid-Dimer, bei dem die beiden Lithiumatome jeweils von zwei Dimethylether-Lösungsmittelmolekülen koordiniert werden (KZ = 4). Quantenchemisches Niveau: M062X / 6-31+G(d).

In Analogie hierzu wurde eine Berechnung des nucleophilen Angriffs des Dimethoxysilans durchgeführt, bei der sich das koordinierende Sauerstoffatom O1 erneut entlang eines festgelegten Reaktionskoordinatenpfads in 0.1-Å-Schritten auf das trigonal-planare Lithiumatom (KZ = 3) zubewegte. Nach jeder Anpassung des O1–Li1-Abstands wurde ebenfalls eine Geometrieoptimierung vorgenommen. Die Wechselwirkung des vierten Dimethylether-Moleküls konnte aufgrund des Abstands von mehr als 3.80 Å von Lithiumzentrum Li1 vernachlässigt werden. Die Koordination der Methoxygruppe in einem Abstand von ca. 2.00 Å rief dabei eine geringe energetische Stabilisierung von etwa 33 kJ·mol^{-1} hervor (s. Schema 4.1.31).



Schema 4.1.31 Vereinfachte Visualisierung des berechneten Scans entlang eines festgelegten Reaktionskoordinatenpfads, in dem sich das hervorgehobene Dimethoxysilan-Molekül in jedem geometrieoptimierten Schritt um 0.1 Å dem Lithiumatom nähert. Bei dem nicht koordinierenden Dimethylether-Lösungsmittelmolekül handelt es sich um das in Schema 4.1.30 abstrahierte Molekül, sodass die Startstruktur am Lithiumatom lediglich ein Dimethylether-Molekül aufweist (KZ = 3). Quantenchemisches Niveau: M062X / 6-31+G(d).

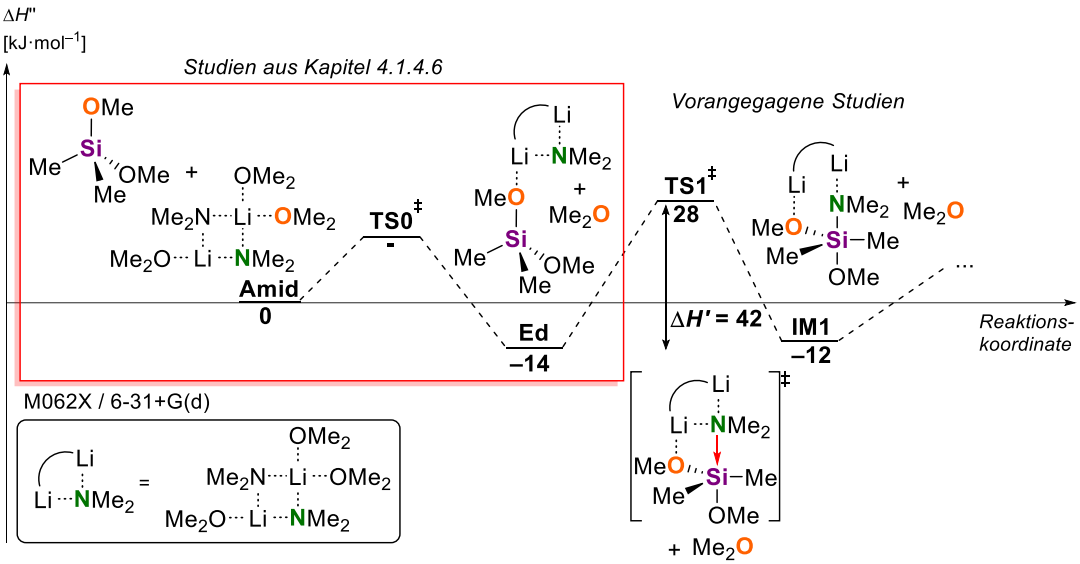
Beide Energiedifferenzen aus den Schemata 4.1.30 und 4.1.31 deuten darauf hin, dass die jeweiligen Übergangszustände zwar eine nicht zu vernachlässigende energetische Barriere aufweisen, diese jedoch geringer als die berechnete Energie des nucleophilen Angriff-Übergangszustands **TS1** [42 kJ·mol^{-1} mit M062X / 6-31+G(d)] sein sollte. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch die Barriere eines konzertierten Mechanismus, bei dem die Abspaltung eines Ether-Moleküls und der Angriff des Dimethoxysilans simultan erfolgen, unterhalb von 42 kJ·mol^{-1} liegen sollte. Demnach würde die Bildung des reaktiven Prälithiierungskomplexes **Ed** nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im gesamten Substitutionsprozess des analysierten Systems darstellen. Allerdings könnte sich dies bei einer Variation der eingesetzten Lithiumamide oder der organischen Substituenten am Siliciumzentrum ändern, wodurch die Barriere des nucleophilen Angriffs überschritten werden könnte.

Für die Berechnung des entsprechenden Übergangszustands **TS0** wurden mehrere Modellierungsversuche vorgenommen. Alle Übergangszustände, die mithilfe der *qst2*- bzw. *qst3*-Methode durchgeführt wurden[251,252], führten hierbei nicht zu einem erfolgreichen Konvergenzverhalten. Mehrere Optimierungen und neue Modellierungen wurden durchgeführt, um potenzielle Reaktionspfade zu identifizieren. In diesen konnte kein Übergangszustand **TS0** zur Bildung des Prälithiierungskomplexes berechnet werden. Bereits bei der Modellierung der Startstruktur, dem dimeren Lithiumamid und der Koordinationsumgebung rund um das Lithiumatom, ist es fraglich, wie die genaue Situation am präzisesten beschrieben werden kann. Hierbei kann das Lithiumatom entweder eine Koordinationszahl von 3 oder von 4 aufweisen, was sich erheblich auf die elektronische Struktur, die sterische Situation und somit auf die Geometrie des Übergangszustands auswirkt.

Es bleibt daher letztlich unklar, ob die Reaktion über einen konzertierten Mechanismus erfolgt, bei dem die Dimethylether-Abstraktion und der Angriff des Dimethoxysilans simultan ablaufen, oder ob es sich um eine sequenzielle Substitution handelt. Zusätzliche Schwierigkeiten ergeben sich durch die sterische Überfrachtung am Lithiumzentrum, z.B. KZ = 5. Dies könnte erklären, warum kein stabiler Übergangszustand im entsprechenden Reaktionspfad gefunden wurde.

Die Studien der durchgeführten Scans legen nahe, dass die Bildung des Prälithiierungskomplexes (**Ed**) nicht die entscheidende Rolle für die kinetische Beschreibung des Gesamtmechanismus spielt, da die Bildung eines solchen Addukts schneller, also konkret mit einer niedrigeren energetischen Barriere, abläuft, als es beim nucleophilen Angriff **TS1** der Fall ist. Demnach sollte es sich nicht um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion handeln, dessen

Identifizierung für die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und die Diskussion der Gesamtreaktionsordnung von hoher Relevanz ist (s. Schema 4.1.32).



Schema 4.1.32 Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an Dimethoxydimethylsilan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether (OMe_2) genutzt. Die DFT-Berechnungen erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)-Niveau, Energien wurden in Relation der auf 0 kJ·mol^{-1} referenzierten Energie der **Amid**-Struktur angegeben. Der Zustand von **TS0**, der die Bildung des Prälithiierungskomplexes **Ed** darstellt, konnte nicht gefunden werden.

Die in Schema 4.1.32 gezeigten relativen Enthalpiedifferenzen ΔH" wurden nun auf die **Amid**-Struktur referenziert, welche energetisch 14 kJ·mol^{-1} über dem Eduktzustand **Ed** liegt. Dieser stellt gleichzeitig auch den Prälithiierungskomplex dar. Mit dieser Änderung der Referenzierung ändert sich die energetische Lage des ersten Übergangszustands **TS1**, in dem der nucleophile Angriff des Lithiumamids stattfindet, auf nun 28 kJ·mol^{-1} (ehemals 42 kJ·mol^{-1}, vgl. Kapitel 4.1.4.1). Diese Energie sollte in Annäherung auch experimentell als Aktivierungsenergie E_A der Gesamtenergie beobachtet bzw. quantifiziert werden können.

Gemäß dem CIP-Ansatz spielt die Bildung dieses Komplexes eine entscheidende Rolle, sie wurde jedoch in den bisherigen Publikationen des eigenen Arbeitskreises nicht explizit berücksichtigt. Die Untersuchungen in diesem Kapitel lassen vermuten, dass der Austausch eines Liganden, konkreter der Übergang vom Dimethylether hin zu einem Dimethoxysilan an einem Lithiumzentrum, nicht die höchste Barriere im Gesamtmechanismus darstellt. Darüber hinaus ist das genaue Aussehen unbekannt, da wie bereits angeführt mehrere mechanistische Bildungsprinzipien des Prälithiierungskomplexes möglich sind.

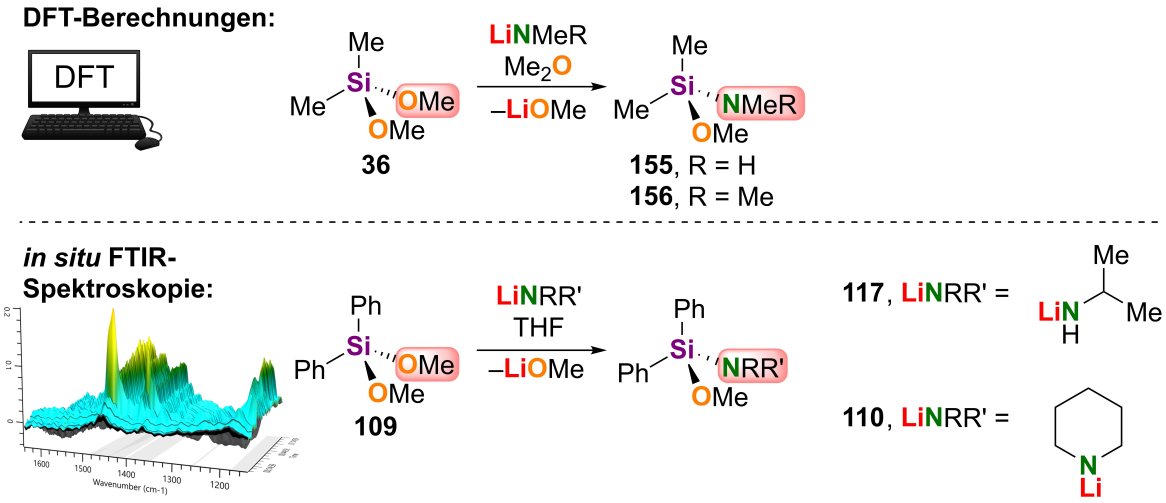
Es ist weiterhin zu klären, inwieweit die berechneten relativen Energien, aus denen die Aktivierungsenergie E_A in guter Näherung abgeleitet wird, auch experimentell nachgewiesen werden können. Je nachdem, ob sich der Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts (**TS1**) auf das Lithiumamid-Dimer oder den Prälithiierungskomplex **Ed** bezieht, unterscheidet sich seine relative Lage signifikant – mit einer Differenz von etwa 28 bzw. 42 kJ·mol^{-1}. Genau dieser deutliche Energieunterschied könnte nach experimentellen Studien, mit denen die Aktivierungsenergie E_A solcher Reaktionen zu identifizieren ist, tiefer diskutiert und mit den entsprechenden berechneten Energien verglichen werden. Hierfür werden im nächsten Kapitel die berechneten Ergebnisse mithilfe von *in situ* FTIR-Studien ergänzt, bei denen die Kinetik solcher Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen experimentell untersucht wurden.

Fazit: *Die diskutierten DFT-Berechnungen zeigen, dass die Art des reagierenden Lithiumamids – ob primär oder sekundär – einen entscheidenden Einfluss auf die relativen Energien sowie die Aktivierungsenergien* E_A *hat. In fast allen Berechnungsreihen stellt der nucleophile Angriff **TS1** den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Zweifachsubstitutionsreaktionen sind zudem unter Einsatz von primären Lithiumamiden deutlich wahrscheinlicher, da die energetischen Barrieren zwar von ca. 20 auf 30 kJ·mol^{-1} ansteigen, aber immer noch unter den berechneten Energiebarrieren von ungefähr 40 kJ·mol^{-1} mittels sekundären Lithiumamiden liegen. Dies wurde bereits zuvor in den synthetischen Laborarbeiten beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen wurden geringe Mengen an Zweifachsubstitutionsprodukt nachgewiesen (s. Kapitel 4.1.1.2). Ein Einfluss des Lösungsmittels konnte ebenfalls festgestellt werden: Diethylether-Moleküle erhöhen die relativen Energien der DFT-berechneten Zustände im Vergleich zu Dimethylether-Liganden, was vermutlich auf sterische Einflüsse und elektronische Unterschiede beider Verbindungen zurückzuführen ist.*

*Die Mechanismushypothese orientiert sich an der Arbeit von Eva Barth[110], wurde jedoch um Studien zur Bildung des Prälithiierungskomplexes erweitert, der als Edukt **Ed** vorausgesetzt wird. Die Berechnungen in Kapitel 4.1.4.6 zeigen, dass dessen Bildung (**TS0**) nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen sollte. Zwar konnte keine exakte Übergangsstruktur für diesen Prozess gefunden bzw. näher berechnet werden, jedoch konnte die allgemeine Vorstellung und die Analyse des gesamten Reaktionsmechanismus um ein wichtiges Detail ergänzt werden.*

4.1.5 *In situ* FTIR-spektroskopische Untersuchungen von Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen

Die im vorangegangenen Kapitel berechneten Ergebnisse sowie die daraus abgeleiteten Reaktivitäten und kinetischen Parameter, vor allem die Aktivierungsenergie E_A, werden im folgenden Kapitel der Arbeit mithilfe von experimentellen Untersuchungen überprüft, diskutiert und abschließend mit den Berechnungen verglichen. Im Fokus der Untersuchung steht weiterhin die kinetische Analyse von Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen in etherischen Lösungsmitteln. Bei den Berechnungen wurden der Einfachheit halber Dimethoxydimethylsilan (**36**) sowie Lithiumdimethylamid (sekundär) und Lithiummethylamid (primär) als reagierende Substrate in den entsprechenden DFT-berechneten Zuständen modelliert und anschließend berechnet. Für die anstehenden experimentellen synthetischen Untersuchungen wird auf die bereits untersuchten Modellsysteme aus Kapitel 4.1.1 zurückgegriffen, bei denen Lithium-*iso*-propylamid (**118**) sowie Lithiumpiperidid (**107**) an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) substituiert wurden. Die kinetische Untersuchung erfolgt dabei mithilfe von *in situ* Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (kurz: FTIR-Spektroskopie), bei der die Reaktionslösung während der gesamten Reaktionszeit kontinuierlich in kurzen Intervallen IR-spektroskopisch analysiert wird (s. Schema 4.1.33).



Schema 4.1.33 Zugrunde liegende Reaktionsgleichungen der Lithiumamidsubstitutionen. Oben: Berechnete Lithiumamidsubstitutionen am Dimethoxydimethylsilan (**36**) in Dimethylether, deren Ergebnisse in Kapitel 4.1.4 vorgestellt und diskutiert wurden. Unten: Lithiumamidsubstitutionen am Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in THF, deren Kinetik mithilfe von *in situ* FTIR-spektroskopischen Analysen weiter untersucht wird.[253]

Als Lösungsmittel wurde auf Tetrahydrofuran zurückgegriffen, was strukturell dem in den Berechnungen zugrundeliegenden Dimethylether am meisten ähnelt. Zwar wären analoge Studien auch in DME möglich, die jedoch präparativ aufgrund der Siedetemperatur $T_B \approx -25$ °C nur unter beschränkten Reaktionstemperaturen durchzuführen sind.

Ziel dieser spektroskopischen Untersuchungen sind die folgenden Leitfragen, die im Laufe dieses Kapitels sukzessiv beantwortet und auch diskutiert werden:

1. *Welche Gesamtreaktionsordnung weisen die in Schema 4.1.33 skizzierten Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilane auf?*
2. *Welche experimentellen Aktivierungsenergien* E_A *können mithilfe der Kenntnis der Reaktionsordnung quantifiziert werden?*
3. *Inwieweit ergänzen oder unterscheiden sich die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von den zuvor durchgeführten DFT-Berechnungen?*

4.1.5.1 Grundlagen der IR-Spektroskopie

Bevor die Ergebnisse der Untersuchungen ausgeführt und im Detail erläutert werden, sollen zunächst in Kürze die wichtigsten theoretischen Grundlagen der IR-Spektroskopie dargestellt werden. Bei dieser Art der Spektroskopie handelt es sich um eine Analysemethode von Molekülschwingungen, die auf den Wechselwirkungen von Infrarotlicht mit Molekülen basiert. Dabei absorbieren Moleküle – konkreter die einzelnen funktionellen Gruppen innerhalb der Moleküle – charakteristische Wellenlängen der IR-Strahlung. Dies geschieht nur, wenn die Frequenz der eingestrahlten IR-Wellen mit der Eigenfrequenz der Molekülschwingung übereinstimmt. Die Frequenzen ν bzw. die daraus resultierenden Wellenlängen λ werden häufig in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ angegeben, die Lichtgeschwindigkeit c stellt hierbei eine Naturkonstante dar.[103,254,255]

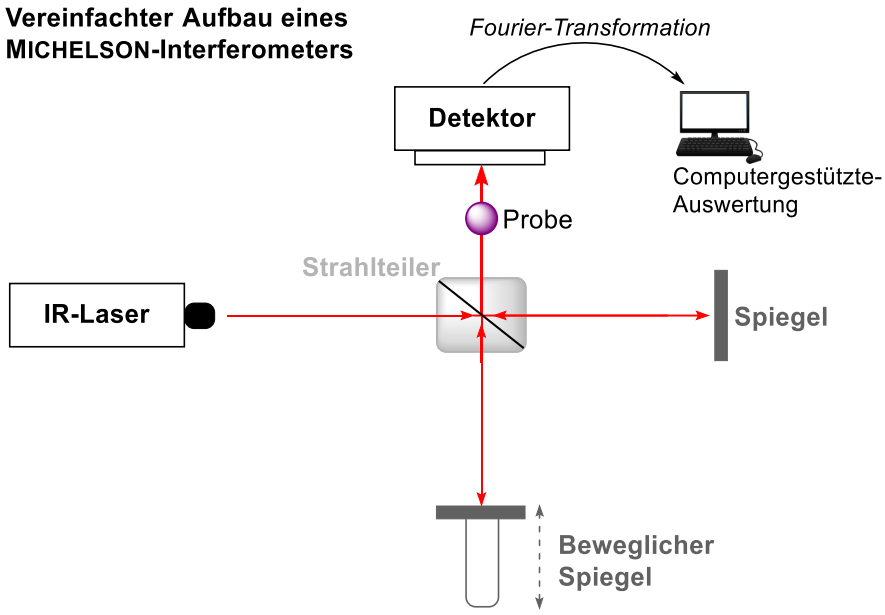
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \sim f \tag{4}$$

Die Wellenzahl $\bar{\nu}$ ist proportional zur Kraftkonstanten *f* der jeweiligen Bindung. Diese Kraftkonstante *f* gibt an, wie stark eine chemische Bindung einer Deformation widersteht, sodass höhere Schwingungsfrequenzen, also höhere Wellenzahlen im IR-Spektrum, mit einer stärkeren Bindung bzw. höheren Kraftkonstante *f* korrelieren. Übliche Wellenzahlen bei IR-spektroskopischen Untersuchungen liegen im mittleren Infrarotbereich zwischen $\bar{\nu}$ = 4000-400 cm^{-1} und damit deutlich unter den Energien, mit denen die Anregung von elektronischen Zuständen (z.B. UV/Vis-Spektroskopie) ermöglicht wird.[103]

Wie können diese Absorptionsenergien nun spektroskopisch bestimmt und ferner quantifiziert werden?

Die für die FTIR-Spektroskopie grundlegenden Messprinzipien basieren auf dem sogenannten MICHELSON-Interferometer,[256,257] mit dem die Signale in hoher Präzision untersucht werden können. Hierbei erzeugt eine IR-Lichtquelle zunächst eine breitbandige Strahlung, die dann zunächst an einem Strahlteiler, wie beispielweise einem halbdurchlässigen Spiegel, in zwei unterschiedliche Richtungen geteilt wird. Das Licht wird sowohl an einem Spiegel mit fester Position als auch an

einem beweglichen Spiegel reflektiert, sodass bei der anschließenden Überlagerung ein Interferenzmuster entsteht. Dieses durchläuft anschließend die entsprechende Probe, bei der ein Teil der interferierten Strahlung absorbiert wird. Ein Detektor vermisst die Strahlung im Detail, sodass im Anschluss eine rechnerische Umwandlung des Signals über Fourier-Transformation erfolgen kann. Hieraus leitet sich wiederum das Absorptionsspektrum ab, bei dem die Absorption in Abhängigkeit der Wellenzahlen zweidimensional dargestellt wird (s. Schema 4.1.34).[254]



Schema 4.1.34 Vereinfachte Funktionsweise eines MICHELSON-Interferometers inklusive zu vermessener Probe, bei dem interferierte IR-Strahlung auf eine Probe trifft und ein geringer Teil der Strahlung absorbiert wird. Die Auswertung der detektierten Signale erfolgt meistens über computergestützte Fourier-Transformation, sodass folglich ein Absorptionsspektrum erzeugt wird.[254,256,257]

Das MICHELSON-Interferometer stellt auch heute noch die wichtigste Quelle von interferierter Strahlung bei FTIR-Spektrometern dar, die auch bei zahlreichen *in situ* FTIR-spektroskopischen Untersuchungen zum Einsatz kommt.[i]

Die Darstellung der IR-Spektren kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen: Absorptions- und Transmissionsspektren. Während ersteres die absorbierte Menge des Lichts in der Probe mit positiven Signalen in Abhängigkeit der Wellenlänge darstellt, geht es bei der Transmission *T* um die Menge Licht, die durch die Probe hindurchgeht und anschließend detektiert wird. Diese Transmission wird daher in % angegeben, während die Absorption *A* einheitenlos ist. Die Differenzierung der beiden physikalischen Größen ist besonders für die anstehende kinetische

[i] Die Untersuchungen erfolgten mit einem *System ReactIR 702L* der Firma METTLER TOLEDO (s. Kapitel 6.1).[253].

Analyse von hoher Relevanz, da ausschließlich die Absorption *A* proportional zur Konzentration *c* ist. Diese Abhängigkeit wird im LAMBERT-BEER'schen-Gesetz[258] verdeutlicht:[103,254]

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \sim -log(T) \quad (5)$$

ε = molarer Extinktionskoeffizient, *d* = Schichtdicke der Küvette oder Probe

Im Gegensatz zur Absorption *A* ist die Transmission *T* nicht proportional zur Konzentration *c*. Für die Analyse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, bei denen die Konzentration der reagierenden Substrate eine entscheidende Rolle spielt, sollte daher stets auf Absorptionsspektren zurückgegriffen werden. Transmissionsspektren sollten vorab in die jeweiligen Absorptionswerte *A* umgewandelt werden.[259]

4.1.5.2 Entwicklung eines geeigneten Testsystems für die spektroskopischen Untersuchungen

Nachdem die wichtigsten Prinzipien und physikalischen Größen der IR-Spektroskopie dargelegt wurden, soll im Folgenden ein geeignetes Testsystem zur Analyse der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie E_A skizziert werden, um eine möglichst präzise Bestimmung beider kinetischer Parameter mithilfe des verwendeten *ReactIR*s zu ermöglichen.

Hierfür wurde zunächst ein geeigneter präparativer Aufbau für die durchzuführenden Messreihen konzipiert. Ziel hiervon war es, zufällige bzw. systematische Fehlerquellen durch den hochsensiblen IR-Sensor zu minimieren und zuverlässige sowie reproduzierbare Spektren zu erhalten (s. Abbildung 4.1.25).

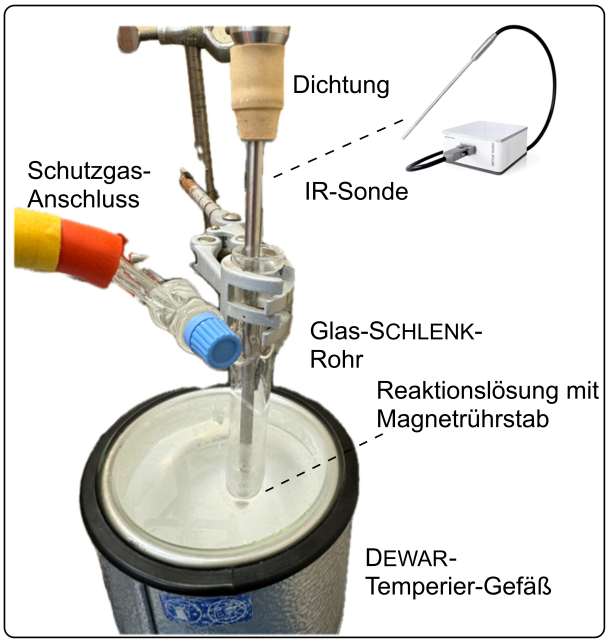
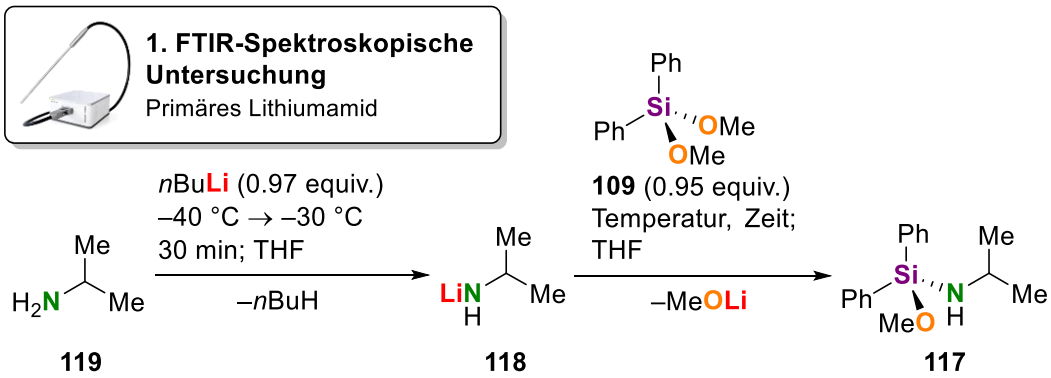


Abbildung 4.1.25 Fotografierter Reaktionsaufbau der *in situ* FTIR-spektroskopischen Untersuchungen der Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen. Die wichtigsten Bestandteile wurden beschriftet.

Um die Messgenauigkeit der IR-Sonde in Lösung zu erhöhen, wurde die Größe des SCHLENK-Rohrs so gewählt, dass die IR-Sonde vollständig in die Reaktionslösung eingetaucht ist, gleichzeitig aber keinen Kontakt mit dem Magnetrührstab aufzeigt. Solche Erschütterungen während der zeitabhängigen Messung könnten die anstehende zu quantifizierende Analyse erheblich einschränken. Des Weiteren wurde eine konstante Rührgeschwindigkeit von 500 rpm mit dem jeweils gleich gebauten Magnetrührstab eingestellt, um bei allen Messungen die ungefähr gleichen Konversionskräfte sicherzustellen. Bei späteren Messungen wurde teilweise auf ein Kältethermostat zurückgegriffen, was an einem doppelwandigen SCHLENK-Rohr angeschlossen wurde und eine noch präzisere konstante Temperatur im Laufe der Reaktion ermöglichte. Dies wird bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der untersuchten Ergebnisse erneut aufgegriffen.

Bei den Untersuchungen musste vorab überprüft werden, ob die jeweiligen Lithiumamide bei der entsprechenden Temperatur vollständig in Lösung vorliegen und kein Niederschlag zu beobachten ist. Mittels der IR-spektroskopischen Analyse ist lediglich die Konzentration der gelösten Menge an Reaktanden sichtbar, sodass bei zu hohen Konzentrationen oder zu tiefen Temperaturen Lithiumamide ausfallen können. Dies wurde für bestimmte Reaktionsbedingungen konstatiert. Des Weiteren wurden alle flüssigen Reagenzien mithilfe einer Spritze innerhalb von drei Sekunden hinzugegeben, sodass die Flüssigkeit am Metallstab der IR-Sonde bis in die Reaktionslösung herunterlief.

Als Testsystem wurde die Substitution von Lithium-*iso*-propylamid (**118**) an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) gewählt, um die entsprechenden Reaktionsparameter und das genaue Vorgehen der Messung einzustellen sowie eine quantitative Auswertung zu realisieren.



Schema 4.1.35 Darstellung des Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilans (**117**) mittels *in situ* gebildeten Lithium-*iso*-propylamids (**118**) aus *iso*-Propylamin (**119**) und *n*-Butyllithium sowie Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in THF, die IR-spektroskopisch untersucht wurde.[i]

[i] Die in Schema 4.1.35 dargestellten Äquivalente beziehen sich, wie bereits bei den vorherigen Synthesen visualisiert, auf die entsprechenden monomeren Spezies an Lithiumorganyl bzw. Lithiumamid. Die in Lösung resultierenden Aggregationen werden bei den im Schema angegebenen stöchiometrischen Mengen nicht berücksichtigt.

Um die genaue Zuordnung der entsprechenden IR-Banden zu vereinfachen, wurden vorab Spektren des in THF gelösten *iso*-Propylamins (**119**, 1378 cm^{-1}), des Lithium-*iso*-propylamids (**118**, 962 cm^{-1}) und des Produkts **117** (1428-1430 cm^{-1}) aufgenommen. Die jeweiligen zugeordneten IR-Banden reflektieren einzelne scharfe Signale, deren Absorptionen in Lösung gut integriert und somit quantifiziert werden konnten. Die charakteristischen Banden wurden insbesondere für die Identifikation der einzelnen Verbindungen bei der spektroskopischen Analyse der zu untersuchenden Substitution herangezogen. Je nach Aggregations- bzw. Solvatationsverhalten der einzelnen Verbindungen in THF handelte es sich bei den entsprechenden IR-Banden mit hoher Wahrscheinlichkeit um folgende Molekülschwingungen:[260,261]

- 1378 cm^{-1}, **119**: δ_{CH3} = CH_3-Deformationsschwingung einer Methyl-Gruppe an der *iso*-Propylgruppe.
- 962 cm^{-1}, **118**: δ_{NH2} = NH-Deformationsschwingung, *out-of-plane*-Schwingung (*Wagging*) der amidischen NHLi-Gruppe.
- 1428-1430 cm^{-1}, **117**: δ_{CH3} = CH_3-Deformationsschwingung der Methoxymethyl-Gruppe (OCH_3).

Nachdem alle Vorbereitungen getroffen und die Reaktionsapparatur inklusive IR-Sonde aufgebaut waren, konnte die Messung gestartet werden. Nach mehreren durchgeführten Testexperimenten wurde ein optimiertes Vorgehen entwickelt, bei dem die folgenden Punkte sukzessiv abliefen:

1. Vorlegen des Lösungsmittels THF unter inerten Bedingungen in das SCHLENK-Rohr. Die IR-Sonde war zu diesem Zeitpunkt noch nicht in der Lösung.
2. IR-Hintergrundmessung unter Argon geflutetem SCHLENK-Rohr, um die IR-Sonde zu referenzieren.
3. Nachdem THF auf die entsprechende Temperatur herabgeführt wurde (meist –30 °C), wurde die IR-Sonde so positioniert, dass das untere Ende zu 0.5 cm in THF eingetaucht war.
4. Die Messung wurde gestartet, wobei alle fünf Sekunden ein neues IR-Spektrum aufgenommen wurde.
5. Das Spektrum des Lösungsmittels wurde nach Einstellen der Temperatur neu referenziert.
6. Das jeweilige Amin wurde hinzugegeben und es wurde so lange gewartet, bis die neue IR-Bande ein Plateau erreicht hatte.
7. Es wurde neu temperiert.
8. *n*-Butyllithium wurde für die *in situ* Lithiierung hinzugegeben. Danach wurde so lange gewartet, bis die neue IR-Bande ein Plateau erreicht hatte.
9. Es wurde neu temperiert.

10. Das Dimethoxysilan wurde als Elektrophil hinzugegeben und es wurde so lange abgewartet, bis die neuen IR-Banden der Verbindung ein neues Plateau erreicht hat.
11. Sofern die Reaktion laut zeitlichem Verlauf der IR-Banden als beendet eingestuft wurde, wurde der Reaktionslösung eine Probe entnommen, die dann GC/EI-MS-analytisch hinsichtlich des Umsatzes und der Selektivität untersucht wurde.

Die einzelnen Spektren wurden während der Messung in einem dreidimensionalen Diagramm in Abhängigkeit der Zeit *t* in Echtzeit angezeigt.[i] Hierbei war zu konstatieren, dass es bei der Zugabe von Substraten oftmals zu einer großen Absorptionsintensität der entsprechenden Wellenlänge kam, die zu einer fehlerhaften Quantifizierung der entsprechenden IR-Bande führte (starker Ausreißer). Aus diesem Grund wurde bei allen analysierten IR-Banden und ausstehenden IR-Experimenten ein einheitlicher *Smoothing-Faktor* (0.1) in der Software gewählt, der diesen Ausschlag bestmöglich ausgleicht. Sofern das Substrat zum Zeitpunkt der Messung noch nicht gleichmäßig in der Reaktionslösung durch Diffusion und besonders Konvektion verteilt ist, könnte es zu einer übermäßigen Konzentration in der Nähe der IR-Sonde kommen. Dies könnte die Beobachtung dieses sehr hohen Ausschlages erklären (s. Abbildung 4.1.26).

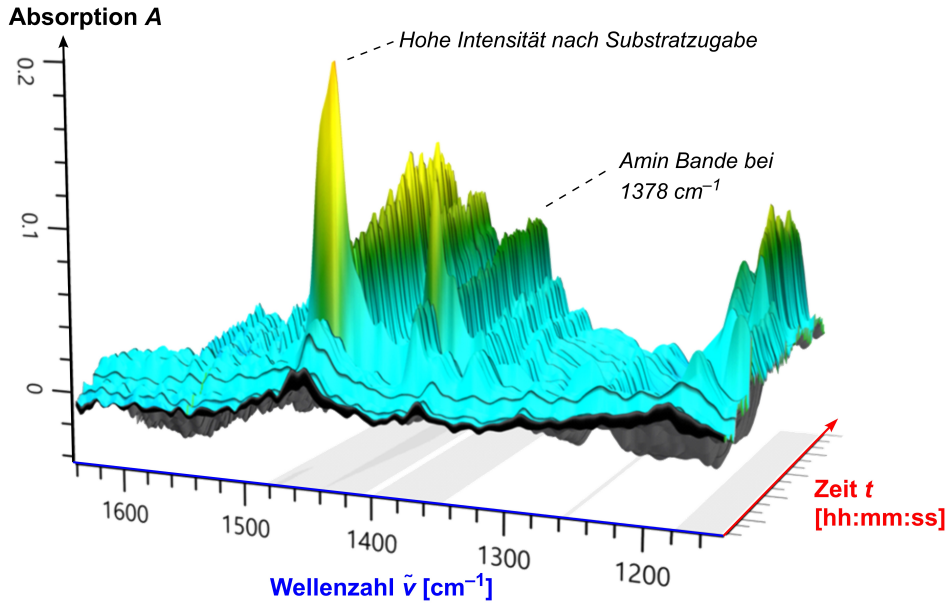
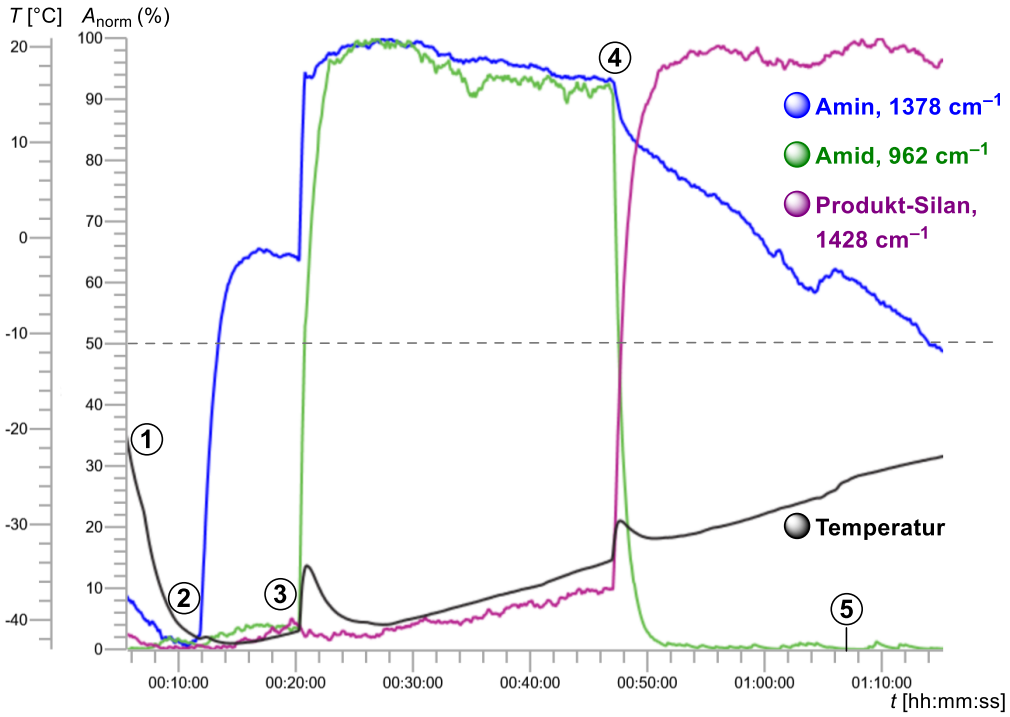


Abbildung 4.1.26 Ausschnitt der Hyperfläche, die die entsprechenden IR-Spektren in Abhängigkeit der Zeit *t* visualisiert. Hervorgehoben ist die zuvor diskutierte hohe Signalintensität bei Zugabe eines Substrats (hier das Dimethoxysilanen) und die charakteristische Aminbande von **119** bei 1378 cm^{-1}.

[i] Die computergestützte Visualisierung und auch anschließende Auswertung wurde mithilfe der Software *iC IR 7.1* Office der Firma METTLER TOLEDO umgesetzt.

Änderungen der Zugabeart, wie eine zu schnelle oder zu langsame Zugabedauer der flüssigen Reaktanden, führten dazu, dass diese Ausschläge noch größer wurden. Dies wurde durch das standardisierte Vorgehen der entsprechenden Zugaben bestmöglich optimiert, zugleich wurden systematische Fehlerquellen minimiert. Für die weitere Analyse und Auswertung des spektroskopischen Versuchs wurden die zeitabhängigen Absorptionsintensitäten der einzelnen IR-Banden in Abhängigkeit der Reaktionszeit analysiert und zweidimensional dargestellt. Hierfür wurde jedes Signal der entsprechenden IR-Bande integriert und in normalisierter Form auf der y-Achse aufgetragen. Manche Signale, z.B. die spezifische Bande des Amins bei 1378 cm^{-1}, überlagerten nach Zugabe des *n*-Butyllithiums mit dem entstehenden Lithiumamid-Signal, sodass es zu einer insgesamt größeren Intensität kam. Dies war beim spezifischen Lithiumamid-Signal (962 cm^{-1}) und Produkt-Signal (1428 cm^{-1}) nicht der Fall, sodass die Zu- und Abnahme ohne weitere Probleme quantitativ integriert werden konnte. Da die Integrationen stets auf das entsprechende Basisliniensignal des einzelnen IR-Spektrums referenziert wurden, konnten Intensitätsänderungen der Basislinie mithilfe dieser Quantifizierungsmethode bestmöglich minimiert werden.



① Einstellen der Temperatur auf –40 °C
② Zugabe des *iso*-Propylamins (**119**)
③ Zugabe des *n*-Butyllithiums
④ Zugabe des Dimethoxysilans (**109**)
⑤ Probenentnahme für GC/EI-MS-Analytik

Abbildung 4.1.27 Spektrum der integrierten normalisierten Absorptionsintensitäten A_{norm} der Amin-, Amid- und Produkt-Silan-Bande, die farbig (blau, grün und violett) in Abhängigkeit der Zeit *t* visualisiert wurden. Darüber hinaus ist der zeitliche Verlauf der Temperatur *T* (schwarz) skizziert. Der spektroskopischen Untersuchung liegt die Substitution von Lithium-*iso*-propylamid (**118**) an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) zugrunde.

Wie der oberen Abbildung zu entnehmen ist, wurde die Temperatur *T* bei diesem Versuch nicht nachträglich variiert, vielmehr stieg sie im Verlauf des Versuchs an. Hierbei wurde also konkret keine nachträgliche Kühlung bzw. Nachtemperierung über das DEWAR-Gefäß vorgenommen, was bei späteren Messreihen jedoch der Fall war.[i]

Zudem war ersichtlich, dass die entsprechenden IR-Banden nach Zugabe der Verbindungen schnell anstiegen und innerhalb weniger Minuten ein Plateau erreichten (s. Amin- und Amid-Verlauf). Am vierten Punkt, bei dem bei einer Reaktionstemperatur T_R = –30 °C das Silan hinzugegeben wurde, war eine schnelle Abnahme der Lithiumamid-Bande und eine Zunahme der Produkt-Silan-Bande zu konstatieren. Der Schnittpunkt der beiden normalisierten Intensitäten A_{norm} liegt, wie theoretisch angenommen werden kann, etwa bei einem 50:50-Verhältnis beider Verbindungen. Innerhalb weniger Minuten wies die Lithiumamid-Bande keine signifikante Absorptionsintensität mehr auf, wobei auch die Bande des Produktsilans **117** bei 1428 cm^{-1} ein Plateau erreichte. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die Reaktion quantitativ mit vollständigem Umsatz abgeschlossen war. Danach wurde eine Probe für eine GC-MS-analytische Untersuchung aus der Reaktionslösung entnommen, die hinsichtlich der Selektivität der Substitutionsreaktion untersucht wurde (s. Abbildung 4.1.28).

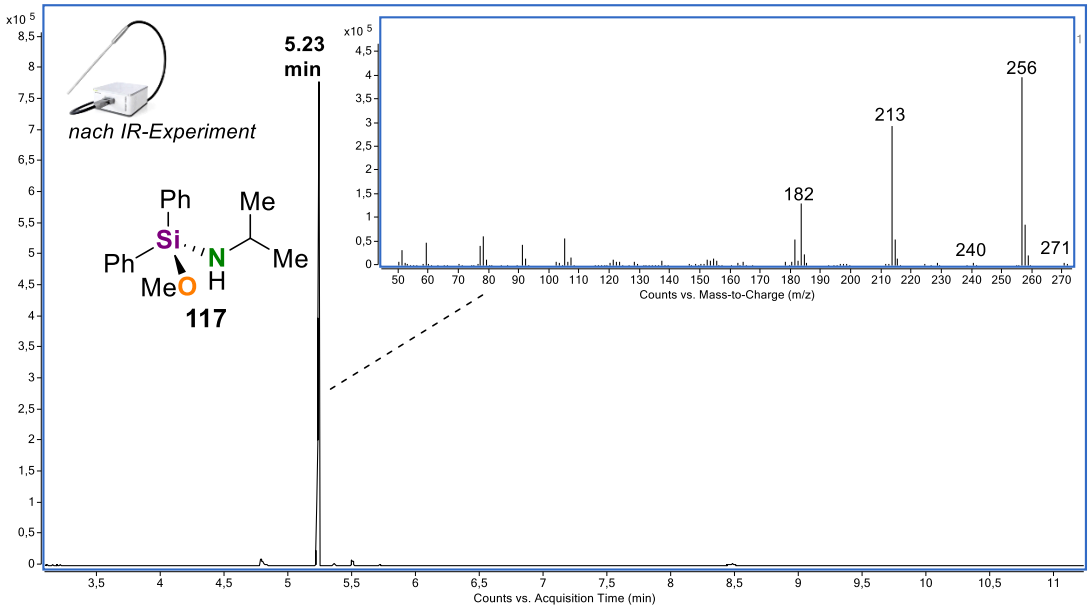
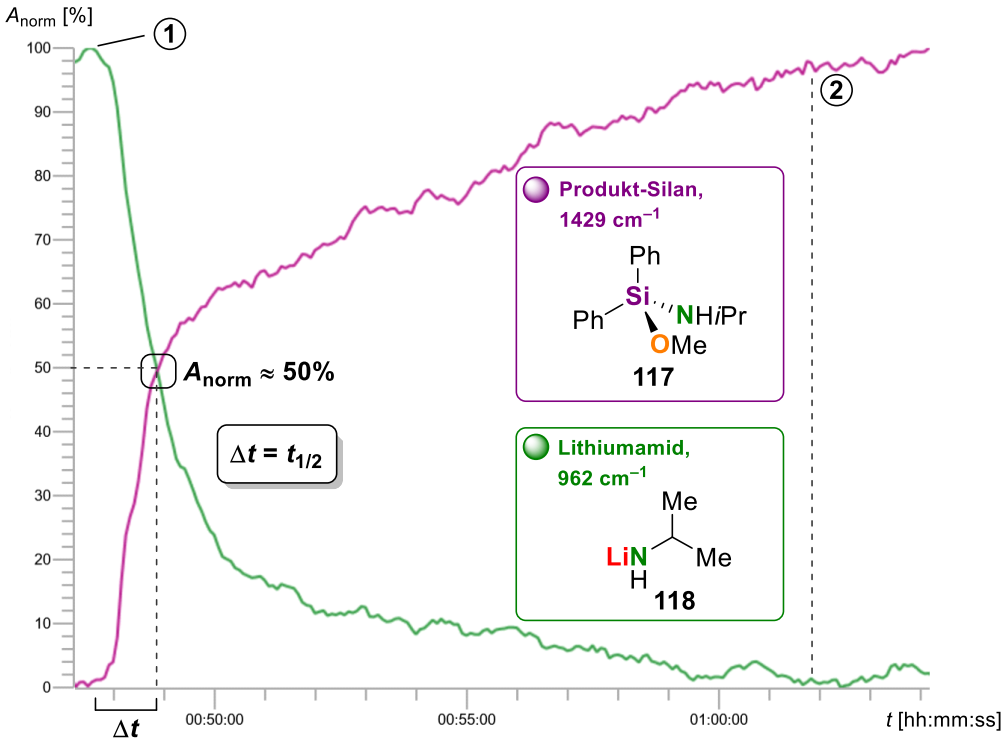


Abbildung 4.1.28 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des synthetisierten Aminomethoxysilans **117**, nachdem die Reaktion mittels IR-Spektroskopie in Echtzeit verfolgt wurde und der Zeitpunkt der vollständigen Umsetzung anhand des zeitlichen Verlaufs der relevanten IR-Banden bestimmt werden konnte. Die Probe wurde mit THF verdünnt und im Anschluss mittels GC/EI-MS untersucht.

[i] Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie in der zweiten Messreihe wurde stets ein Kryostat für eine präzise Temperatureinstellung genutzt.

Aus dem aufgenommenen Gaschromatogramm wird ersichtlich, dass die Reaktion selektiv abgelaufen ist; es ist lediglich das gewünschte Produkt **117** zu erkennen. Bei einem analog durchgeführten Experiment wurde im Anschluss ein NMR-Spektrum der unter Feinvakuum (0.1 mbar) behandelten Reaktionslösung vorgenommen, um die Bildung des Produkts zusätzlich quantitativ zu überprüfen. Hierbei wurde eine 97%-ige Selektivität nachgewiesen, ohne dass das Produkt zuvor aufgereinigt wurde. Somit hat sich das Edukt ca. 20 Minuten nach der Zugabe des Dimethoxysilans **109** vollständig umgesetzt. Diese vollständige und nebenproduktfreie Transformation ist eine wichtige Voraussetzung, um die Substitutionsreaktion hinsichtlich der Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie zu untersuchen.

In Abbildung 4.1.27 ist bei A_{norm} = 50 % bereits eine gestrichelte Linie eingezeichnet, an der sich die Amid-Bande (**118**, grün) und das Signal des Produkt-Silans (**117**, violett) treffen sollten. Bei ca. 50 % erfolgt die Überlappung beider Signale, was den Punkt darstellt, an dem die Konzentrationen der beiden Stoffe jeweils hälftig vorliegt. Dies entspricht der chemischen Halbwertszeit $t_{1/2}$, mithilfe derer die Reaktionsordnung im Zuge der Halbwertszeitmethode bestimmt werden kann (s. Abbildung 4.1.29). Konkret werden hierfür unterschiedliche Konzentrationen *c* in einer Messreihe IR-spektroskopisch untersucht und die entsprechenden Halbwertszeiten $t_{1/2}$ bei konstanten Reaktionsbedingungen analysiert. Aus dem Verhältnis der beiden physikalischen Größen kann auf die Gesamtreaktionsordnung *n* zurückgeschlossen werden (s. Kapitel 2.1.3).



(1) Zugabe des Dimethoxysilans **109**

(2) Probenanalytik mittels GC/EI-MS → Verifizierung des Umsatzes und der Selektivität

Abbildung 4.1.29 Ausschnitt des Spektrums der integrierten normalisierten Absorptionsintensitäten A_{norm} der Amid- und Produkt-Silan-Bande, die farbig (grün und violett) in Abhängigkeit der Zeit *t* visualisiert wurden. Der gemeinsame Schnittpunkt der zeitlichen Verläufe entspricht der chemischen Halbwertszeit $t_{1/2}$, die grafisch hervorgehoben wurde. Der spektroskopischen Untersuchung liegt die Substitution von Lithium-*iso*-propylamid (**118**) an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) zugrunde.

Nachdem ein geeigneter Reaktionsaufbau und ein chemisches Modellsystem für die spektroskopische Untersuchung evaluiert und optimiert wurden, werden im nächsten Unterkapitel die Messreihen zur Untersuchung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie E_A diskutiert.

4.1.5.3 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen mittels Lithium-*iso*-propylamid

Im ersten Schritt wurde eine konzentrationsabhängige Messreihe untersucht, bei der vier unterschiedliche Gesamtkonzentrationen der Lithiumamidsubstitutionen in THF betrachtet wurden. Als Hypothese wurde ein Reaktiongeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bzw. vereinfachter zweiter Ordnung für die Lithiumamidsubstitutionen angenommen, da die Konzentrationen c_{Amid} und c_{Silan} stets gleich groß sein sollten. Sofern sich die beiden Konzentrationen unterscheiden, ist keine chemoselektive und vollständige Umsetzung des Silans möglich. Insbesondere ein Überschuss des eingesetzten Lithiumamids hätte zur Folge, dass auch ungewollte Zweifachsubstitutionsreaktionen ablaufen würden, da sich die beiden Barrieren nicht ausreichend voneinander unterscheiden. Damit wäre keine präzise kinetische Evaluierung einer Einfach-Substitution mehr möglich. Folglich können für die beiden Reaktionsgeschwindigkeits-

gesetze erster Ordnung (z.B. S_N1-artig) und zweiter Ordnung (z.B. S_N2-artig oder S_Ni-artig) folgende Vereinfachungen durchgeführt werden:

- Reaktion erster Ordnung: $v = k \cdot c_{\mathrm{Silan}}$ (6)
- Reaktion zweiter Ordnung: $v = k \cdot c_{\mathrm{Amid}} \cdot c_{\mathrm{Silan}} = k \cdot {c_{\mathrm{Silan}}}^2$ (7)

Aus den beiden differentiellen Formen der Geschwindigkeitsgesetze ergibt sich nach jeweiliger Integration die Zeitabhängigkeit der Konzentration. Bei einer Reaktion erster Ordnung ergibt sich eine Halbwertszeit $t_{1/2}$, die unabhängig von der Ausgangskonzentration c_0 und damit unabhängig von der Konzentration des Silans ist. Dagegen kommt es bei einer Reaktion zweiter Ordnung zu einem antiproportionalen Verhältnis der Halbwertszeit und der Ausgangskonzentration, wie die folgenden Gleichungen darstellen. In beiden Fällen stellt *k* die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion dar:[103]

- Reaktion erster Ordnung: $t_{1/2} = \ln\left(\frac{2}{k}\right)$ (8)
- Reaktion zweiter Ordnung: $t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$ (9)

Es wurden insgesamt vier unterschiedliche Anfangskonzentrationen c_0 IR-spektroskopisch analysiert, wobei lediglich die Stoffmenge *n* des Amids und des Silans, allerdings nicht die Volumina *V* des Lösungsmittels variiert wurde. Dies hatte die Intention, Strömungseffekte durch die gleichen Volumina des Lösungsmittels bestmöglich zu minimieren. Die Durchführung aller vier Reaktionen erfolgte in Analogie nach dem Vorgehen, das in Kapitel 4.5.1.2 detailliert beschrieben wurde. Die Zugabetemperatur $T = -45$ °C des Dimethoxysilans **109** war bei jedem Experiment konstant, die vorherige *in situ* Lithiierung des Amins wurde stets zwischen –30 und –35 °C durchgeführt.

Tabelle 4.1.7 Messreihe zur Bestimmung der Gesamtreaktionsordnung *n*: Die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen c_0 wurden den ermittelten Halbwertszeiten $t_{1/2}$ gegenübergestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten *k* wurden in der letzten Spalte mithilfe von Gleichung (9) berechnet**.** Die Menge des Lösungsmittels THF betrug für jeden Reaktionsansatz konstant $V = 3.31$ mL; $T = 227$ K.

Eintrag	Anfangskonzentration c_0 [mol·L^{-1}]	Halbwertszeit $t_{1/2}$ [s]	Geschwindigkeitskonstante* k [L·(mol·s)$^{-1}$]
1	$4.12 \cdot 10^{-1}$	54	$4.49 \cdot 10^{-2}$
2	$3.09 \cdot 10^{-1}$	68	$4.76 \cdot 10^{-2}$
3**	$2.47 \cdot 10^{-1}$	86	$4.70 \cdot 10^{-2}$
4	$2.06 \cdot 10^{-1}$	107	$4.54 \cdot 10^{-2}$

*Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten *k* wurde die Annahme getroffen, dass es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt, da die Anfangskonzentration c_0 die Halbwertszeit $t_{1/2}$ beeinflusst. Für die Berechnung wurde Gleichung (9) herangezogen. **Die Messung erfolgte zweimal hintereinander, wobei sich beide beobachteten Halbwertszeiten $t_{1/2}$ auf 86 s quantifizierten.

Wie Tabelle 4.1.7 entnommen werden kann, unterscheiden sich die nach Gleichung (9) berechneten Geschwindigkeitskonstanten nur minimal voneinander, was eine Reaktion zweiter Ordnung nahelegt.[i] Die Bildung des Mittelwerts der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $\bar{k}$ = 4.63·10^{-2} L·(mol·s)$^{-1}$ zeigt, dass alle in der Tabelle berechneten und angegebenen Werte k_1 bis k_4 innerhalb einer einfachen Standardabweichung der Stichprobe s_1 = 1.28·10^{-3} liegen. Diese statistische Präzision der Messdaten legt eine Gesamtordnung n = 2 noch näher.

Um die Reaktionsordnung genau zu quantifizieren, wird im Folgenden der natürliche logarithmierte Wert der Halbwertszeit ln($t_{1/2}$) in Abhängigkeit der Anfangskonzentration ln(c_0) grafisch visualisiert (s. Abbildung 4.1.30). Diese Beziehung ergibt sich aus Gleichung (11), die wiederum aus der Proportionalität der Halbwertszeit $t_{1/2}$ mit dem (1–n)-Grades der Anfangskonzentration c_0 resultiert, wobei n die Gesamtordnung der Reaktion darstellt [s. Gleichung (10)]:[103]

$$t_{1/2} \propto {c_0}^{1-n} \tag{10}$$

$$\ln\left(t_{1/2}\right) = (1-n)\cdot\ln(c_0) + const. = -0.98\cdot\ln(\mathrm{c_0}) + 3.10 \tag{11}$$

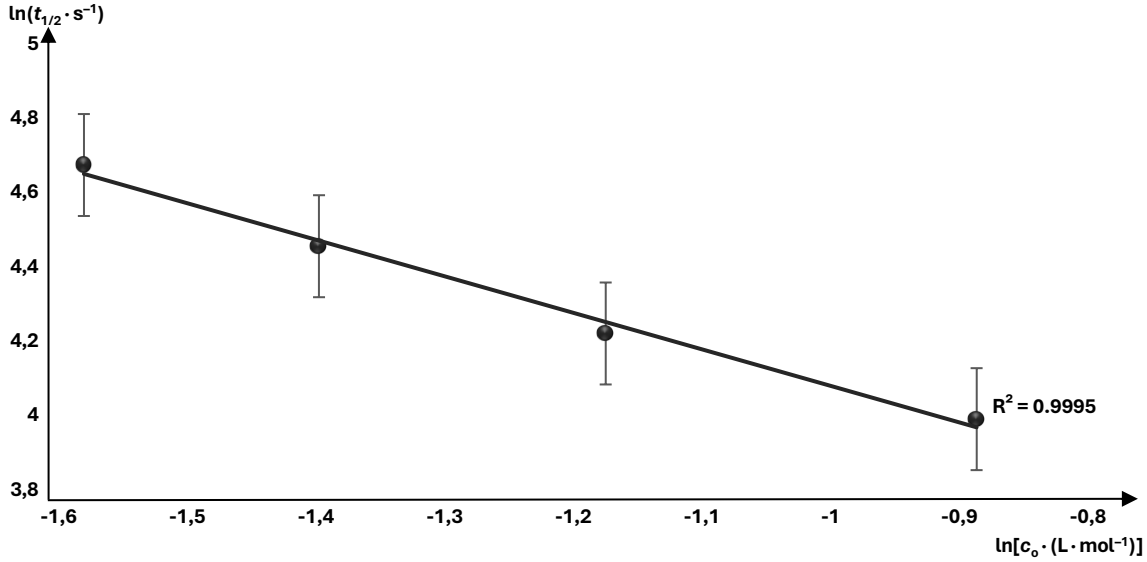


Abbildung 4.1.30 Zweidimensionale Darstellung der logarithmierten Halbwertszeit ln($t_{1/2}$) in Abhängigkeit der logarithmierten Anfangskonzentration ln(c_0) für vier unterschiedliche Messpunkte. Der Graph zeigt eine lineare Regression [f(lnc_0)) ≈ –0.98·ln(c_0)+3.10]; Bestimmtheitsmaß der linearen Regression R^2 = 0.9915. Es wurde ein Fehlerindikator von Δln($t_{1/2}$) = 6.77·10^{-2} für alle Werte angenommen.

Aus der Steigung des Graphen in Abbildung 4.1.30 (1–n = m ≈ –1), die mithilfe von linearer Regression bestimmt wurde, ergibt sich eine Gesamtreaktionsordnung von n = 2. Dies bestätigt die anfangs formulierte Hypothese in hoher Präzision (R^2 = 0.9915). Zur weiteren Überprüfung der

[i] Die Halbwertszeiten wurden – mit Ausnahme von Eintrag 3 in Tabelle 4.1.7 – jeweils nur einmal bestimmt, sodass keine Signifikanzanalysen durchgeführt werden können. Das Vorgehen aus Kapitel 4.1.5.2 impliziert, dass unter diesen Bedingungen keine signifikanten statistischen Änderungen zu erwarten sind.

mittels linearer Regression quantifizierten Reaktionsordnung werden potenzielle Fehlerquellen evaluiert und diskutiert. Der Fehler der Ausgangskonzentration c_0 ist als minimal einzustufen, da alle verwendeten Chemikalien, einschließlich des Lösungsmittels THF, durch Differenzwägung exakt eingewogen wurden. Zusätzlich wurde die Einwaage der leeren Spritzen überprüft, sodass ein sehr präziser Wert von c_0 angenommen werden kann.

Im Gegensatz dazu ist die Bestimmung der Halbwertszeit $t_{1/2}$ fehleranfällig, da gerätebedingt lediglich in Intervallen von fünf Sekunden die Aufnahme eines neuen IR-Spektrums erfolgen kann. Die beobachteten Halbwertszeiten sind im Vergleich zu diesen Intervallen kurz. Die genauen Halbwertszeiten konnten daher überwiegend nur durch Annäherung bestimmt werden, da der Schnittpunkt beider Konzentrationen $c_{\text{Amid}} = c_{\text{Produktsilan}}$ in nur einem Messintervall vorlag. Um den Einfluss dieser systematischen Unsicherheit auf die Quantifizierung der Gesamtreaktionsordnung *n* zu bewerten, wird im Folgenden ein Fehler der Halbwertszeit $\Delta t_{1/2} = \pm 5$ s angenommen. Dieser Fehler wird nun mithilfe der GAUßschen Fehlerfortpflanzung untersucht, um den gemittelten Fehler der Gesamtreaktionsordnung *n* quantifizieren zu können. Zunächst wird der gemittelte Fehler der logarithmierten Halbwertszeiten $\Delta_M \ln(\Delta t_{1/2})$ aus den jeweiligen Fehlern berechnet.[i]

$$\frac{\mathrm{d}}{dt}\ln\left(t_{1/2}\right) = \frac{1}{t_{1/2}} \tag{12}$$

$$\Delta[\ln\left(t_{1/2}\right)] = \frac{\Delta t_{1/2}}{t_{1/2}} \tag{13}$$

$$\Longrightarrow \Delta\ln\left(t_{1/2,1}\right) \approx 0.0926;\ \Delta\ln\left(t_{1/2,2}\right) \approx 0.0735;\ \Delta\ln(t_{1/2,3}) \approx 0.0581;\ \Delta\ln(t_{1/2,4}) \approx 0.0467$$

$$\Delta_{\mathrm{M}}\ln\left(t_{1/2}\right) = \frac{\Delta\ln\left(t_{1/2,1}\right)+\Delta\ln\left(t_{1/2,2}\right)+\Delta\ln\left(t_{1/2,3}\right)+\Delta\ln\left(t_{1/2,4}\right)}{4} \approx 0.0677 \tag{14}$$

Hier steht $\ln(t_{1/2})$ in einem linearen Zusammenhang mit der Gesamtreaktionsordnung, sodass die Fehler der unscharfen Halbwertszeiten auch für *n* auf $\Delta n \approx 0.068$ zutreffen:

$$\Longrightarrow n = 1.98 \pm 0.07$$

Die Fehleranalyse zeigt, dass trotz der gerätebedingten Messintervalle von fünf Sekunden eine zuverlässige Bestimmung der Gesamtreaktionsordnung für die untersuchte Lithiumamidsubstitution am Dimethoxydiphenylsilan (**109**) präzise vorgenommen werden kann.

[i] Alternativ zu dem hier aufgezeigten und diskutierten gemittelten Fehler ist auch eine Analyse der entsprechenden gewichteten Fehler der jeweiligen Halbwertszeiten $\ln(t_{1/2})$ möglich, die für kleinere Zeiten deutlich größer als für größere Zeiten sind.

Für das Verständnis des Reaktionsmechanismus bedeutet diese Erkenntnis, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zwei Teilchen miteinander interagieren. Dies wird in Kapitel 6.2 sehr detailliert für den laut DFT-Berechnungen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt **TS1**, den nucleophilen Angriff des Lithiumamids an das Siliciumzentrum, ausgeführt und diskutiert.

Nachdem die Bestimmung der Gesamtreaktionsordnung $n = 2$ mit hoher Präzision FTIR-spektroskopisch ermittelt worden war, wurde im nächsten Schritt eine Analyse der Aktivierungsenergie E_A durchgeführt. Die grundlegende Gleichung für die Theorie hinter der Bestimmung der Aktivierungsenergie ist die ARRHENIUS-Gleichung (s. Gleichung 15).[103] Diese Gleichung, die die Abhängigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Aktivierungsenergie E_A zeigt, kann in folgender Form dargestellt werden:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{15}$$

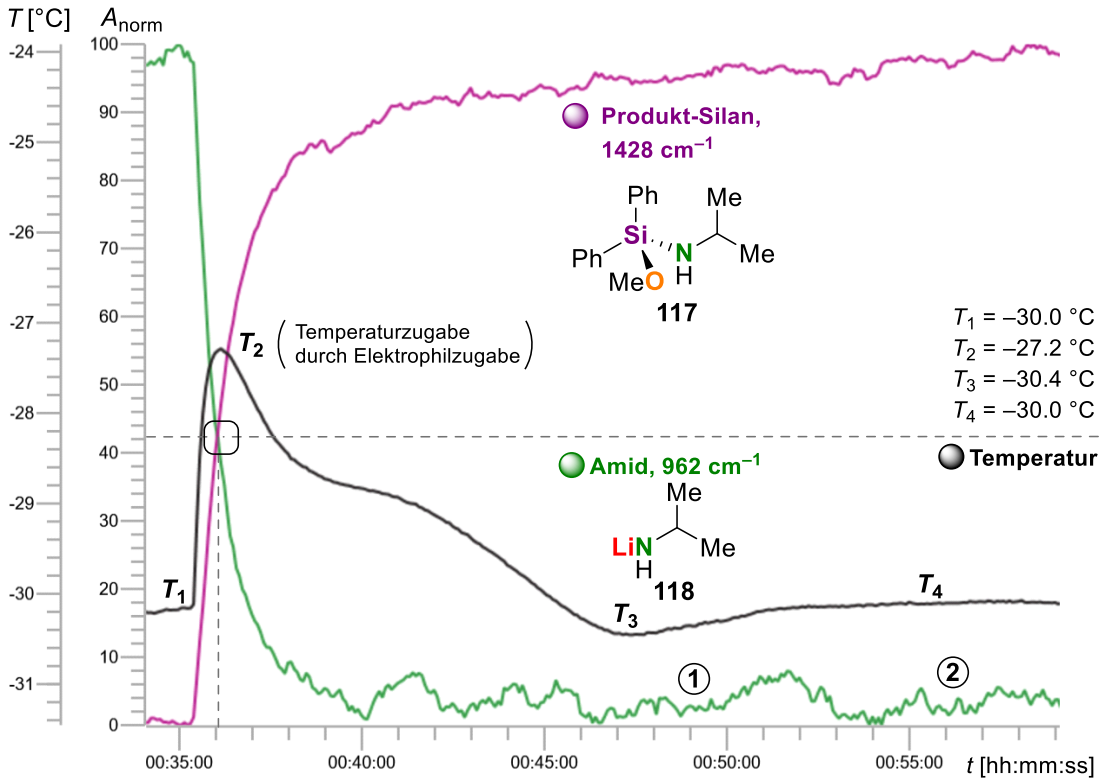
A = präexponentieller Faktor, R = universelle Gaskonstante

Mithilfe der zuvor bestimmen Reaktionsordnung sowie der Halbwertszeiten $t_{1/2}$ können die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k berechnet werden (s. Gleichung 9), die in Abhängigkeit der Temperatur T auch eine Berechnung der Aktivierungsenergie E_A ermöglichen. Hierzu wird Gleichung (15) im ersten Schritt logarithmiert, sodass eine lineare Funktion resultiert. Hierbei wird die logarithmierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $\ln(k)$ in Abhängigkeit der reziproken Temperatur T^{-1} beschrieben, sodass aus der Steigung der linearen Funktion die Aktivierungsenergie E_A ermittelt werden kann.[103]

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot T^{-1} \tag{16}$$

Wie aus Gleichungen (15) und (16) hervorgeht, spielt nun die Temperatur T die entscheidende Rolle, um die Aktivierungsenergie möglichst präzise bestimmen zu können. Zwar wurde bereits in der vorherigen Messreihe zur Bestimmung der Gesamtreaktionsordnung n mithilfe eines Kühlbades auf eine möglichst konstante Temperatur T geachtet. Allerdings zeigte sich gleichermaßen, dass die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ bei gleichmäßiger Erwärmung der Reaktionslösung ohne erneute Kühlung experimentell gleiche bzw. sehr ähnliche Ergebnisse zeigten. Da die Geschwindigkeitskonstante $\ln(k)$ für die folgende Untersuchung in Abhängigkeit von der Temperatur T analysiert wird, muss diese so konstant wie möglich eingestellt werden. Selbst kleine Änderungen haben einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse, die durch eine anschließende Fehlerfortpflanzung bei zu großen Schwankungen nicht mehr ausreichend beschrieben werden können. Daher wurde ein Tieftemperatur-Kryostat verwendet, der an ein doppelwandiges SCHLENK-Gefäß angeschlossen war. Dadurch wurde die Reaktionslösung optimal temperiert und Temperaturschwankungen wurden bestmöglich minimiert. Nichtdestotrotz kam es bei Zugabe des nicht temperierten Silans zu

einer leichten Erhöhung der Reaktionstemperatur (s. Abbildung 4.1.31), sodass in allen untersuchten Experimenten eine geringe Erhöhung der Reaktionstemperatur beobachtet wurde. Die höchste Temperatur (hier: T_2 = 246 K), die nach der Silanzugabe für kurze Zeit gemessen wurde, wurde in allen Experimenten als konstant betrachtete Temperatur T angenommen und auch für die anschließende Auswertung hinzugezogen.[234]



① Erste Probenentnahme für GC/EI-MS-Analytik ② Zweite Probenentnahme für GC/EI-MS-Analytik

Abbildung 4.1.31 Ausschnitt des Spektrums der integrierten normalisierten Absorptionsintensitäten A_{norm} der Amid- und Produkt-Silan-Bande, die farbig (grün und violett) in Abhängigkeit der Zeit t visualisiert wurden. Zudem ist der zeitliche Verlauf der Temperatur T (schwarz) dargestellt. Der gemeinsame Schnittpunkt der zeitlichen Verläufe entspricht ungefähr der chemischen Halbwertszeit $t_{1/2}$, die grafisch hervorgehoben wurde. Der spektroskopischen Untersuchung liegt die Substitution von Lithium-*iso*-propylamid (**118**) an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) zugrunde. Durch die Kryostatkühlung konnte die Temperatur möglichst präzise auf T = –30 °C eingestellt werden.

Bis auf diese Änderung erfolgten die Versuche in Analogie zu den zuvor durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen. Es wurde darauf geachtet, dass die konstante Konzentration $c_0 = 2.47 \cdot 10^{-1}$ mol·L^{-1} möglichst gering ist, sodass das in THF gelöste Lithium-*iso*-propylamid nicht bei tieferen Reaktionstemperaturen ausfällt und damit die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen maßgeblich einschränkt (s. Tabelle 4.1.8).[260]

Tabelle 4.1.8 Messreihe zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A: Die unterschiedlichen Temperaturen T wurden den ermittelten Halbwertszeiten $t_{1/2}$ gegenübergestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten k wurden in der letzten Spalte mithilfe Gleichung (9) berechnet, da eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegt. Die Menge des Lösungsmittels THF betrug für jeden Reaktionsansatz konstant V = 3.31 mL; $c_0 = 2.47 \cdot 10^{-1}$ mol · L^{-1}.

Eintrag	Temperatur T [K]	Halbwertszeit $t_{1/2}$ [s]	Geschwindigkeitskonstante k [L·(mol·s)$^{-1}$]
1	238	48	$0.84 \cdot 10^{-1}$
2	246	37	$1.09 \cdot 10^{-1}$
3	254	29	$1.39 \cdot 10^{-1}$

In Analogie zu Gleichung (16) werden die Datenpunkte der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten k in Abhängigkeit der reziproken Temperatur T^{-1} dargestellt. Nach ARRHENIUS sollte eine Gerade entstehen, die mithilfe linearer Regression beschrieben werden kann. In Analogie zur vorherigen Messreihe (s. Abbildung 4.1.30) werden erneut potenzielle Unsicherheiten der IR-Sonde im Zuge der FTIR-spektroskopischen Messung berücksichtigt. Die Unsicherheit der Halbwertszeiten $\Delta t_{1/2}$ = ±5 s bleibt hierbei unverändert, wobei zusätzlich ein Fehler der Temperatur ΔT = ±0.5 K berücksichtigt wird (s. Abbildung 4.1.32).[i]

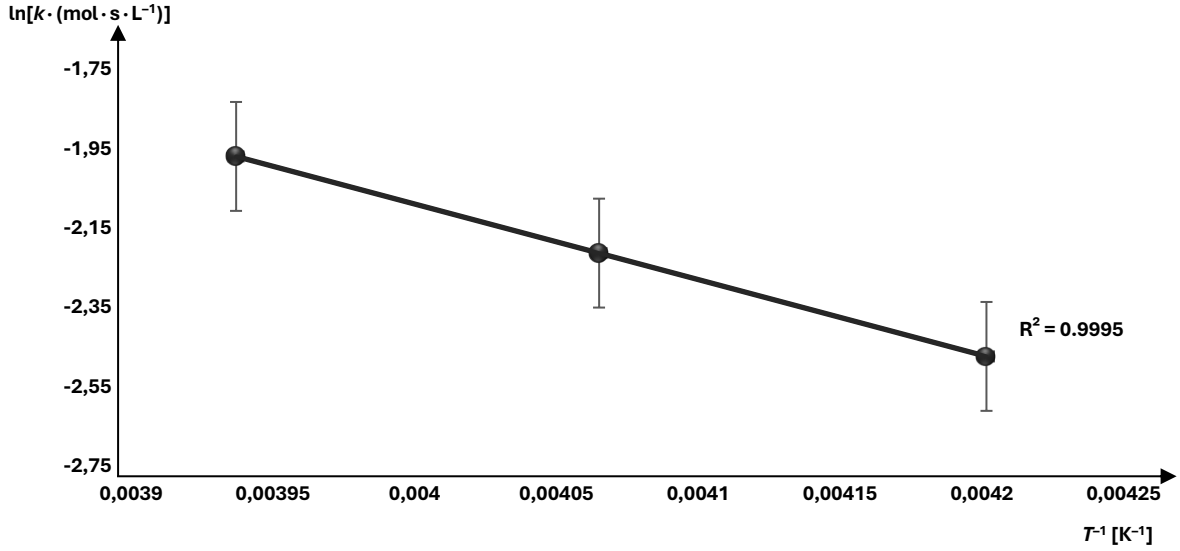


Abbildung 4.1.32 Zweidimensionale Darstellung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten ln(k) in Abhängigkeit der reziproken Temperatur T^{-1} für drei unterschiedliche Messpunkte. Der Graph zeigt eine lineare Regression [f(T^{-1}) ≈ –1904·T^{-1}+5.5]; Bestimmtheitsmaß der linearen Regression R^2 = 0.9995. Es wurden gemittelte Fehlerindikatoren von $\Delta_M \ln(k)$ = ±0.1372 (für $\Delta t_{1/2}$ = ±5 s) und $\Delta_M(T^{-1}) = 8.28 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} (für ΔT = ±0.5 K) für alle Werte angenommen.[ii]

[i] Auf der Herstellerseite des FTIR-Spektrometers werden keine spezifischen Angaben zur Genauigkeit der Temperaturangabe gemacht. Daher wird der Fehler in Annäherung abgeschätzt.

[ii] Die gemittelten Standardfehler wurden im Zuge einer GAUßSCHEN Fehlerfortpflanzung berechnet und ferner als Fehlerindikatoren für alle y- bzw. x-Werte angegeben. Die Fehlerdiskussion wird nach Präsentation der Ergebnisse ausführlich dargelegt.

Die Steigung der Geraden $m = -E_A \cdot R^{-1} \approx -1903.9$ K , die durch lineare Regression visualisiert wurde, ergibt eine Aktivierungsenergie $E_A \approx 15.8$ kJ·mol^{-1}. Um diese Energie mit den Ergebnissen der DFT-Berechnungen aus Kapitel 4.1.4 vergleichen und besser diskutieren zu können, wurde erneut eine Fehlerfortpflanzungsanalyse bezüglich von E_A durchgeführt. Aufgrund der reziproken Abhängigkeit der Temperatur für die lineare Regression wurde eine nicht lineare Fehlerfortpflanzung quantitativ bestimmt, bei der lediglich die Unschärfe der Halbwertszeit $\Delta t_{1/2}$ berücksichtigt wird. Aus Gleichung (16) leiten sich die folgenden Beziehungen des Fehlers $\Delta t_{1/2}$ auf $\Delta \ln_M(k)$ ab, der wiederum in linearem Zusammenhang mit dem Fehler der Aktivierungsenergie ΔE_A steht.[234]

$$\Delta E_A = -R \cdot \frac{\Delta \ln_M(k)}{\Delta(T^{-1})} \tag{17}$$

$$\Delta \ln_M(k) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta t_{1/2}}{t_{1/2,i}} \tag{18}$$

In Kombination von Gleichung (17) und (18) ergibt sich ein Fehler $\Delta E_A = 4.31$ kJ·mol^{-1} für die bestimmte Aktivierungsenergie:

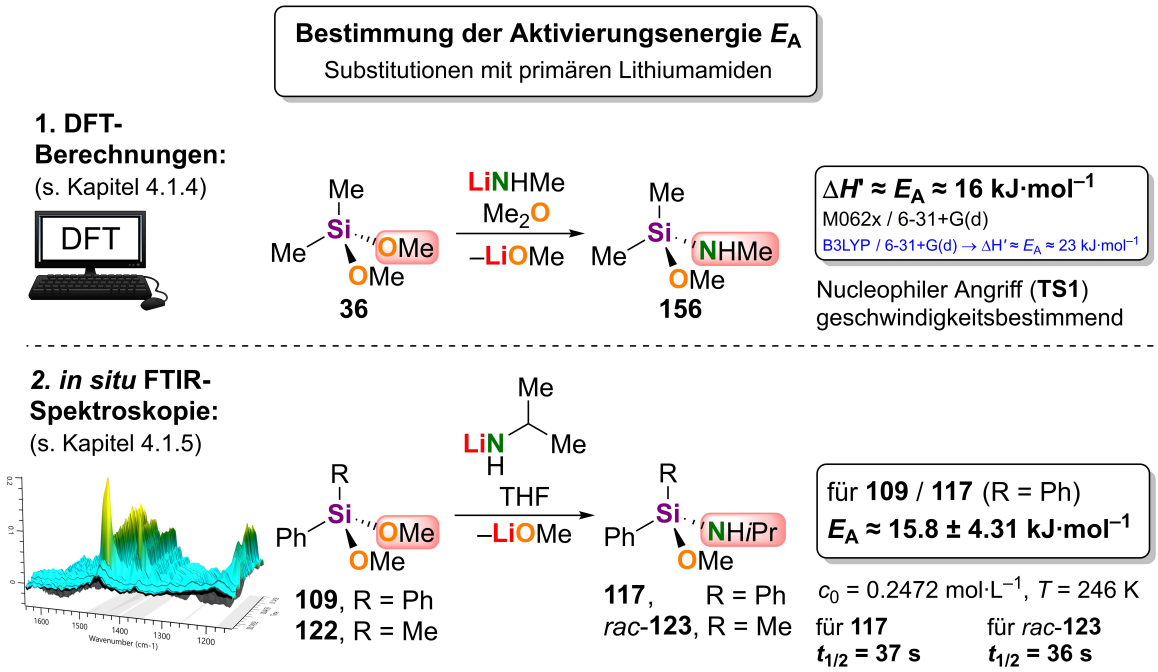
$$E_A \approx 15.8 \pm 4.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dieser ca. 25%-große Fehler war aufgrund der kurzen Halbwertszeiten, deren präzise Bestimmung aufgrund von fünfsekündigen Messintervallen gerätbedingt limitiert war, bereits zu erwarten. Dennoch reflektiert dieser Fehler eine ungefähr gleiche Ungenauigkeit, wie sie in quantenchemischen DFT-Berechnungen auftritt.[103]

Ein direkter Vergleich mit der relativen Enthalpie $\Delta H' \approx 16$ kJ·mol^{-1}, die für die Bildung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts für die Einfachsubstitution einer Methoxygruppe an Dimethoxydimethylsilan mithilfe von Lithiummethylamid berechnet wurde (s. Kapitel 4.1.4.2), zeigt einen sehr ähnlichen energetischen Wert. Bei den *in situ* FTIR-spektroskopischen Untersuchungen wurde allerdings die Lithium-*iso*-propyllithiumamidsubstitution an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) analysiert, sodass beide Werte nur bedingt miteinander verglichen werden können. Kleine Organosubstituenten am Siliciumzentrum sowie sterisch wenig abgeschirmte primäre Lithiumamide sollten tendenziell geringere energetische Barrieren aufweisen, als es bei sterisch anspruchsvolleren Phenyl- oder *iso*-Propylgruppen der Fall ist.

Um den genauen Einfluss der Organosubstituenten am Siliciumzentrum näher zu analysieren, wurde die Lithium-*iso*-propylamidsubstitution anstatt mit Dimethoxydiphenylsilan nun mit Dimethoxymethylphenylsilan (**122**) als sterisch leichter zugängliches Dimethoxysilan zweimalig wiederholt. Die beiden analysierten Halbwertszeiten von $t_{1/2,PhMe} = 36$ s erwiesen sich als betragsgleich und weichen bei gleichen Reaktionsbedingungen um lediglich eine Sekunde von der

zuvor analysierten Halbwertszeit $t_{1/2,PhPh}$ = 37 s (s. Tabelle 4.1.8, Eintrag 2) ab. Dieses erste orientierende Indiz legt die Vermutung nahe, dass ein Phenyl-Substituent anstelle eines Methylrestes am Si-Zentrum zu keiner signifikanten Änderung der Reaktivität und damit auch der Aktivierungsenergie E_A führt. Für eine präzisere Aussage, die auch statistisch diskutiert werden kann, ist eine analoge Messreihe mit Dimethoxymethylphenylsilan (**122**) als reagierendes Elektrophil durchzuführen (s. Schema 4.1.36).



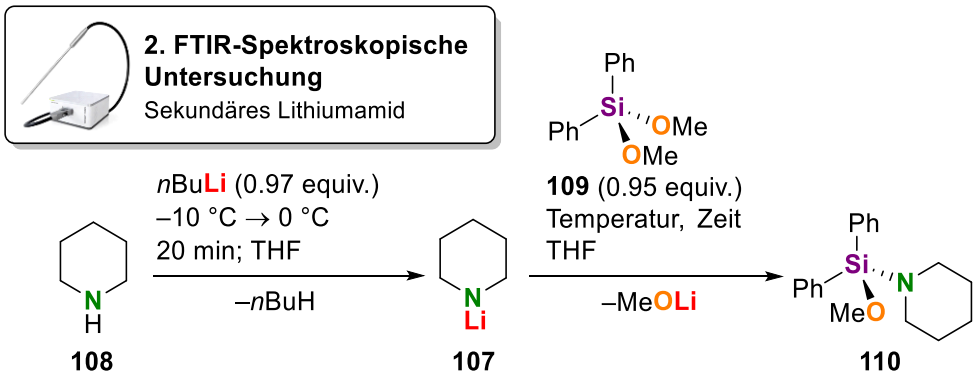
Schema 4.1.36 Zugrundeliegende Reaktionsgleichung der analysierten Substitutionen mit primären Lithiumamiden in den DFT-Berechnungen (oben) und *in situ* FTIR-spektroskopischen Untersuchungen (unten). Es sind die relative Enthalpie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts (**TS1**) und der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie E_A bei der Verwendung des Dimethoxydiphenylsilans (**109**) angegeben. Bei den beiden dargestellten Halbwertszeiten handelt es sich jeweils um die für Verbindung **117** und *rac*-**123** als Elektrophil beobachteten Werte, die bei analogen Reaktionsbedingungen ermittelt wurden.

Insgesamt konnte in diesem Unterkapitel nicht nur die Reaktionsordnung n = 2, sondern auch die Aktivierungsenergie experimentell anhand der Lithiumamidsubstitution von Lithium-*iso*-propylamid an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) erfolgreich bestimmt werden. Die hohe Reaktivität des primären Lithiumamids, die sich in den sehr kurzen Halbwertszeiten äußert, führt aufgrund der maximal erzielbaren gerätelimitierten Messintervalle von fünf Sekunden zu einer erhöhten Messungenauigkeit bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie. Der dabei berechnete Fehler liegt im Bereich von etwa $\Delta H^{\ddagger}$ = 1 kcal·mol^{-1} und entspricht damit der Genauigkeit der zuvor diskutierten DFT-Berechnungen. Nach Optimierung und umfassenden Vorbereitungsstudien konnte die Methode somit als geeignetes Verfahren zur Verifizierung und Aufklärung der Kinetik der Substitutionsreaktion etabliert werden.

Im nächsten Schritt soll das Vorgehen auf das bereits experimentell untersuchte System übertragen werden, in dem Lithiumpiperidid (**107**) mit Dimethoxydiphenylsilan (**109**) reagiert, um die Methodik auf sekundäre Lithiumamide zu übertragen und ferner zu überprüfen, ob auch hierbei die gleiche Reaktionsordnung bzw. die in den Berechnungen quantifizierten Energiebarrieren $\Delta H^{\ddagger} \approx E_A$ ermittelt werden.

4.1.5.4 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen mittels Lithiumpiperidid

Die *in situ* spektroskopischen Untersuchungen werden im Folgenden für die Substitution von Lithiumpiperidid (**107**) an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) ausgeweitet. Ziel dieser Untersuchung war es, den Einfluss verschiedener Lithiumamide hinsichtlich der Reaktivität auf die Gesamtreaktion zu überprüfen, nachdem für die Unterscheidung der Organosubstituenten am Siliciumzentrum (Phenyl- oder Methylgruppe) kein signifikanter Einfluss auf die Aktivierungsenergie E_A im vorherigen Kapitel festgestellt wurde. (s. Schema 4.1.37).



Schema 4.1.37 Darstellung des Methoxydiphenylpiperidinoaminosilans (**110**) mittels *in situ* gebildeten Lithiumpiperidids (**107**) aus Piperidin (**108**) und *n*-Butyllithium sowie Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in THF, die IR-spektroskopisch untersucht wurde.

In Analogie zu den Messreihen mit Lithium-*iso*-propylamid wurden zunächst geeignete Reaktionsbedingungen für die IR-spektroskopischen Untersuchungen evaluiert. Hierbei war es besonders wichtig, dass das in THF gelöste Lithiumamid bei den gewählten Konzentrationen und Temperaturen nicht als Feststoff ausfällt. Gleichzeitig sollten möglichst unterschiedliche Konzentrationen und Temperaturen gewählt werden, um die Auswertung der entsprechenden kinetischen Daten zu bekräftigen. Im direkten Vergleich fiel beim Lithiumpiperidid auf, dass die *in situ* Lithiierung bei maximal –10 °C stattfinden konnte, da das entstandene Amid anderenfalls ausgefallen wäre und die konzentrationssensitive IR-Messung quantitativ deutlich verfälscht worden wäre. Die Konzentration *c* konnte dabei allerdings analog zu den bereits durchgeführten Experimenten gewählt werden.

Auch bei der Untersuchung dieser Lithiumamidsubstitution wurden zur Verifizierung der hohen Selektivität und des vollständigen Umsatzes Proben zur GC/EI-MS-Analyse während des IR-Monitorings entnommen.[i] Hierbei konnte einerseits keine Bildung von Nebenprodukten konstatiert werden und andererseits eine vollständige Umsetzung des Dimethoxysilans **110** nachgewiesen werden (s. Abbildung 4.1.33).

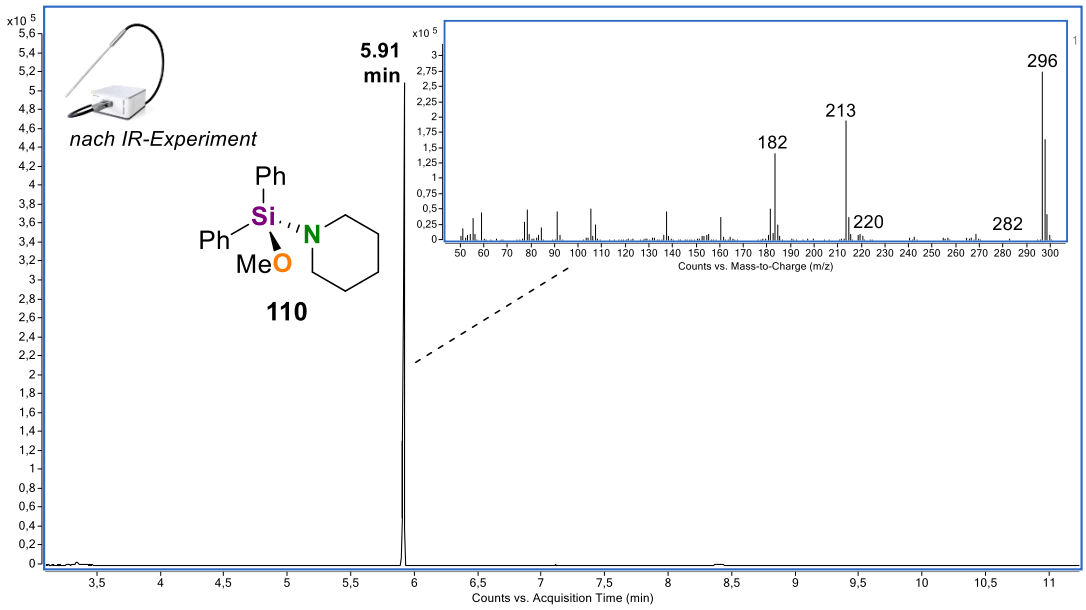


Abbildung 4.1.33 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des synthetisierten Aminomethoxysilans **110**, nachdem die Reaktion mittels IR-Spektroskopie in Echtzeit verfolgt wurde und der Zeitpunkt der vollständigen Umsetzung anhand des zeitlichen Verlaufs der relevanten IR-Banden bestimmt werden konnte. Die Probe wurde mit THF verdünnt und im Anschluss mittels GC/EI-MS untersucht.

Zwar weist das reagierende Lithiumamid andere elektronische sowie sterische Eigenschaften auf, sollte aber bei der betrachteten Substitutionsreaktion analog zu den in Kapitel 4.1.4 vorgestellten mechanistischen Prinzipien reagieren. Daher wurde bereits vor den entsprechenden IR-Experimenten eine Gesamtreaktionsordnung $n = 2$ für diese Reaktion angenommen, die anschließend auch experimentell bestätigt werden konnte (s. Tabelle 4.1.9).

[i] In vorherigen Test-Untersuchungen wurde auch eine NMR-spektroskopische Untersuchung des im Vakuum gereinigten Produktrückstand durchgeführt, bei der die selektive Bildung des Aminomethoxysilans **110** neben den anderen beiden Analysemethoden verifiziert wurde.

Tabelle 4.1.9 Messreihe zur Verifizierung der Gesamtreaktionsordnung *n*: Die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen c_0 wurden den ermittelten Halbwertszeiten $t_{1/2}$ gegenübergestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten *k* wurden in der letzten Spalte mithilfe Gleichung (8) unter Annahme einer Gesamtreaktionsordnung von $n = 2$ berechnet. Die Menge des Lösungsmittels THF betrug für jeden Reaktionsansatz konstant $V = 7.08$ mL; $T = 275$ K.

Eintrag	Anfangskonzentration c_0 [mol·L^{-1}]	Halbwertszeit $t_{1/2}$ [s]	Geschwindigkeitskonstante k [L·(mol·s)$^{-1}$]
1	$3.08 \cdot 10^{-1}$	30	$1.09 \cdot 10^{-1}$
2	$2.47 \cdot 10^{-1}$	37	$1.08 \cdot 10^{-1}$

Nach lediglich zwei durchgeführten Experimenten war bereits ersichtlich, dass die Anfangskonzentration c_0 einen Einfluss auf die Halbwertszeit $t_{1/2}$ hat und somit keine Gesamtreaktionsordnung $n = 1$ vorliegt. Ein direkter Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 4.1.7 zeigt, dass die Werte von *k* in Tabelle 4.1.9 größer sind und damit eine schnellere Reaktion suggerieren. Allerdings wurden beide Messreihen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, sodass die temperaturabhängigen *k*-Werte nicht miteinander verglichen bzw. diskutiert werden sollten. Ferner fällt auf, dass die nach Gleichung (8) berechneten Geschwindigkeitskonstanten *k* (s. Tabelle 4.1.9) nahezu identisch sind, sodass sich die anfangs gestellte Hypothese einer Reaktion zweiter Ordnung zu bekräftigen scheint. Die genaue Berechnung erfolgte nach Gleichung (10):

$$n = 1.95$$

Für einen validen Nachweis der IR-spektroskopischen Quantifizierung der Reaktionsordnung und eine mögliche Fehlerdiskussion von *n* sind weitere konzentrationsabhängige Messungen notwendig, die die Genauigkeit von *n* weiter bestätigen können. Dabei weisen nicht nur die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1, sondern auch die DFT-Berechnungen aus Kapitel 4.1.4 sowie die IR-spektroskopischen Untersuchungen des primären Lithium-*iso*-propylamids konsistent auf diesen erneut beobachteten Trend hin. Da die Reaktionsordnung bereits zuvor mit hoher Sicherheit als $n = 2$ bestimmt wurde, wurden nur zwei Messungen zur quantitativen Bestätigung durchgeführt. Dies diente primär der methodischen Absicherung und nicht der erstmaligen Ermittlung der Gesamtreaktionsordnung *n*, wodurch ein größerer experimenteller Aufwand vermieden werden konnte.

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A, die anschließend mit der zuvor berechneten Energie verglichen werden sollte, erfolgten zwei weitere Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen und gleichen Anfangskonzentrationen c_0 (s. Tabelle 4.1.10). Somit kann eine Bestimmung von E_A erneut mithilfe der logarithmierten ARRHENIUS-Gleichung (s. Gleichung 15) erfolgen:

$$E_A \approx 30.7\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

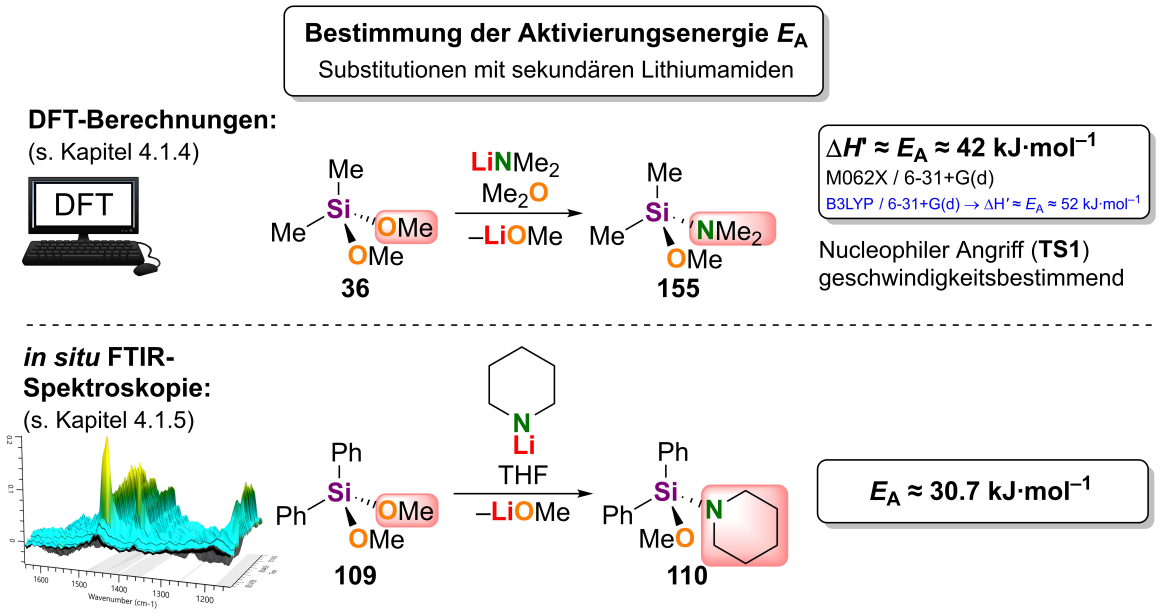
Tabelle 4.1.10 Messreihe zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A: Die unterschiedlichen Temperaturen T wurden den ermittelten Halbwertszeiten $t_{1/2}$ gegenübergestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten k wurden in der letzten Spalte mithilfe Gleichung (8) berechnet, da eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegt. Die Menge des Lösungsmittels THF betrug für jeden Reaktionsansatz konstant V = 3.13 mL; $c_0 = 2.47 \cdot 10^{-1}$ mol · L^{-1}.

Eintrag	Temperatur T [K]	Halbwertszeit $t_{1/2}$ [s]	Geschwindigkeitskonstante k [L·(mol·s)$^{-1}$]
1	272	45	$0.90 \cdot 10^{-1}$
2	279	32	$0.12 \cdot 10^{-1}$

Aufgrund der begrenzten Anzahl an Messpunkten – lediglich zwei Experimente nach Tabelle 4.1.10 – ist eine ausführliche Fehlerdiskussion der berechneten Aktivierungsenergien nicht möglich. Für eine verlässliche Bestimmung von E_A wären, wie bereits bei der kinetischen Auswertung der Substitutionsreaktion mit Lithium-*iso*-propylamid gezeigt, mindestens drei Messwerte bei drei unterschiedlichen Temperaturen T erforderlich. Für diese Lithiumamidsubstitution war die Erweiterung des Temperaturbereichs jedoch gerätebedingt und durch die allgemeinen experimentellen Reaktionsbedingungen eingeschränkt. Zum einen fiel Lithiumpiperidid bereits bei einer Temperatur T = 264 K aus der Lösung aus, zum anderen war die Genauigkeit der Messung aufgrund sehr kurzer Halbwertszeiten $t_{1/2}$ bei höheren Temperaturen stark limitiert, da die Zeitauflösung durch fünfsekündige Messintervalle der IR-Sonde begrenzt war. Aus diesem Grund ist auch eine alternative kinetische Untersuchung mithilfe der NMR-Spektroskopie für solche Substitutionsreaktionen an methoxyfunktionalisierten Silanen nicht zielführend. Die Messintervalle einer ^{1}H-NMR-Spektrenaufnahme sind in der Regel länger als bei der IR-Spektroskopie, sodass eine präzise Bestimmung der Reaktionsordnung n sowie der Aktivierungsenergie E_A nicht gewährleistet ist. Zwar ermöglicht die höhere Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie – insbesondere bei der Nutzung hochfrequenter Spektrometer – Messungen auch bei niedrigen Konzentrationen, doch genügt dies nicht, um die für eine präzise kinetische Analyse erforderliche Genauigkeit zu gewährleisten.

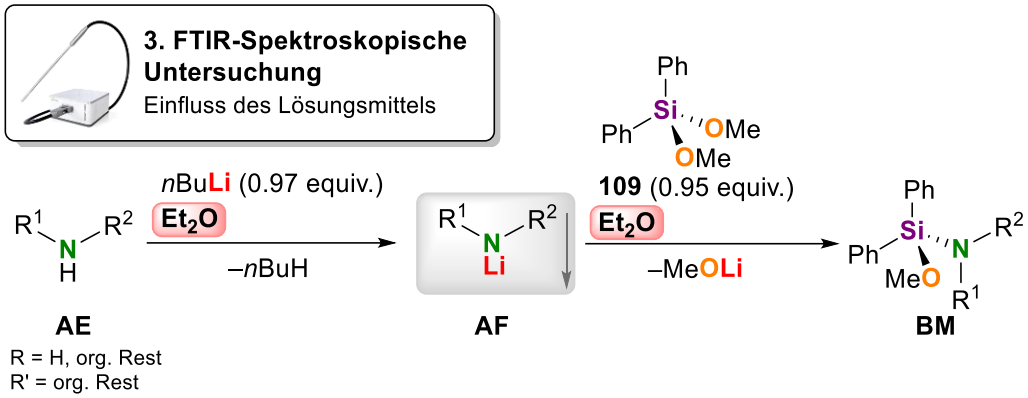
Gemäß der logarithmierten ARRHENIUS-Gleichung ist es zudem essenziell, die gewählten Temperaturen T mit ausreichend großem Abstand zu wählen. Wenn dies nicht der Fall ist, kann die Differenz der reziproken Temperaturen T^{-1} für die anschließende Auswertung zu klein sein, was

wiederum zu einer deutlichen Fehlerverstärkung in der Berechnung von E_A führen würde (s. Gleichung 15). Dies resultiert daraus, dass bereits kleine Temperaturdifferenzen aufgrund der reziproken Darstellung im Exponenten der ARRHENIUS-Gleichung (s. Gleichung 14) mit einer signifikanten Verzerrung des Ergebnisses einhergehen können. Aus diesen Gründen ist die berechnete Aktivierungsenergie $E_A \approx 30.7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ mit einer methodischen Unsicherheit behaftet. Da die Bestimmung lediglich auf zwei Messpunkten basiert, ist eine detailreiche Diskussion nicht möglich. Die zu Beginn formulierte Hypothese einer verringerten Reaktivität spiegelt sich in der nahezu verdoppelten Aktivierungsenergie wider, die für die Substitution mit Lithium-*iso*-propylamid ermittelt wurde [$E_A \approx 15.8\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, M062X / 6-31+G(d)]. Die Plausibilität des beobachteten Trends wird zudem durch die Korrelation mit den in Kapitel 4.1.1 beobachteten langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten bestätigt. Auch die Befunde der quantenchemischen DFT-Berechnungen liefern einen klaren Hinweis darauf, dass primäre Lithiumamide eine in etwa doppelt so hohe Aktivierungsenergie aufweisen, wie sie bei sekundären Lithiumamiden beobachtet bzw. quantifiziert wurde. Die entscheidende und relevante Beobachtung ist jedoch der konsistente Trend, der sich aus den verschiedenen Methoden abzeichnet: Sowohl die experimentellen FTIR-spektroskopischen Untersuchungen als auch die DFT-Berechnungen bestätigen übereinstimmend die geringere Reaktivität von sekundären Lithiumamiden im Vergleich zu primären Lithiumamiden als Nucleophile in Substitutionsreaktionen an Dimethoxysilanen (s. Schema 4.1.38).



Schema 4.1.38 Zugrundeliegende Reaktionsgleichung der analysierten Substitutionen mit sekundären Lithiumamiden in den DFT-Berechnungen (oben) und *in situ* FTIR-spektroskopischen Untersuchungen (unten). Es sind die relative Enthalpie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts (**TS1**) und die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie E_A bei der Verwendung des Dimethoxydiphenylsilan (**109**) angegeben.

Die bisher betrachteten FTIR-spektroskopischen Untersuchungen wurden allesamt in THF durchgeführt, da hierdurch die Löslichkeit unterschiedlich reagierender Lithiumamide für mehrere Temperaturbereiche optimal möglich war. Da jedoch die Synthesen in Kapitel 4.1.1 auch in Diethylether erfolgten, wurden die Studien für unterschiedliche Temperaturen und Konzentrationen in Diethylether wiederholt, um sie anschließend mit den Ergebnissen in THF vergleichen zu können (s. Schema 4.1.39).



Schema 4.1.39 Darstellung von Aminomethoxysilanen **BM** mittels *in situ* gebildeten Lithiumamiden **AF** und Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in Diethylether. Die Kinetik zur Bildung der Aminomethoxysilane (**BM**) sollte hierbei FTIR-spektroskopisch aufgeklärt werden. Das hervorgehobene Lithiumamid **AF** ist bei tieferen Temperaturen als weißer Feststoff in Diethylether ausgefallen.

Trotz mehrfach getesteter Variationen der Temperatur T, der Anfangskonzentration c_0 und der unterschiedlichen Lithiumamide konnte keine erfolgreiche kinetische Analyse in Diethylether vollzogen werden. Prinzipiell fielen beide Lithiumamide in Diethylether bei deutlich höheren Reaktionstemperaturen ab ca. $T = 273\,\mathrm{K}$ aus, bei denen wiederum keine chemoselektiven Substitutionen mithilfe von primären Lithiumamiden am Dimethoxysilanen möglich waren. Aufgrund der erhöhten Temperatur wurden anteilige Zweifachsubstitutionen GC/EI-MS-analytisch beobachtet. Zwar hätten diese Löslichkeitsprobleme durch die Wahl niedrigerer Konzentrationen bei tieferen Temperaturen teilweise umgangen werden können, sie hätten jedoch gleichzeitig das Signal-Rausch-Verhältnis maßgeblich verschlechtert. Daher wurde eine Mindestkonzentration von $c_0' = 0.20\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ gewählt, um eine ausreichende Sensitivität zu gewährleisten. Besonders die absolute Absorptionsintensität der charakteristischen IR-Bande des Lithiumamids bei $\tilde{\nu} = 962\,\mathrm{cm^{-1}}$ war im Vergleich zur charakteristischen Produktsilan-Bande ($\tilde{\nu} = 1428\,\mathrm{cm^{-1}}$) schwach, sodass eine Grenzkonzentration c_0' festgelegt wurde. Andernfalls hätte das erhöhte Hintergrundrauschen eine präzise kinetische Auswertung erheblich beeinträchtigt.

Die Gesamtreaktionsordnung von $n = 2$ konnte für beide untersuchten Lithiumamide – inklusive Fehleranalyse bei der Substitution von Lithium-*iso*-propylamid an Dimethoxydiphenylsilan – bestimmt werden. Somit hängt die Geschwindigkeit der Reaktion von den Konzentrationen des

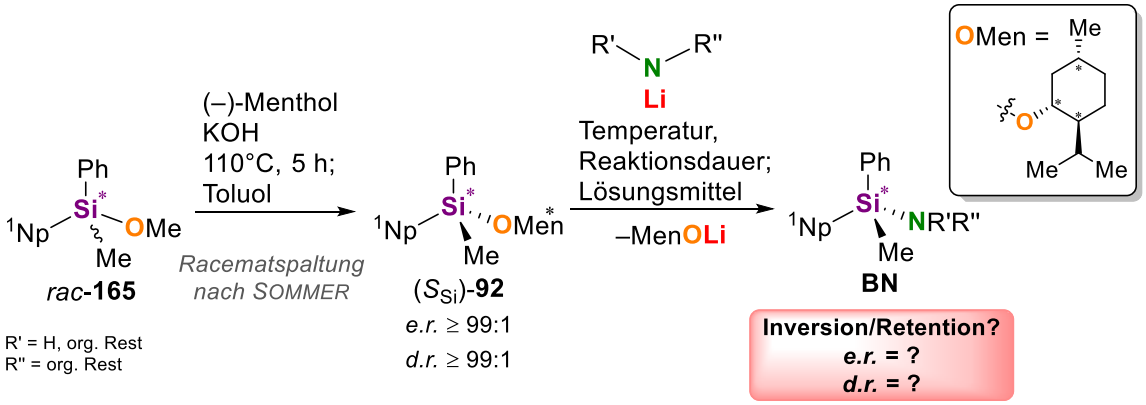
Lithiumamids c_{Amid} und des Silans c_{Silan} ab. Die Ergebnisse der DFT-Berechnungen zeigen, dass der erste Übergangszustand (**TS1**), welcher den nucleophilen Angriff des Lithiumamids am Silan beschreibt, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt. Dieser Übergangszustand scheint einen Ein-Teilchen-Gesamtkomplex zu repräsentieren, bei dem ein Stickstoffatom des Lithiumamid-Dimers nucleophil am Siliciumzentrum angreift. Sofern keine genauere Analyse der Entstehung des Prälithiierungskomplexes **Ed** erfolgt, stellt **TS1** mechanistisch einen unimolekularen Reaktionsschritt dar, der kinetisch einer Reaktion erster Ordnung entsprechen sollte. In Kapitel 4.2 werden hierfür tiefgehende Elektronendichtestudien präsentiert, die diese Annahme weiter überprüfen. Allerdings könnte die in Kapitel 4.1.4.6 diskutierte Bildung des Prälithiierungskomplexes **Ed** aufgrund der sehr geringen Aktivierungsbarriere erklären, warum experimentell eine Gesamtordnung $n = 2$ beobachtet wird. Durch die schnelle Bildung des Prälithiierungskomplexes **Ed** aus beiden Reaktanten, dem Silan und dem Amid, könnte sich ein vorheriges Gleichgewicht einstellen, das die Reaktionsgeschwindigkeit formal von den Konzentrationen beider Edukte abhängig macht, obwohl der geschwindigkeits-bestimmende Schritt selbst unimolekular ist. Dies würde einem Reaktionsverhalten analog zum LINDEMANN-HINSHELWOOD-Mechanismus[262] entsprechen, bei dem zunächst ein bimolekularer und kinetisch nachweisbarer Aktivierungsschritt erfolgt und anschließend der geschwindigkeitsbestimmende Übergang in einem unimolekularen Schritt abläuft.

Unabhängig von dieser Überlegung kann zu diesem Zeitpunkt ohne tiefergehende Analyse keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob es sich mechanistisch bei **TS1** um einen unimolekularen oder bimolekularen geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand handelt.

Fazit: *Die kinetische Aufklärung der Lithiumamidsubstitution an Dimethoxysilanen konnte erfolgreich mittels* in situ *FTIR-Spektroskopie durchgeführt werden. Hierfür sind umfangreiche Vorbereitungen erforderlich, um potenzielle Störfaktoren wie die Art der Zugabe, die Rührgeschwindigkeit und leichte Temperaturschwankungen zu evaluieren, da diese die Ergebnisse aufgrund der Halbwertszeiten* $t_{1/2}$ *signifikant beeinflussen können. Die Messreihen ergaben Gesamtreaktionsordnungen von* $n = 2$*, unabhängig von der Art des eingesetzten Lithiumamids. Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie beträgt* $E_A \approx 15.8\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ *für Lithium*-iso-*propylamid (primär) und ist damit etwa halb so groß wie für Lithiumpiperidid mit* $E_A \approx 30.7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ *(sekundär). Dieser experimentelle Trend stimmt mit den DFT-Berechnungen überein, auch wenn die absoluten Werte aus den Berechnungen systematisch etwas höher liegen. Insgesamt erweist sich die spektroskopische Methode als geeignetes Instrument für die kinetische Analyse, sofern Edukt und Produkt eine ausreichende Löslichkeit aufweisen und charakteristische sowie intensive IR-Banden vorhanden sind.*

4.1.6 Stereoselektive Umsetzungen von Si-stereogenen Silanen

Nachdem in den zwei vorherigen Kapiteln der Fokus auf die mechanistische Analyse und Aufklärung der Kinetik von Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen gerichtet wurde, thematisiert dieses Kapitel die stereoselektive bzw. stereospezifische Umsetzung von Si-stereogenen Silanen. In Kapitel 4.1.2 wurde bereits demonstriert, dass die asymmetrische Induktion durch chirale Lithiumamide an prochiralen Dimethoxysilanen lösungsmittelabhängig zu einer variierenden Diastereomerenanreicherung führt. Während dort der Fokus auf der Bildung eines neuen Chiralitätselements, dem Si-stereogenen Zentrum, lag, wird im Folgenden die Umwandlung von chiralen Alkoxysilanen (Si–OR) zu Aminosilanen (Si–NR_2) untersucht. Als chirale Ausgangsverbindung wurde auf das (S_{Si})-konfigurierte Menthoxymethyl(1-naphthyl)-phenylsilan [(S_{Si})-**92**] nach SOMMER *et al.* zurückgegriffen. Dies zeichnet sich dadurch aus, dass es mithilfe von fraktionierter Kristallisation selektiv angereichert werden kann.[213] Die Substitutionsreaktion, die erneut mit Lithiumamiden durchgeführt wird, soll einerseits hinsichtlich ihrer Chemoselektivität und Stereoselektivität untersucht werden, andererseits soll das Konzept der potenziellen stereospezifischen Synthese auf andere Systeme übertragen werden.



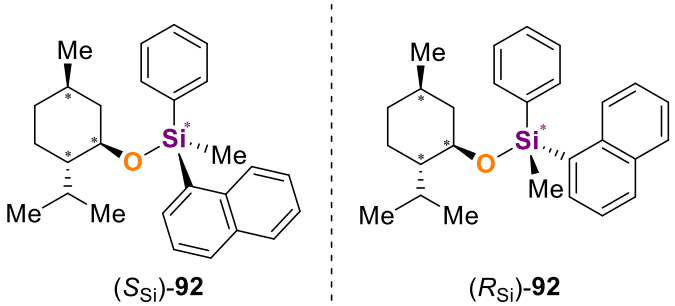
Schema 4.1.40 Umsetzung des chiralen Menthoxysilans (S_{Si})-**92** mittels Lithiumamiden zur Erzeugung von Aminosilanen **BN**. Die Synthese von (S_{Si})-**92** erfolgt über Racematspaltung des Methoxysilans *rac*-**165**. Die Stereoselektivität bzw. Stereospezifität soll durch die Analyse desr Enantiomeren- und des Diastereomerenverhältnis quantifiziert werden und des Weiteren der stereochemische Verlauf der Substitutionsreaktion analysiert werden.

Hierfür werden folgende Leitfragen betrachtet und sukzessiv im Laufe des Kapitels beantwortet:

1. **Optimierung des Diastereomerenzugangs** – *Kann die Synthese stereochemisch reiner SOMMER-Silane weiter optimiert oder auf das (R_{Si})-Diastereomer erweitert werden?*
2. **Chemo- und Stereoselektivität** – *Wie hoch ist die Chemo- und Stereoselektivität der in Schema 4.1.40 dargestellten Reaktion?*
3. **Folgechemie** – *Welche weiteren chemischen Modifikationen sind mit den synthetisierten chiralen Aminosilanen möglich?*
4. **Gewinnung neuer Si-stereogener Silane** – *Lassen sich durch fraktionierte Kristallisation weitere neue Si-stereogene Silane in hoher stereochemischer Reinheit isolieren?*

4.1.6.1 Stereochemischer reiner Zugang des (S_{Si})- und (R_{Si})-konfigurierten SOMMER-Silans

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erläuert, stellt der chirale Zugang des (S_{Si})-Menthoxymethyl(1-naphthyl)-phenylsilan [(S_{Si})-**92**] nicht nur ein wichtiges, sondern auch ein historisches Beispiel für die Darstellung von Si-stereogenen Silanen dar (s. Abbildung 4.1.34).[213] Aufgrund der limitierten Analysemethoden Mitte des 20. Jahrhunderts konnte die absolute Konfiguration zum damaligen Zeitpunkt nicht aufgeklärt werden. Darüber hinaus waren die Werkzeuge zur Bestimmung der chemischen Reinheit auf nicht spektroskopische Methoden wie thermische Verfahren (s. Schmelzpunktbestimmung, Elementaranalyse) beschränkt.



(S_{Si})-**92** (R_{Si})-**92**

Abbildung 4.1.34 LEWIS-Strukturen des (S_{Si})- und (R_{Si})-konfigurierten Menthoxymethyl(1-naphthyl)-phenylsilans [(S_{Si})-**92**,; (R_{Si})-**92**, rechts].

SOMMER *et al.* konstatierten, dass sich beide Diastereomere hinsichtlich ihres Schmelzpunktes signifikant unterschieden. Während die Arbeitsgruppe für das (S_{Si})-konfigurierte Diastereomer einen Schmelzpunkt von T_m = 82-84 °C bestimmte, schmolz das (R_{Si})-konfigurierte Diastereomer bereits bei T_m = 57-59 °C.[213] Dieser ca. 25 °C große Temperaturunterschied könnte ein wichtiges Indiz dafür sein, warum eine Abtrennung mittels fraktionierter Kristallisation eine so hohe stereochemische Anreicherung ergibt. So könnte der große Unterschied in der Schmelztemperatur auf unterschiedliche Wechselwirkungen im kristallinen Festkörper zurückzuführen sein, die daher untersucht werden sollten.

Bei der eigenen Synthese des Diastereomerengemischs nach Vorschrift von SOMMER *et al.* (s. Schema 4.1.40) stellte sich heraus, dass stets das (S_{Si})-Diastereomer in *n*-Pentan selektiv zuerst kristallisierte. Nach Abtrennung der Kristalle aus der Mutterlauge und mehrmaligem Waschen mit kaltem *n*-Pentan konnte eine hohe stereochemische Reinheit von *d.r.* ≥ 99:1 erzielt werden. Dies wurde mithilfe von NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen, wobei letztere auch für die Untersuchung der Festkörperstruktur herangezogen wurde. Der FLACK-Parameter[244] lieferte für beide Verbindungen eine Abweichung von unter einem Prozent.

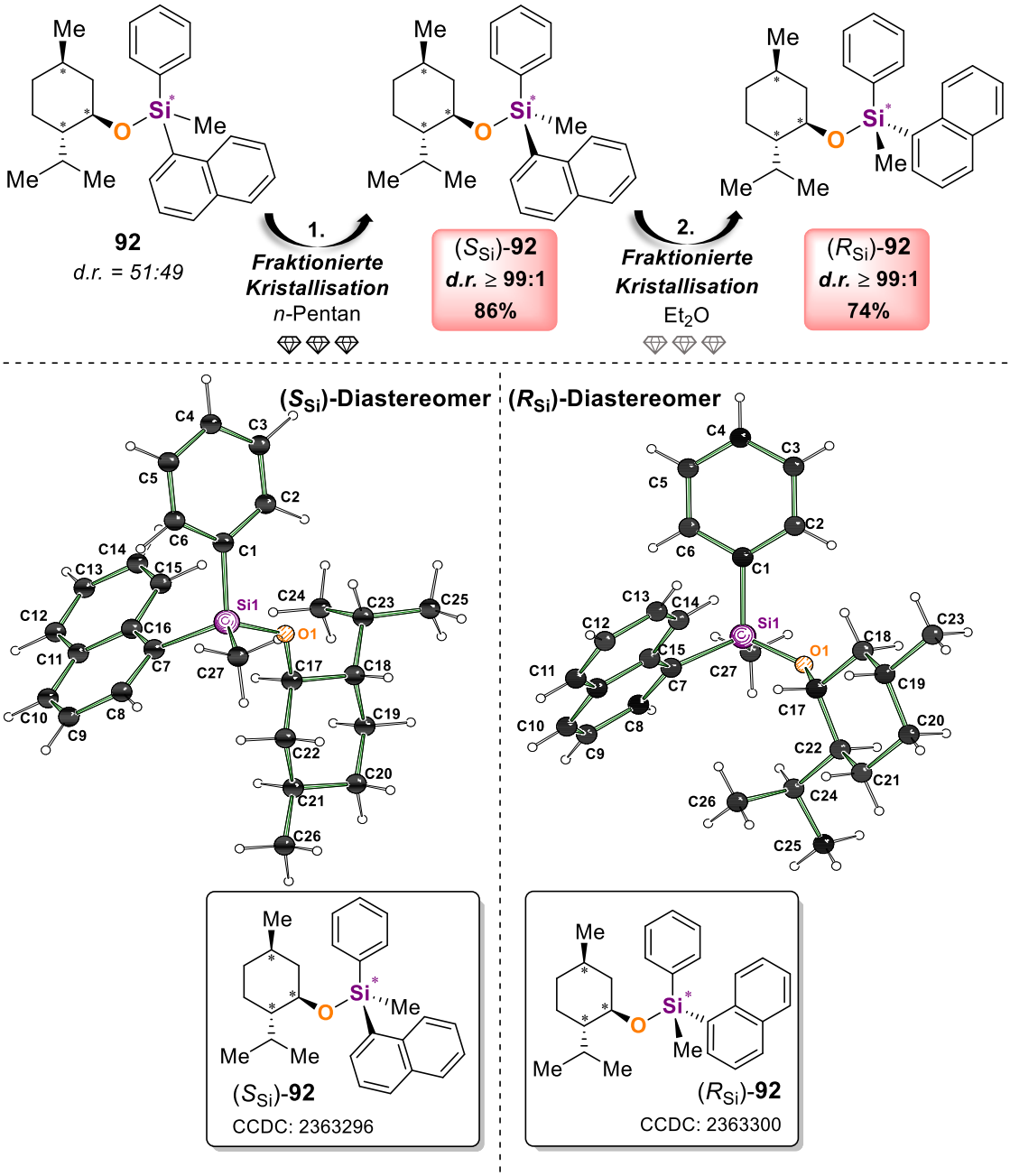


Abbildung 4.1.35 Vereinfachte Visualisierung der fraktionierten Kristallisation des Menthoxysilans **92**, bei dem zunächst (S_{Si})-**92** kristallisierte und mit einer Ausbeute von 86% abgetrennt wurde. Anschließend kristallisierte das (R_{Si})-konfigurierte Diastereomer, das mit einer Ausbeute von 74%[i] stereochemisch rein gewonnen wurde.[263] Molekulare Struktur des Menthoxysilans (S_{Si})-**92** (links) und (R_{Si})-**92** (rechts) im Festkörper. Alle Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (S_{Si})-**92**: Si1–O1 1.6470(4), Si1–C1 1.8731(5), Si1–C7 1.8819(6), Si1–C27 1.8686(7), O1–C17 1.4414(6); C1–Si1–O1 106.22(2), C27–Si1–O1 111.43(3), C1–Si1–C7 110.69(2), C17–O1–Si1 126.45(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (R_{Si})-**92**: Si1–O1 1.6371(4), Si1–C1 1.8719(5), Si1–C7 1.8797(6), Si1–C27 1.8620(7), O1–C17 1.4337(6); C1–Si1–O1 111.48(3), C27–Si1–O1 104.08(3), C1–Si1–C7 110.52(2), C17–O1–Si1 132.85(4).[ii]

[i] Die hier angeführten und die in Abbildung 4.1.35 skizzierten Ausbeuten beziehen sich auf die absolute Ausbeute des entsprechenden Diastereomers. Beide Diastereomere wurden jeweils in etwa zu 50% gebildet.
[ii] CCDC-Nummern der *NoSpherA2* verfeinerten Strukturen: 2367654 für (S_{Si})-**92**, 2367642 für (R_{Si})-**92**.[263].

Nachdem die literaturbekannte Verbindung (S_{Si})-**92** von der Mutterlauge abgetrennt, isoliert und vollständig charakterisiert worden war, wurde das überschüssige *n*-Pentan im Feinvakuum (0.1 mbar) abgetrennt und der Rückstand anschließend in Diethylether aufgenommen. Nach ca. zwei Wochen entstanden erneut Kristalle, die nun mit kaltem Diethylether gewaschen und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Hierbei handelt es sich um das reine (R_{Si})-konfigurierte Methoxysilan. Nach Abtrennen der Mutterlauge und des Lösungsmittels konnte die Verbindung isoliert und vollständig charakterisiert werden. Analog zum zuvor analysierten Diastereomer (S_{Si})-**92** wurde die Struktur der Verbindung ebenfalls mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt. NMR-spektroskopisch wurde ein Diastereomerenverhältnis von *d.r.* ≥ 99:1 quantifiziert. Somit konnten beide Diastereomere mit hohen Ausbeuten stereochemisch angereichert werden (s. Abbildung 4.1.35).[263]

Die Untersuchung beider Festkörperstrukturen zeigte, dass sich die supramolekularen Wechselwirkungen in der (S_{Si})- und (R_{Si})-konfigurierten Verbindung stark voneinander unterscheiden. Anhand der analysierten stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen in (S_{Si})-**92**, die auch mit der höheren beobachteten Schmelztemperatur T_m korrelieren, lässt sich die in *n*-Pentan bevorzugte und schnellere Kristallisation erklären. Die Energien der beiden geometrieoptimierten Stereoisomere zeigen darüber hinaus, dass beide Verbindungen ähnlich stabil sind und somit die nahezu gleiche absolute Enthalpie *H* aufweisen [Niveau: M062X / 6-31+G(d,p)]. Basierend auf diesen Studien lassen sich die unterschiedlichen Kristallisationsraten mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die variierenden supramolekularen Wechselwirkungen im kristallinen Festkörper, insbesondere auf die Wasserstoffbrückenbindungen, zurückführen. Um diese intermolekularen Wechselwirkungen im Detail zu analysieren und ferner zu quantifizieren, wurde für beide Diasteromere eine Hirshfeld-Analyse nach SPACKMAN *et al.*[264] mittels *CrystalExplorer21* (v. 21.5)[265] durchgeführt. Die Ergebnisse der Studie zeigen für (S_{Si})-**92** eine ausgeprägte C–H···O-Wasserstoffbrücke mit nahezu linearer Geometrie C12–H12···O1 ≈ 171° und einer Länge C12···O1 ≈ 3.48 Å, was auf eine starke und stabilisierende Wechselwirkung im Festkörper hinweist. Im Gegensatz dazu weist (R_{Si})-**92** aufgrund der Packung im Kristall einen längeren Kontaktabstand (C12···O1 ≈ 3.52 Å) und einen kleineren Winkel (C12–H12···O1 ≈ 160°) auf, was auf eine schwächere Wasserstoffbrücke schließen lässt. Dies äußert sich auch quantitativ, wie der in Abbildung 4.1.36 dargestellten stärkeren Wechselwirkung auf der Hirshfeld-Oberfläche von (S_{Si})-**92** visuell zu entnehmen ist. Die intensivere Rotfärbung auf der Isofläche reflektiert einen deutlich negativeren d_{norm}-Wert [–0.15 für (S_{Si})-**92**; –0.09 für (R_{Si})-**92**].[263]

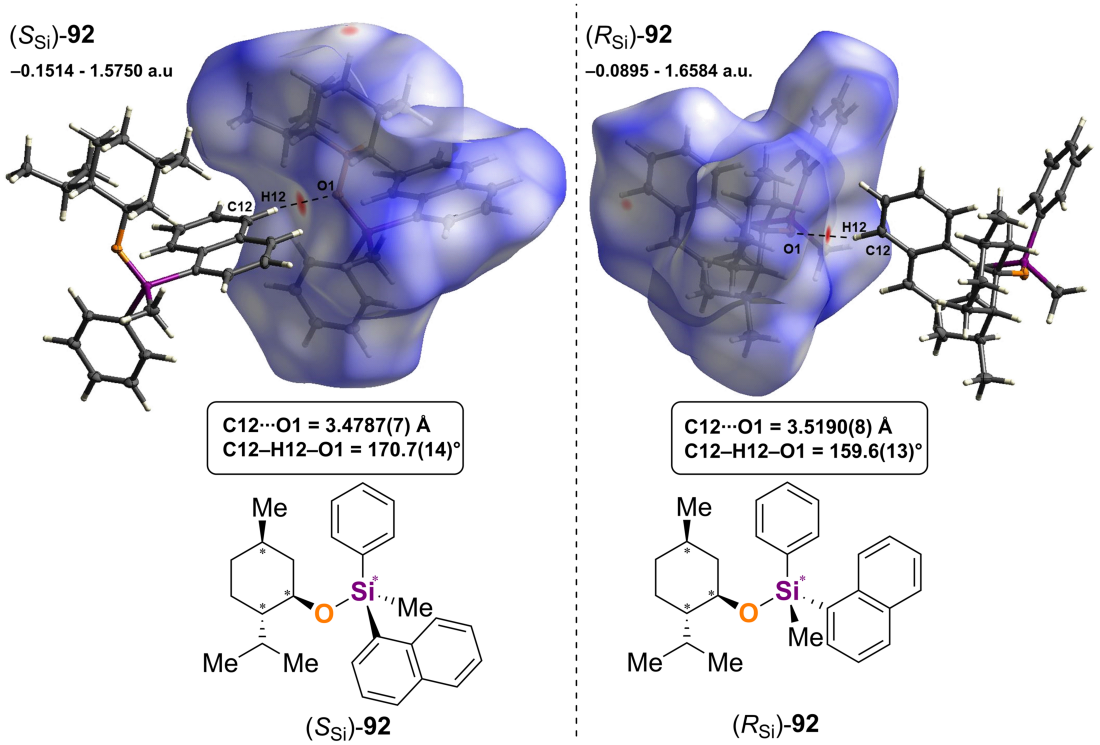


Abbildung 4.1.36 Hirshfeld-Analysen der beiden Diastereomeren (S_{Si})-**92** und (R_{Si})-**92**, die mittels *CrystalExplorer21*[265] berechnet und visualisiert wurden. Links: Hirshfeld-Oberfläche von (S_{Si})-**92** mit Hervorhebung der Wasserstoffbrücke C12–H12···O1 (–0.1514 bis –1.5750 a.u.). Rechts: Hirshfeld-Oberfläche von (R_{Si})-**92**, ebenfalls mit Hervorhebung der Wasserstoffbrücke C12–H12···O1 (–0.0895 bis –1.6584 a.u.).[263]

Darüber hinaus wurde die Stabilität des Si-stereogenen Zentrums auf mögliche Epimerisierungsprozesse hin überprüft, indem das (R_{Si})-konfigurierte Menthoxysilan (R_{Si})-**92** in Abhängigkeit der Temperatur, des pH-Werts und potenzieller Austauschreaktionen untersucht wurde. Dabei stellte sich heraus, dass es erst bei längeren Reaktionszeiten von ca. 72 Stunden bei 110 °C und in Anwesenheit von anderen Alkoholen wie (–)-Menthol zur Epimerisierung kommt. Eine rein thermische bzw. pH-abhängige Epimerisierung konnte bei diesem Screening nicht beobachtet werden, sodass sich beide Verbindungen als ideale Startmaterialien für stereospezifische Transformationsprozesse eignen. Darüber hinaus ermöglicht die Synthese dieses Methoxysilans eine gezielte Anreicherung beider Diastereomere in hohen Ausbeuten, wobei jeweils sterisch reine Stereoisomere erhalten werden. Dies konnte in einer eigens veröffentlichten Publikation[263] zusammen mit CARSTEN STROHMANN evaluiert und umfangreich diskutiert werden.[i]

[i] Die in der Publikation erarbeiteten Ergebnisse sind Bestandteil der vorliegenden Monografie, werden hier jedoch nur auszugsweise dargestellt und diskutiert.

Tabelle 4.1.11 Kristallographische Daten der Verbindungen (S_{Si})-**92** und (R_{Si})-**92**.

Verbindung	(S_{Si})-**92**	(R_{Si})-**92**
Empirische Formel	$C_{27}H_{34}OSi$	$C_{27}H_{34}OSi$
Formelmasse [g·mol^{-1}]	402.63	402.63
Temperatur [K]	100	100
Wellenlänge λ [Å]	λ = 0.71083 (MoK_α)	λ = 0.71083 (MoK_α)
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	$P2_1$	$P3_2$
a [Å]	9.1459(8)	9.3666(3)
b [Å]	15.2650(12)	9.3666(3)
c [Å]	9.3230(9)	23.0403(10)
α [°]	90	90
β [°]	116.113(3)	90
γ [°]	90	120
Zellvolumen [Å^3]	1168.75(18)	1750.58(14)
Z	2	3
Berechnete Dichte ρ [g·cm^{-3}]	1.144	1.146
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.115	0.116
F(000)	436.0	654.0
Kristallgröße [mm^{-3}]	1.143× 0.912 ×0.318	0.761 × 0.648 × 0.417
Messbereich 2θ [°]	4.866 – 88.528	5.022 – 90.606
Indexbereiche	–17 ≤ h ≤ 17, –29 ≤ k ≤ 29, –18 ≤ l ≤ 18	–18 ≤ h ≤ 18, –18 ≤ k ≤ 18, –46 ≤ l ≤ 46
Gemessene Reflexe	644113	436699
Unabhängige Reflexe	18478 [R_{int} = 0.0546, R_{sigma} = 0.0125]	19575 [R_{int} = 0.0480, R_{sigma} = 0.0144]
Strukturverfeinerung	*Full-matrix least-squares on F^2*	
Daten / Restraints / Parameter	18478 / 1 / 398 [568][i]	19575 / 1 / 398 [568][i]
Goodness-of-fit (GooF) an F^2	1.052 [1.198][i]	1.063 [1.111][i]
Endgültige *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0272 [0.0168][i] wR_2 = 0.0752 [0.0355][i]	R_1 = 0.0284 [0.0178][i] wR_2 = 0.0737 [0.0283][i]
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0287 [0.0183][i] wR_2 = 0.0770 [0.0363][i]	R_1 = 0.0316 [0.0211][i] wR_2 = 0.0758 [0.00290][i]
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.49/–0.14 [0.35/–0.11][i]	0.43/–0.16 [0.23/–0.12][i]
FLACK-Parameter	–0.015(10) [0.000(6)][i]	–0.018(9) [0.017(8)][i]

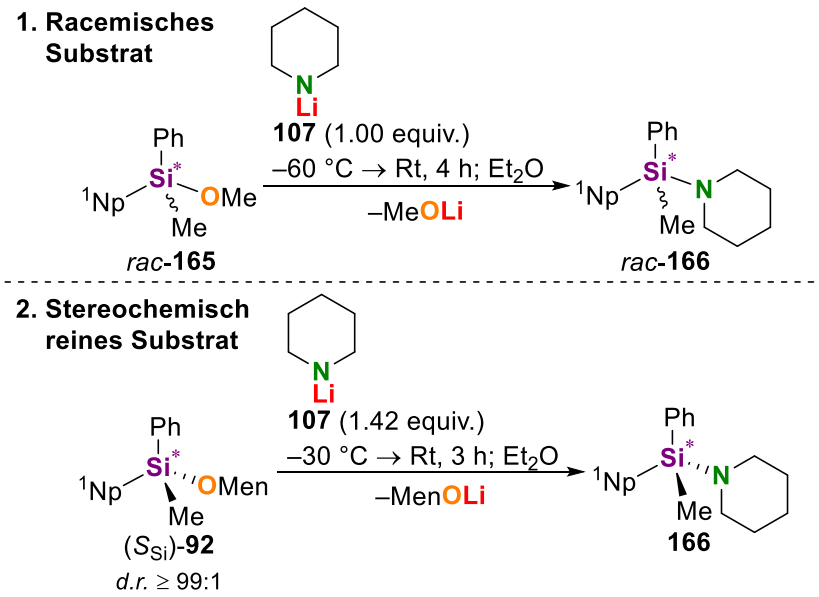
[i] Bei den in eckigen Klammern angegebenen Werten handelt es sich um die entsprechenden mit *NoSpherA2*-verfeinerten Strukturparameter. Quantenchemisches Niveau: M062X / 6-311+G(d,p). Die Strukturdaten der beiden Strukturen samt zusätzlicher *NoSpherA2*-Verfeinerungsstrategie wurden in der CCDC veröffentlicht.[263]

Für die folgenden Experimente dient das chirale (S_{Si})-konfigurierte Methoxysilan als zentrale Si-stereogene Ausgangsverbindung, an der gezielte Lithiumamidsubstitutionen durchgeführt wurden.

4.1.6.2 Untersuchung der Stereoselektivität und des stereochemischen Verlaufs der Lithiumamidsubstitution an Si-stereogenen Silanen

Nachdem der Zugang der Si-stereogenen diastereomeren Menthoxymethyl(1-naphthyl)-phenylsilane (S_{Si})-**92** und (R_{Si})-**92** realisiert wurde, wurden anschließend gezielte Lithiumamidsubstitutionen am chiralen, (S_{Si})-konfigurierten Diastereomer durchgeführt und hinsichtlich ihrer Reaktivität sowie der Erhaltung der stereochemischen Integrität evaluiert. Es kann aufgrund der einzelnen Alkoxygruppe am Menthoxysilan (S_{Si})-**92** im Vergleich zu den bisher analysierten Systemen zu keiner Mehrfachsubstitution kommen, da es sich um eine monofunktionelle Verbindung handelt. Allerdings führen die drei organischen Reste am Siliciumzentrum, darunter ein Phenyl- und ein 1-Naphthylrest, zu einer starken sterischen Abschirmung, wodurch der Zugang zum Siliciumzentrum erheblich eingeschränkt wird. Somit stellt sich die Frage, ob Lithiumamidsubstitutionen unter den bislang durchgeführten Reaktionsbedingungen noch effizient verlaufen, realisierbar sind und wie der stereochemische Verlauf bzw. die stereochemische Reinheit solcher Reaktionen ist.

In der eigenen Masterarbeit wurden zu diesem Projekt bereits wesentliche Erkenntnisse gewonnen, die im Folgenden kurz reflektiert, analysiert und diskutiert werden. Hierbei wurde das in anderen Synthesen *in situ* gebildete Lithiumpiperidid sowohl mit dem racemischen Methoxymethyl(1-naphthyl)-phenylsilan (*rac*-**165**) als auch mit dem stereochemisch reinen (S_{Si})-konfigurierten Diastereomer (S_{Si})-**92** umgesetzt und das entsprechende Aminosilan synthetisiert.[199]



Schema 4.1.41 Darstellung der konstitutionell identischen Aminosilane *rac*-**166** (oben) und **166**[i] (unten) mithilfe *in situ* gebildeten Lithiumpiperidids (**107**) aus Piperidin und *n*-Butyllithium.

[i] Da Retention der Konfiguration bei der Lithiumamidsubstitution angenommen wird, wurden die entsprechenden chemischen Deskriptoren bei der Darstellung der LEWIS-Struktur des Produktsilans **166** analog zum Edukt gewählt.

Beide Produkte konnten mit einer ungefähren Ausbeute von 90% erfolgreich isoliert und vollständig charakterisiert werden. Bei der Lithiumamidsubstitution des sterisch anspruchsvolleren Menthoxysilans (S_{Si})-**92** wurde ein Überschuss von ca. 1.4 Äquivalenten an *in situ* erzeugtem Lithiumpiperidid verwendet. Dies wurde, wie auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von –60 °C auf –30 °C, aufgrund der zuvor beobachteten niedrigeren Reaktivität des Menthoxysilans modifiziert. Der hierfür wahrscheinlichste Grund ist die bereits sterisch anspruchsvollere Umgebung rund um das Siliciumzentrum, was eine Substitutionsreaktion erschwert und somit die Barriere für die Reaktion erhöht. Auch eine höhere Gesamtkonzentration führte dazu, dass sich das Produkt **166** in einer kürzeren Zeit gebildet hat. Diese Beobachtung stützt die zuvor durchgeführten FTIR-spektroskopischen Analysen der Reaktionskinetik solcher Substitutionsreaktionen an Dimethoxysilanen, da die Auswertung eine Gesamtreaktionsordnung $n = 2$ zeigte.

Für die Evaluierung des stereochemischen Verlaufs und der stereochemischen Reinheit wurden beide Aminosilane *rac*-**166** und **166** in Diethylether, THF und *n*-Pentan gelöst, um die Verbindung bei tieferen Temperaturen zu kristallisieren. Für das racemische Silan *rac*-**166** wurden innerhalb von zwei Wochen unter Lagerung bei –30 °C kristalline farblose Nadeln in *n*-Pentan beobachtet, die mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgreich strukturell untersucht werden konnten. Dabei wurde die Struktur des racemischen Aminosilans *rac*-**166** bestätigt (s. Abbildung 4.1.37). Trotz mehrfacher Kristallisationsansätze mit Variation des Lösungsmittels, der Kristallisationstemperatur sowie der Konzentration konnte vom entsprechenden chiralen Aminosilan **166** keine Festkörperstruktur erhalten werden, sodass die absolute Konfiguration der Verbindung nicht verifiziert werden konnte.

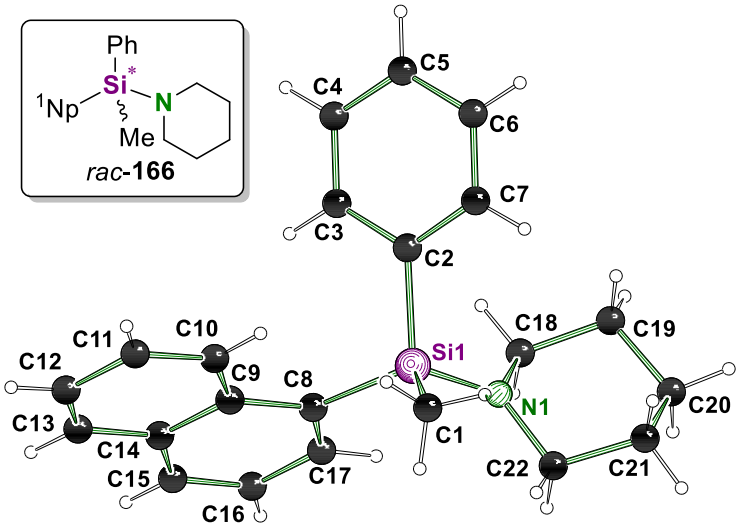
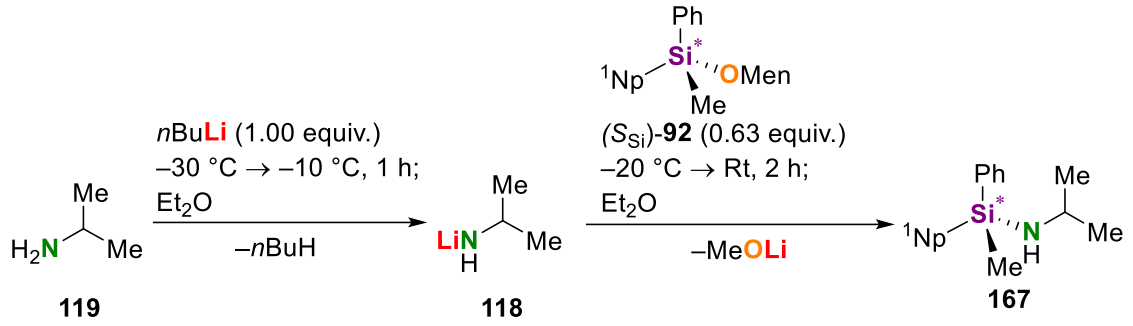


Abbildung 4.1.37 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von *rac*-**166** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von *rac*-**166**: Si1–N1 1.712(1), Si1–C1 1.864(1), Si1–C2 1.882(1), Si1–C8 1.886(1), N1–C18 1.457(1), N1–C22 1.458(1), C1–Si1–C2 110.95(4), N1–Si1–C1 107.98(4), N1–Si1–C2 107.68(4), C1–Si1–C8 111.24(4), C2–Si1–C8 108.40(4), C18–N1–Si1 122.49(5), C22–N1–Si1 125.34(5).

Tabelle 4.1.12 Kristallographische Daten der Verbindung *rac*-**166**.

Verbindung	*rac*-**166**
Empirische Formel	$C_{22}H_{25}NSi$
Formelmasse [g·mol^{-1}]	331.52
Temperatur [K]	100
Wellenlänge λ [Å]	λ = 0.71083 (MoK_α)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.106(2)
b [Å]	10.019(4)
c [Å]	11.340(4)
α [°]	109.414(17)
β [°]	105.973(9)
γ [°]	99.058(15)
Zellvolumen [Å^3]	902.1(5)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm^{-3}]	1.220
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.133
F(000)	356.0
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.090 × 0.146 × 0.323
Messbereich 2θ [°]	4.068 – 72.764
Indexbereiche	–15 ≤ h ≤ 15 –16 ≤ k ≤ 16 –18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	51678
Unabhängige Reflexe	8771 [R_{int} = 0.0417, R_{sigma} = 0.0276]
Strukturverfeinerung	*Full-matrix least-squares on F^2*
Daten / Restraints / Parameter	8771/0/218
Goodness-of-fit (GooF) an *F*^{2}	1.039
Endgültige *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0368, wR_2 = 0.1038
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0460, wR_2 = 0.1106
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.53/–0.26

Die Synthesestrategie wurde auf die Substitution mit Lithium-*iso*-propylamid (**118**) erweitert, um das Si–N-funktionalisierte Produktsilan **167** zu kristallisieren und so den stereochemischen Verlauf mithilfe der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum final beantworten zu können. Während die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Lithium-*tert*-butylamid lediglich geringe, aber selektive Umsätze zeigte, konnte das *iso*-Propylaminosilan **167** erfolgreich isoliert und vollständig charakterisiert werden (s. Schema 4.1.42).



Schema 4.1.42 Darstellung des *iso*-Propylaminosilans **167**[i] mithilfe des *in situ* gebildeten Lithium-*iso*-propylamids (**118**) aus *iso*-Propylamin (**119**) und *n*-Butyllithium. Eine Bestimmung der Enantiomerenreinheit ist nicht erfolgt.

Das Produktsilan **167** wurde analog zum Piperidinosilan **166** in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst und für die Kristallisation bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert. Allerdings konnte auch hierbei keine Kristallbildung beobachtet werden. Zuletzt wurde überprüft, ob eine Lithiierung der NH-Funktionalität mithilfe von *n*- bzw. *tert*-Butyllithium die gewünschte Kristallbildung als modifiziertes Silanamid ermöglicht. Trotz mehrerer Ansätze, bei denen die Wahl der Deprotonierungsreagenzien in Abhängigkeit des Lösungsmittels variiert wurde, konnte keine Bildung von Kristallen herbeigeführt werden. In *n*-Heptan wurde zwar die Bildung eines weißen Niederschlags – wahrscheinlich das ausfallende Silanamid – beobachtet, dieser konnte anschließend allerdings nicht in kristalline Feststoffe überführt werden. Somit bleibt eine Verifizierung der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum und eine Bestätigung des stereochemischen Verlaufs ausstehend.

Jedoch kann mithilfe der Studien von EVA BARTH aus der eigenen Arbeitsgruppe, die einen stereochemischen Verlauf unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum für Lithiumorganylsubstitutionen an Methoxysilanen belegen, für analoge Lithiumamidsubstitutionen auf einen ähnlichen mechanistischen Verlauf bei gleichen Reaktionsbedingungen geschlossen werden. Schon die ähnlichen Ergebnisse der DFT-Berechnungen, die für Lithiumorganyle und Lithiumamide an Dimethoxysilanen in Kapitel 4.1.4 diskutiert wurden, stellen ein wichtiges Indiz für einen ähnlichen mechanistischen Ablauf bei der Reaktionen in etherischen Lösungsmitteln dar.[110,111] Auch SOMMER *et al.* zeigten im Jahr 1972, dass Reduzierungen mittels Tri-*iso*-Butylaluminiumhydrid unter Retention der Konfiguration an Si–OMe- zu Si–H-Funktionalitäten stereospezifisch ablaufen. All diese Reaktionen weisen die Gemeinsamkeit auf, dass ein nucleophiles Metallreagenz die Methoxygruppe des Siliciumzentrums substituiert. Dies legt eine

[i] Da Retention der Konfiguration bei der Lithiumamidsubstitution angenommen wird, wurden die entsprechenden chemischen Deskriptoren bei der Darstellung der LEWIS-Struktur des Produktsilans **167** analog zum Edukt gewählt.

präkoordinative Wechselwirkung im Zuge einer Vorkoordination nahe, die einen S_Ni-Mechanismus begünstigt und somit die beobachtete Retention der Konfiguration plausibel erklärt.[216]

Allerdings existieren auch hierbei Ausnahmen, insbesondere wenn die reagierenden Substrate zusätzliche koordinative Funktionalitäten aufweisen oder die Reaktion nicht in etherischen Lösungsmitteln durchgeführt wird, wodurch die Aggregation der Lithiumnucleophile beeinflusst werden kann. Ein wichtiges Beispiel hierfür lieferte JONATHAN BAUER im Jahr 2014, indem er für derartige Transformationen in Toluol einen stereochemischen Verlauf mit Inversion der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum nachweisen konnte.[148] Diese unterschiedlichen mechanistischen Prinzipien spiegeln sich auch in den in Kapitel 4.1.2 diskutierten asymmetrischen Synthesen wider und verdeutlichen die komplexen Wechselwirkungen zwischen Substratstruktur, Lösungsmittelumgebung und den Einsatz von nucleophilen Reagenzien.

Zur Quantifizierung der stereochemischen Reinheit des gebildeten chiralen Aminosilans wurde zunächst versucht, das racemische Aminosilan *rac*-**166** mittels chiraler HPLC zu trennen. Dabei zeigte sich allerdings, dass verschiedene Flussraten, Säulenmaterialien und Lösungsmittelgradienten nicht zu einer erfolgreichen Trennung des Racemats führten. Folglich erwies sich diese chromatographische Methode als ungeeignet für die Trennung der enantiomeren Spezies (s. Abbildung 4.1.38)

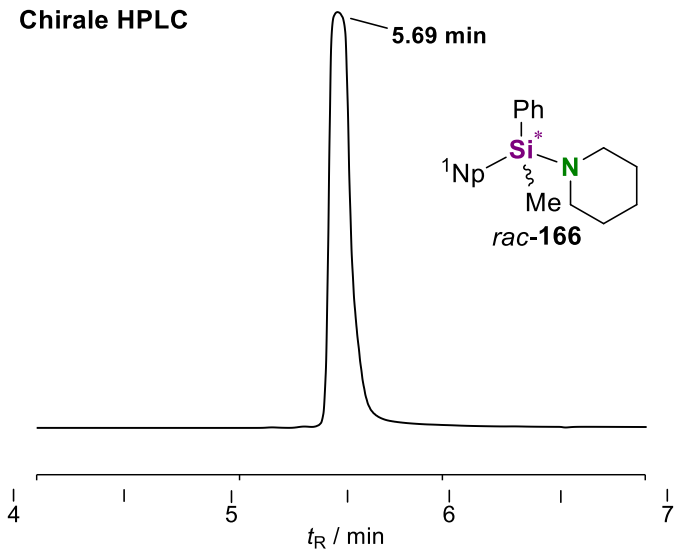


Abbildung 4.1.38 Ausschnitt des Chromatogramms des racemischen Aminosilans *rac*-**166** über chirale HPLC-Trennung. Der Trennung liegen folgende Bedingungen zugrunde: Säulentyp Chiralpak IC 250, Lösungsmittelgradient *n*-Heptan/EtOH = 99:1, Durchfluss $Q = 0.6\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, Temperatur $T = 15\ °\text{C}$, Wellenlänge $\lambda = 225\ \text{nm}$. Die beiden Enantiomere konnten trotz Variation des chromatographischen Verfahrens nicht getrennt werden.[199]

Um zu überprüfen, ob die Verbindung überhaupt stereochemisch angereichert vorliegt, wurde zunächst ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen, gefolgt von der Messung eines CD-Spektrums (*Circulardichroismus*) des racemischen sowie des angereicherten Aminosilans *rac*-**166** und **166**. Das CD-Spektrum basiert auf der differentiellen Absorption von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht durch chirale Moleküle, wodurch sich charakteristische Signale für optisch aktive Verbindungen ergeben.[259] Hierbei zeigte sich, dass die beiden charakteristischen Absorptionsbanden bei λ = 225 nm und λ = 282 nm im CD-Spektrum ausschließlich beim chiralen Aminosilan **166** ein entsprechendes Signal aufwiesen. Dies bestätigte bereits eine qualitative stereochemische Anreicherung der Verbindung (s. Abbildung 4.1.39). In Analogie zur Bestimmung des spezifischen Drehwerts ermöglicht auch diese Methode keine quantitative Aussage über die stereochemische Reinheit, sofern kein Referenzwert für die charakteristische absolute Drehung vorliegt.

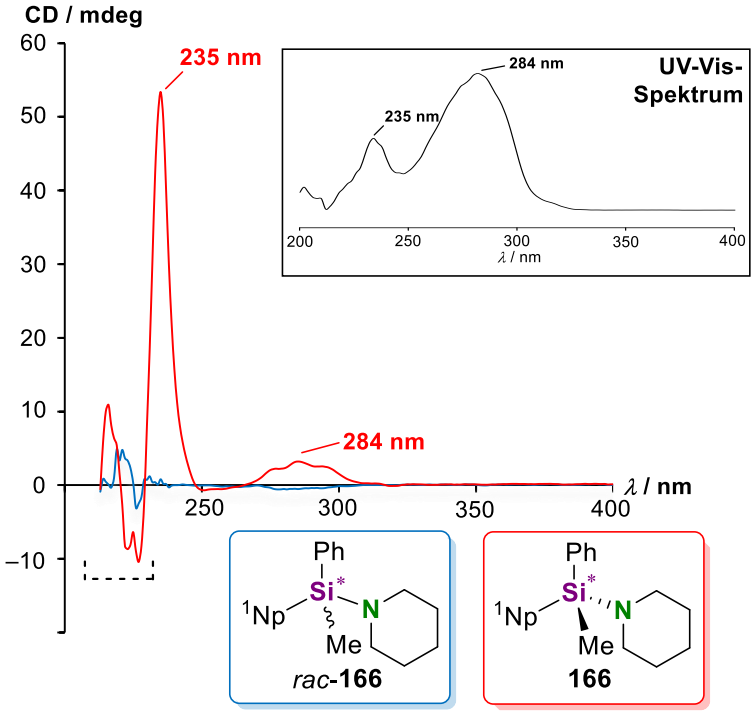


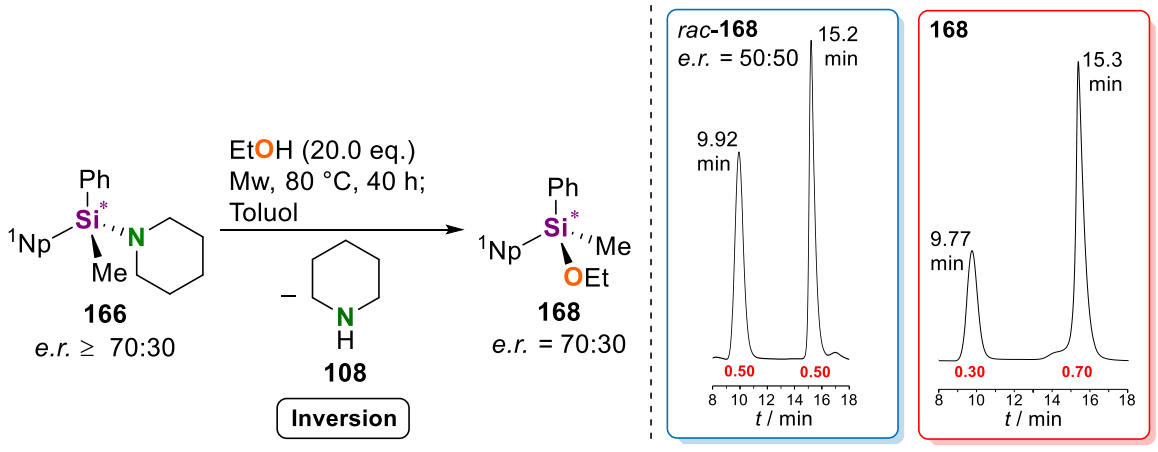
Abbildung 4.1.39 Ausschnitt des CD-Spektrums der Aminosilane *rac*-**166** und **166**, die beide jeweils in *n*-Hexan gelöst wurden. Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ = 200 nm - 400 nm; T = 20 °C, c = 1.00 mmol·L^{-1}; das Intervall der Absorptionsbanden ab $\lambda \leq$ 230 nm von *n*-Hexan wurde durch gestrichelte Linien visualisiert.[199]

Zur quantitativen Bestimmung der stereochemischen Reinheit wurde der chirale PIRKLE Alkohol als NMR-Shift-Reagenz eingesetzt.[266] Durch Wechselwirkungen dieses chiralen Reagenzes mit einem Racemat ist die *in situ* Bildung eines diastereomeren Addukts möglich, welches zu aufgespalteten Signalen im ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spetrum führt. Am Beispiel der hier zu analysierenden Aminosilane könnte die Hydroxygruppe eine Wasserstoffbrücke zu den Elektronen des Stickstoffatoms

ausbilden. Allerdings lieferten die durchgeführten NMR-spektroskopischen Experimente keine eindeutigen Erkenntnisse über die stereochemische Reinheit des Aminosilans **166**.

Aus diesem Grund wurden ergänzende Studien, bei dem *rac*-**166** und **166** mit chiralen Lithiumamiden[i] in Reaktion gebracht wurden, durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass bei der Umsetzung des stereochemisch reinen Menthoxysilans (S_{Si})-**92** stets hohe Diastereomerenreinheiten von *d.r.* ≥ 99:1 erzielt wurden. Bei Verwendung des racemischen Methoxysilans quantifizierte sich das Verhältnis beider Stereoisomere von *d.r.* = 50:50 auf maximal 59:41, was eine geringe reagenzinduzierte stereochemische Induktion suggeriert.

Diesem ersten Indiz wurde mittels einer anschließenden selektiven Derivatisierung nachgegangen. Ziel dieser Transformation war es, die Si–N-Funktionalität durch eine andere funktionelle Gruppe zu ersetzen. Diese Ethanolyse, die erstmals für sterisch anspruchsvolle Aminosilane realisiert werden konnte, zeigte bei Verwendung des chiralen Aminosilans **166** als Ausgangsverbindung ein Enantiomerenverhältnis *e.r.* = 70:30, das mithilfe von chiraler HPLC-Analyse mehrfach quantifiziert werden konnte. Aus diesem Grund muss auch das Edukt **166** eine stereochemische Reinheit von mindestens *e.r.* ≥ 70:30 aufweisen, da eine stereochemische Anreicherung im Verlauf der Ethanolyse mit einem achiralen Reagenz (hier: Ethanol) nicht möglich ist (s. Schema 4.1.43).



Schema 4.1.43 Alkoholyse des Aminosilans **166**, welches nach 40 Stunden in einer Labormikrowelle quantitativ zum stereochemisch angereicherten Ethoxysilan **168** umgesetzt wurde. Die Enantiomerenanalytik wurde mithilfe des racemischen Ethoxysilans *rac*-**168** durchführt, was in Analogie synthetisiert wurde. Chirale HPLC-Trennung: Säulentyp Chiralpak IC 250, Lösungsmittelgradient *n*-Heptan/EtOH = 99:1, Durchfluss Q = 0.6 mL·min^{-1}, Temperatur T = 15 °C, Wellenlänge λ = 225 nm.[199]

[i] Bei den chiralen Lithiumamiden handelt es sich um die Kapitel 4.1.2 verwendeten Amide (*S*)-*N*-Methyl-1-phenylethylamid und (*S*)-1-Phenylethylamid. Zusätzlich wurde das kommerziell verfügbare (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidid für die Untersuchungen herangezogen. Details sind in der eigenen Masterarbeit dargestellt und werden hierbei ausführlich diskutiert.

Der eventuelle Verlust der stereochemischen Information im Ethoxysilan **168** könnte durch die lange Reaktionsdauer von 40 Stunden erklärt werden, bei der die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle auf 85 °C temperiert wurde. Dies gelang durch kontinuierliche Mikrowellenbestrahlung mit konstanter Leistung (P = 200 W). Diese direkte Heizmethode, bei der die gelösten Moleküle durch ihr Dipolmoment gezielt angeregt werden, ermöglicht im Vergleich zu einem konventionellen Heizprozess eine effizientere Energieeinbringung. Dadurch könnte eine höhere Reaktivität in Lösung erreicht werden, sodass energetisch anspruchsvolle Barrieren überwunden werden, die zuvor weder chemoselektiv noch mit vollständigem Umsatz realisiert werden konnten. In Analogie zu den vorangegangenen Studien von JONATHAN BAUER wurde für das Hauptmengenenantiomer eine Inversion der Konfiguration am Siliciumzentrum angenommen. Dies wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von derivatisierten Produkten der entsprechenden Alkoholysen- bzw. der Silanolysenprodukten verifiziert.[198]

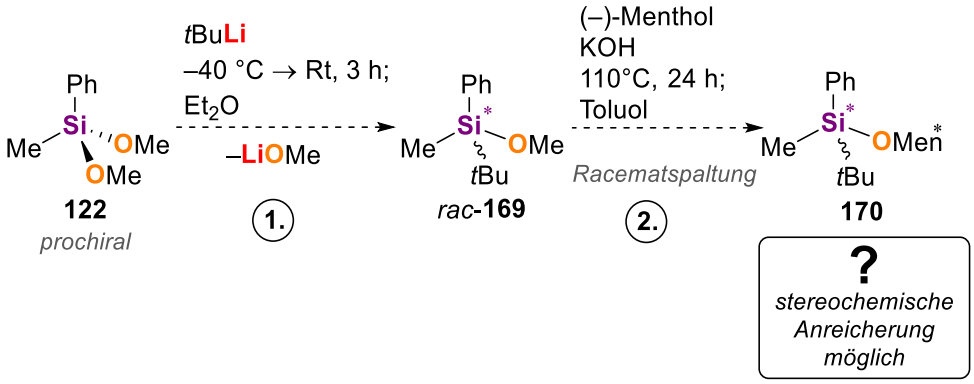
Die unter Mikrowellenbestrahlung ablaufende Alkoholyse von Si–N-Funktionalitäten wird in Kapitel 4.2.1 erneut aufgegriffen, mit verschiedenen Substraten umfassend analysiert. An dieser Stelle soll das dargestellte Beispiel bereits aufzeigen, dass durch diese Reaktionsführung neue Transformationen am Siliciumzentrum zu realisieren sind, jedoch langen Reaktionszeiten unterliegen.

Die bislang dargestellten Ergebnisse in Kapitel 4.1.6 zeigen, dass die chemo- und stereoselektive Gewinnung von Diastereomeren in hohen Ausbeuten durch fraktionierte Kristallisation einen vielversprechenden Zugang zu Si-stereogenen Silanen darstellt. Das hier betrachtete System (SOMMER-Silan) zeichnet sich durch unterschiedliche Kristallisationsraten aus, die auf variierende Festkörperwechselwirkungen der einzelnen Diastereomere zurückgeführt werden konnten.[263] Dies könnte eine interessante Alternative zu asymmetrischen Syntheseverfahren darstellen (siehe Kapitel 2.3.3). Diese Thematik wird im folgenden, abschließenden Unterkapitel weiter vertieft.

4.1.6.3 Selektiver Zugang zu Si-stereogenen Menthoxysilanen durch Synthesetransfer nach SOMMER *et al.*

Die Ergebnisse des vorherigen Kapitels zeigen, dass durch eine etablierte Methode in Kombination mit neuen analytischen Verfahren wichtige Erkenntnisse für die selektive Anreicherung chiraler Organosilane gewonnen werden konnten. Konkret wurde der Zugang zu zwei Si-stereogenen Diastereomeren [(S_{Si})-**92** und (R_{Si})-**92**] ermöglicht, die aus einer racemischen Verbindung stereospezifisch funktionalisiert wurden. Um weitere chirale Organosilane zugänglich zu machen, wurde untersucht, ob auch eine Anreicherung anderer Methoxysilane möglich ist. Dazu sollte die 1-Naphthylgruppe durch einen *tert*-Butylrest ersetzt werden. Das entstehende racemische Triorganylmethoxysilan *rac*-**169** wurde anschließend nach den bekannten Bedingungen von

SOMMER *et al.* mit (–)-Menthol umgesetzt, um die entstehenden Diastereomere abtrennen zu können.[213] Hierfür wurde *rac*-*tert*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-**169**) in einem ersten Schritt aus dem kommerziell verfügbaren Dimethoxymethylphenylsilan (**122**) und *tert*-Butyllithium als angreifendes Nucleophil synthetisiert (s. Schema 4.1.44).



Schema 4.1.44 Synthesestrategie zur Herstellung eines *tert*-Butyl-substituierten Si-stereogenen Menthoxysilans **170**. Im ersten Schritt soll das racemische Triorganylmethoxysilan *rac*-**169** erzeugt werden und anschließend mithilfe von (–)-Menthol in Analogie zu SOMMER *et al.* zum Produktsilan umgesetzt werden.[213]

Der erste Syntheseschritt konnte erfolgreich durchgeführt werden, wobei *rac*-**169**[267] mit einer Ausbeute von 70% isoliert sowie vollständig charakterisiert werden konnte. Die Aufreinigung nach abgeschlossener Reaktion erfolgte analog zu den bislang durchgeführten Lithiumamidsubstitutionen, sodass das entstehende Koppelprodukt Lithiummethanolat durch inerte Filtration abgetrennt und das Produkt *rac*-**169** abschließend destillativ gereinigt wurde.

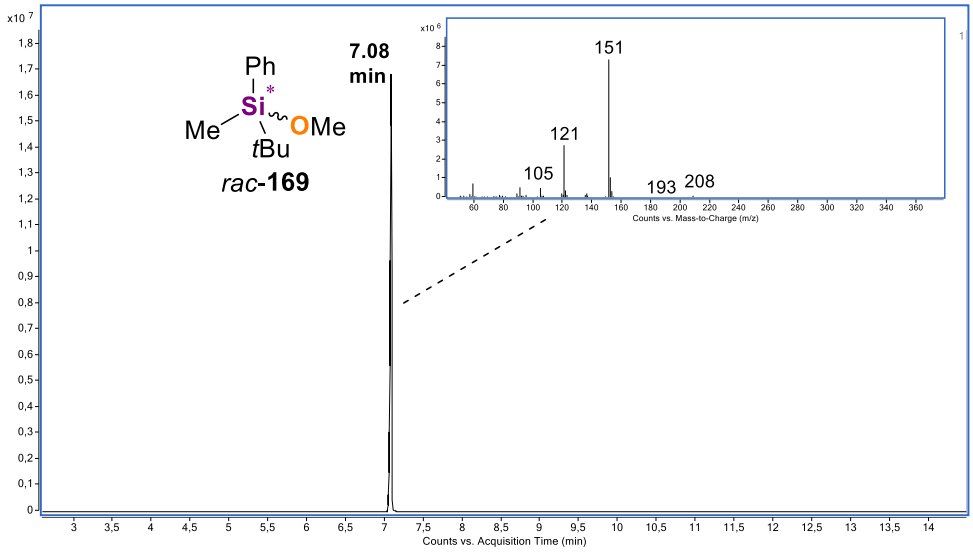


Abbildung 4.1.40 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des synthetisierten racemischen *tert*-Butyl-substituierten Methoxysilans *rac*-**169** nach destillativer Reinigung. Die Verbindung wurde für die Probenanalyse mit Diethylether verdünnt und im Anschluss mittels GC/EI-MS untersucht.[i]

[i] Die GC/EI-MS-Analytik des *tert*-Butyl-substituierten Substrats *rac*-**169** zeigt eine gleiche Reinheit im Chromatogramm, die auch zusätzlich mithilfe von NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse verifiziert wurde.

Für die ausstehende Kondensationsreaktion mit (–)-Menthol wurde zunächst das *rac*-**169** umgesetzt und der Umsatz sowie die Selektivität mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden, bei der die Reaktionslösung bei T = 110 °C in Toluol unter Rückfluss erhitzt wurde, konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Anstelle des Si-stereogenen Menthoxysilans wurde eine intermolekulare Kondensation des Methoxysilans *rac*-**169** zum Siloxan **171** nachgewiesen, was auf die substöchiometrisch zugesetzte Menge an Kaliumhydroxid zurückzuführen sein könnte. Nach einer vorangegangenen Hydrolyse zum Silanol könnte dies wiederum zum Siloxan **171** kondensieren. Die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylfunktionalität des Edukts *rac*-**169** könnte dazu führen, dass der nucleophile Angriff des (–)-Menthols am Siliciumzentrum kinetisch stark gehemmt und die Barriere trotz einer hohen Temperatur $T \approx 110$ °C nicht überschritten werden kann (s. Abbildung 4.1.41).

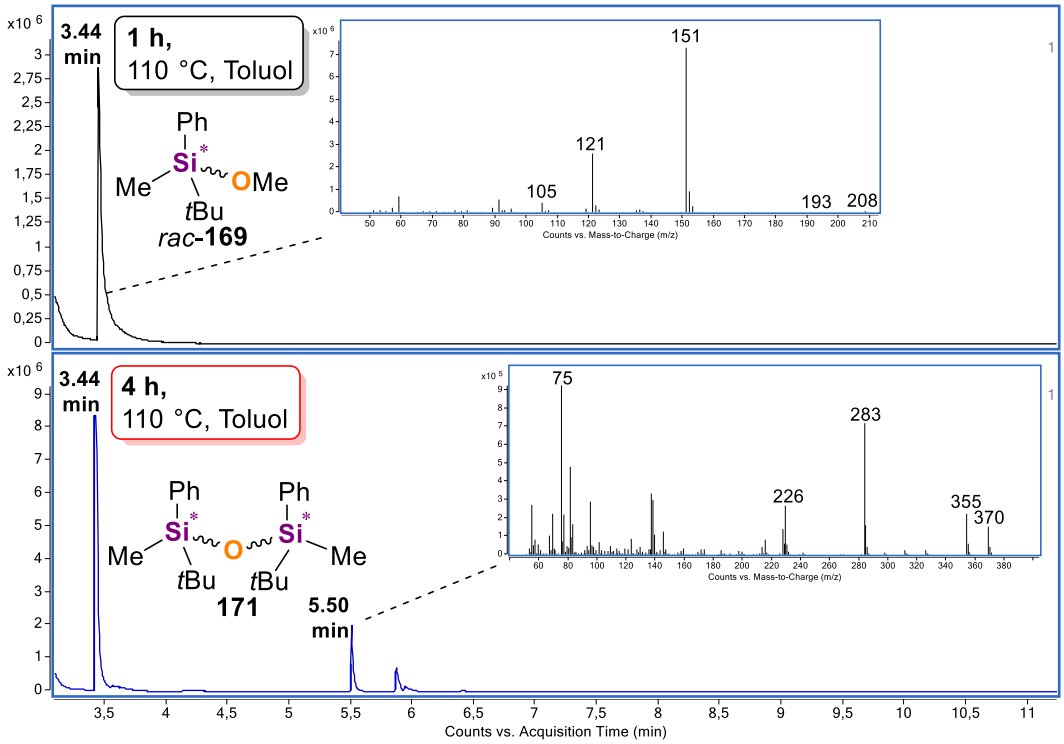
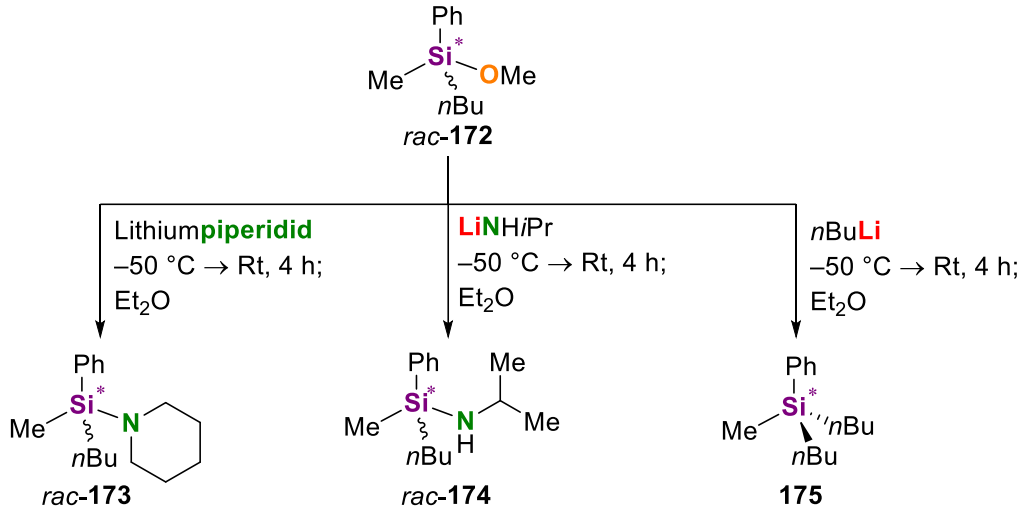


Abbildung 4.1.41 Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektrum des Edukts *rac*-**169** und entstandenen Siloxans **171** nach einer Reaktionszeit von einer Stunde (oben, schwarz) bzw. von vier Stunden (unten, rot) unter Rückfluss. Die Proben wurden jeweils nach der entsprechenden Zeit aus der Reaktionslösung entnommen, mit Diethylether verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Analog zur Synthese von *rac-tert*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-**169**) wurde das Konstitutionsisomer *rac-n*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-**172**) durch Umsetzung von Dimethoxymethylphenylsilan (**122**) mit *n*-Butyllithium hergestellt. Anschließend wurde die Substitutionsfähigkeit der Methoxygruppe im Produkt mit derjenigen von *rac*-**169** verglichen.

Um diese unterschiedlichen Reaktivitäten in Abhängigkeit der organischen Reste am Siliciumzentrum genauer zu bewerten, wurden die für das Menthoxysilan durchgeführten Lithiumamidsubstitutionen auf das synthetisierte *n*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-**172**) übertragen. Dabei zeigte sich, dass die Methoxygruppe durch sämtliche getestete Lithiumnucleophile substituiert werden kann. Dies wurde experimentell für Lithiumpiperidid, Lithium-*iso*-propylamid und *n*-Butyllithium überprüft und mittels GC/EI-MS-Analytik nachgewiesen. Das resultierende Piperidinosilan *rac*-**173** wurde isoliert und vollständig charakterisiert, während die anderen beiden Reaktionen ausschließlich hinsichtlich Selektivität und Umsatz untersucht und jeweils keine Ausbeuten bestimmt wurden. Unabhängig von der Art des Lithiumnucleophils wurde eine selektive Produktbildung unter vollständigem Umsatz des Edukts beobachtet (s. Schema 4.1.45).

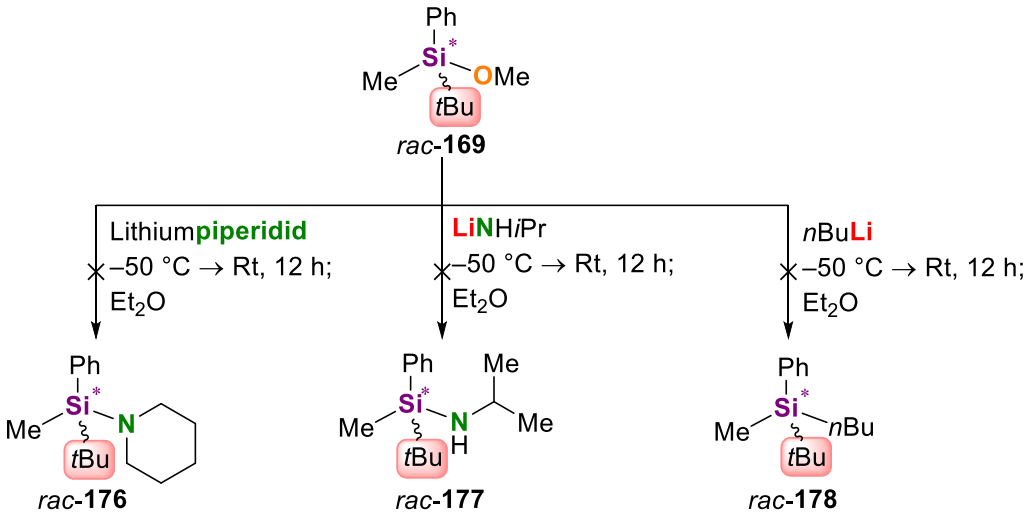


Schema 4.1.45 Umsetzung des racemischen *n*-Butylmethoxymethylphenylsilans (*rac*-**172**) mit Lithiumpiperidid (links), Lithium-*iso*-propylamid (Mitte) und *n*-Butyllithium (rechts), bei der die Methoxygruppe durch die Funktionalität des angreifenden Lithiumnucleophils substituiert wurde. Die Produktbildung erfolgte dabei selektiv unter vollständigem Umsatz des Edukts.

Diese experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit den DFT-Berechnungen sowie den *in situ* FTIR-spektroskopischen Analysen zur Reaktionskinetik. Erwartungsgemäß erfolgte die Umsetzung mit primärem Lithium-*iso*-propylamid deutlich schneller, während Lithiumpiperidid eine verzögerte Reaktion zeigte. Sowohl in den DFT-Berechnungen als auch in den Experimenten für analoge Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen wurden unterschiedliche Aktivierungsenergien E_A bestimmt. Zur quantitativen Analyse wurden kontinuierlich Proben aus der Reaktionslösung entnommen und zeitabhängig mittels GC/EI-MS untersucht. Der Umsatzverlauf unter Verwendung von *n*-Butyllithium als Nucleophil war vergleichbar mit dem Lithiumpiperidid-Verlauf, was anhand der ähnlichen berechneten Aktivierungsenergien der beiden unterschiedlichen

Substitutionsreaktionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bereits prognostiziert werden konnte (s. Kapitel 4.1.4).

Analoge Umsetzungen unter Verwendung des konstitutionell identischen *tert*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-**169**) zeigten für die bereits betrachteten Reaktionen keinen Umsatz; die Methoxygruppe am Siliciumzentrum wurde nicht substituiert. GC/EI-MS-analytisch wurde nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden ausschließlich das Edukt nachgewiesen (s. Schema 4.1.46).



Schema 4.1.46 Versuchte Umsetzung des racemischen *tert*-Butylmethoxymethylphenylsilans (*rac*-**169**) mit Lithiumpiperidid (links), Lithium-*iso*-propylamid (Mitte) und *n*-Butyllithium (rechts), bei der die Methoxygruppe durch die Funktionalität des angreifenden Lithiumnucleophils substituiert wurde. Die Produktbildung zum entsprechenden *tert*-Butyl-substituierten Produkt konnte in keiner der betrachteten Reaktionen beobachtet werden.

Die wahrscheinlichste Erklärung für die ausbleibende Reaktivität ist die erhebliche sterische Überfrachtung durch die *tert*-Butylgruppe am Siliciumzentrum. Diese führt dazu, dass das angreifende Lithiumnucleophil stark daran gehindert wird, die Methoxygruppe am Siliciumzentrum zu substituieren. Möglicherweise kommt es bereits in Lösung nicht zu einer ausreichenden Vorkoordination der Methoxygruppe am Lithiumatom der reaktiven Lithiumspezies. Insgesamt könnte so die notwendige energetische Barriere für die in Schema 4.1.46 skizzierten Reaktionen nicht überwunden werden.

Genau aus diesem Grund eignen sich *tert*-Butyl-substituierte prochirale Dimethoxy- oder Dichlorosilane besonders gut für asymmetrische Synthesen. Die entsprechenden diastereomeren Übergangszustände werden aufgrund der sterischen Hinderung energetisch stark differenziert, was eine hohe Stereoselektivität ermöglicht. Die Arbeitsgruppe BAUER *et al*. zeigte 2023, dass diese sterischen Effekte gezielt zur Anreicherung Si-stereogener Silane eingesetzt werden können.[189]

Fazit: *Insgesamt konnte anhand der bekannten Anreicherung der stereogenen Menthoxysilane mithilfe neuer struktureller Untersuchungen evaluiert werden, warum eine fraktionierte Trennung beider SOMMER-Stereoisomere (*S_{Si}*)-**92** und (*R_{Si}*)-**92** mittels Kristallisation in diesem Fall gut möglich ist. Signifikant unterschiedliche Schmelzpunkte ließen bereits in der Vergangenheit die Vermutung zu, dass sich die Wechselwirkungen im Festkörper durch Packungseffekte im Fall der (*S_{Si}*)- und (*R_{Si}*)-Konfiguration des Menthoxysilans stark voneinander unterscheiden.*[263] *Der Transfer auf mehrere strukturell unterschiedliche racemische Organosilane war aufgrund der konkurrierenden Eigenkondensation, die die Bildung eines Siloxans zur Folge hatte, nicht möglich. Es wurde keine chemoselektive Substitution der Methoxygruppe durch eine Menthoxygruppe beobachtet.*

Darüber hinaus wurde untersucht, ob eine anschließende Transformation, bei der Lithiumamide als Nucleophile eingesetzt wurden, zur stereoselektiven Bildung enantiomerenreiner Si-funktionalisierter Silane führt. Mittels NMR-spektroskopischer Analysen sowie abschließender Derivatisierung, bei der Alkoxysilane durch ein neues Mikrowellen-basiertes Verfahren aus Aminosilanen synthetisiert wurden, und durch chirale HPLC-Analytik konnte die Stereoselektivität der Lithiumamidsubstitution an Methoxysilanen bestätigt werden, Stereospezifität kann lediglich vermutet werden. Die absolute Konfiguration konnte trotz der Isolierung und Charakterisierung mehrerer neuer Verbindungen und trotz eines umfassenden Kristallisationsscreenings nicht eindeutig bestimmt werden. Alle Indizien aus den DFT-Berechnungen und den experimentell quantifizierten Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen zur Kinetik weisen jedoch darauf hin, dass die Reaktion unter Retention der Konfiguration durch eine vorherige Vorkoordination abläuft.

Kurzzusammenfassung von Kapitel 4.1

In diesem Kapitel wurde die selektive Synthese **neuer Aminomethoxysilane** durch Lithiumamidsubstitutionen (Li–NR_2) an Methoxysilanen (Si–OMe) beschrieben. Die Produkte konnten in hohen Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Geeignete Reaktionsbedingungen wurden ermittelt, um **kontrollierte Mehrfachsubstitutionen** im Einstufen-Syntheseverfahren trotz der hohen Reaktivität der Lithiumamide zu ermöglichen.
Die **Reaktivität** wurde hierbei mit **zahlreichen Methoden untersucht**, um die Reaktion und die ablaufenden Prozesse am Siliciumzentrum besser verstehen zu können. In **asymmetrischen reagenzinduzierten** Synthesen wurde der Einfluss von Reaktionsbedingungen auf den **Mechanismus analysiert**. Das Lösungsmittel und die Art des Lithiumamids erwiesen sich als entscheidende Faktoren für die Stereoselektivität, was auf unterschiedliche Aggregationsformen und auch Reaktionsmechanismen hinweist. Analysen der kristallisierten Festkörperstrukturen zeigten, dass Lithiumamide in **etherischen** Lösungsmitteln meist als **Dimere** vorliegen, wie es auch für das häufig verwendete **Lithiumpiperidid** nachgewiesen wurde. Dieses konnte kristallisiert und **strukturell** charakterisiert werden.
Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde eine geeignete Startstruktur für anschließende **DFT-Berechnungen** modelliert, anschließend wurden die Substitutionen in unterschiedlichen Zuständen entlang eines Reaktionspfades analysiert. Es zeigte sich, dass die betrachteten **primären** Lithiumamide eine signifikant niedrigere Aktivierungsenergie ($E_A \approx 16$ kJ·mol^{-1}) als **sekundäre** Lithiumamide ($E_A \approx 42$ kJ·mol^{-1}) aufweisen. ***In situ*** **FTIR-Analysen** solcher Substitutionsreaktionen bestätigten eine Reaktionsordnung von $n = 2$, unabhängig von der Art des Lithiumamids in THF, wobei die berechneten Aktivierungsenergien den in den DFT-Berechnungen evaluierten Reaktivitätsunterschied zwischen primären und sekundären Amiden **widerspiegelten** und somit durch **kinetische Untersuchungen experimentell nachvollzogen** werden konnten.
Abschließend wurde die Stereochemie der Lithiumamidsubstitutionen untersucht. **Chirale HPLC-Analytik** zeigte, dass die Transformationen am **Si-stereogenen Zentrum stereoselektiv** verlaufen. Aufgrund der fehlenden Kristallisationsneigung der enantiomerenreinen Produkte konnte jedoch keine endgültige Aussage über den stereochemischen Verlauf getroffen werden. **Berechnungen** und **Analysen** analoger Lithiumalkylsubstitutionen deuten jedoch auf eine **Retention der Konfiguration** hin.

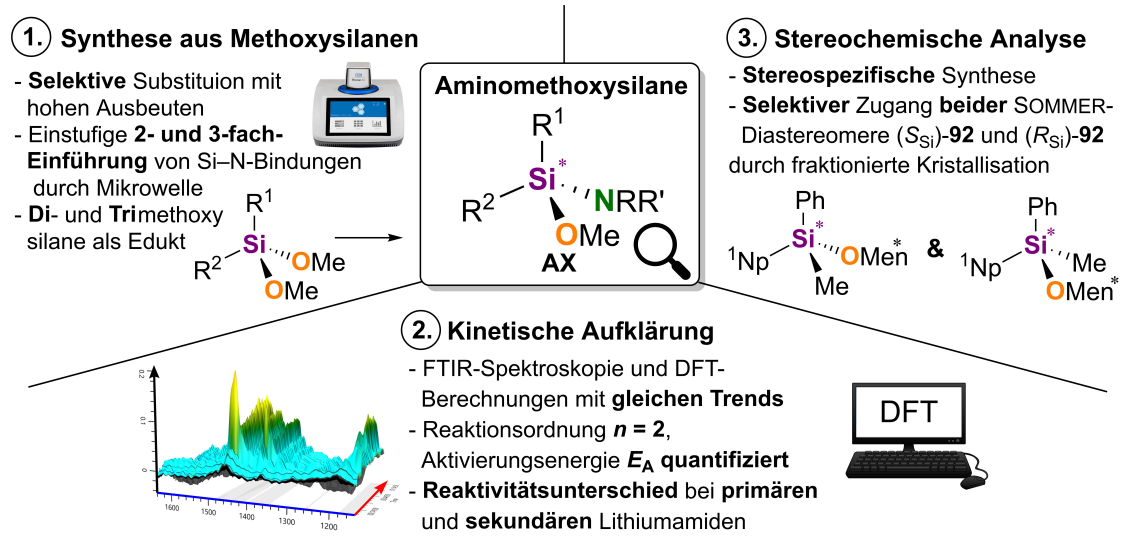
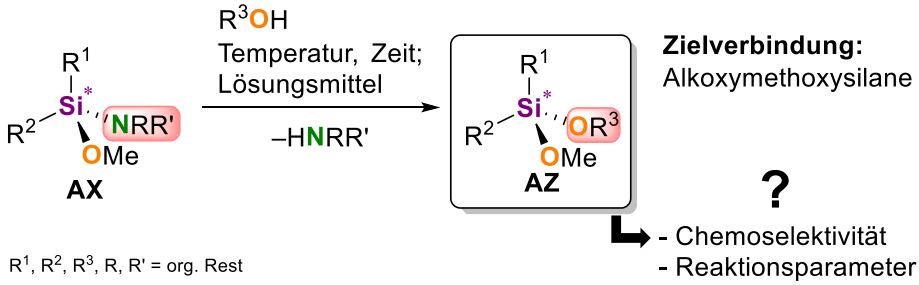


Abbildung 4.1.42 Vereinfachte Darstellung der in Kapitel 4.1 diskutierten Ergebnisse – Synthese, kinetische Aufklärung und stereochemische Analyse von Lithiumamidsubstitutionen an Methoxysilanen.

4.2 Selektive Transformationen von Si–N,O,C-funktionalisierten Silanen

Nachdem in Kapitel 4.1 die Synthese und vor allem die mechanistische Aufklärung von Si–N,O-funktionalisierten Silanen in Lithiumamidsubstitutionen an Dimethoxysilanen untersucht wurde, liegt der Fokus dieses Kapitels auf der selektiven Transformation von Aminomethoxysilanen. Hierbei wird besonders die Umwandlung der Si–N-Bindung analysiert, während bestehende Si–C und Si–O-Bindungen unverändert bleiben sollen. In vorangegangenen Studien von JONATHAN BAUER wurde gezeigt, dass Si–N-Bindungen in Kondensationsreaktionen mit einer sehr begrenzten Anzahl an Alkoholen, z.B. Phenolen oder Silanolen, zu den entsprechenden Si–O-Bindungen umgewandelt werden können. Bislang sind diese Möglichkeiten jedoch auf wenige Beispiele begrenzt und unterliegen sehr langen Reaktionszeiten. Zudem sind die zugrunde liegenden mechanistischen Aspekte nicht vollständig geklärt. Allerdings konnte bei chiralen Verbindungen durch die Aufklärung der absoluten Konfiguration am Si-stereogenen Zentrum eine Inversion der Konfiguration nachgewiesen werden, sodass ein S_N2-artiger Mechanismus für die Reaktion angenommen werden kann.[198] Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage für die folgenden Untersuchungen, in denen die gezielte und selektive Transformation der Si–N-Bindung weiter charakterisiert und mechanistisch analysiert wird.



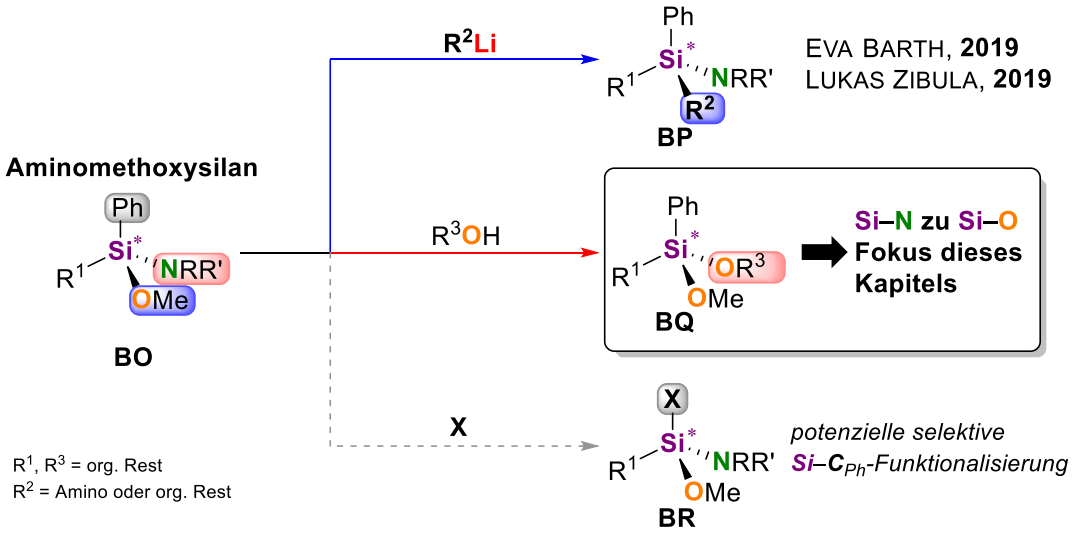
Schema 4.2.1 Allgemeines Reaktionsschema der in Kapitel 4.2.1 zugrundeliegenden Alkoholyse von Aminomethoxysilanen **AX.** Der Fokus der Untersuchungen liegt auf der selektiven Umsetzung der Aminofunktionalität in Abhängigkeit der verwendeten Reaktionsparameter, um unterschiedliche Alkoxyfunktionalitäten am Siliciumzentrum einzuführen.

In Kapitel 4.1 wurde bereits dargelegt und diskutiert, dass Lithiumnucleophile lediglich Methoxygruppen an Silanen substituieren, während vorhandene Si–N- und Si–C-Funktionalitäten von solchen Reagenzien unberührt bleiben.

Jedoch können Si–C-Funktionalitäten, abhängig von ihrer elektronischen Umgebung, selektiv funktionalisiert werden. Beispiele hierfür lieferten SCHMITZ-DUMONT *et al.*,[203] FRITZ [268]sowie STEPHAN KOLLER[223] aus dem eigenen Arbeitskreis, die alle die Spaltung von Si–Ph-Bindungen mithilfe unterschiedlicher Reagenzien induzierten. Während SCHMITZ-DUMONT auf nucleophile Kaliumamide und KOLLER auf Lithiumorganyle zurückgriffen, nutzte FRITZ elementares Iod (I_2) und

Iodwasserstoff für die Si–C-Bindungsspaltung. Elementares Iod könnte gegenüber den am Silicium gebundenen Alkoxy- und Aminogruppen allerdings nicht vollständig inert sein und dadurch einen selektiven Austausch der Phenylgruppe verhindern.

Die Si–Ph-Funktionalisierung nach SCHMITZ-DUMONT und KOLLER, die mithilfe nucleophiler Alkalimetallamide bzw. -alkyle ermöglicht wird, verläuft in Anwesenheit von Methoxygruppen bevorzugt, da diese als bessere Abgangsgruppen substituiert werden. Zusammenfassend ist es somit möglich, unterschiedliche funktionelle Gruppen in Abhängigkeit der verwendeten Reagenzien gezielt zu aktivieren und anschließend auszutauschen.



Schema 4.2.2 Selektive Umsetzung der Si–OMe- (blau), Si–NRR'- (rot) von Aminomethoxysilanen **BO**. Die grau gestrichelte Reaktion zeigt eine potenzielle selektive Si–C_{Ph}-Bindungsspaltung mit einem Reagenz X. Die Reaktivität der Reagenzien bestimmt das Substitutionsverhalten der jeweiligen funktionellen Gruppen am Siliciumzentrum, sodass eine selektive Substitution ermöglicht wird.[111,191]

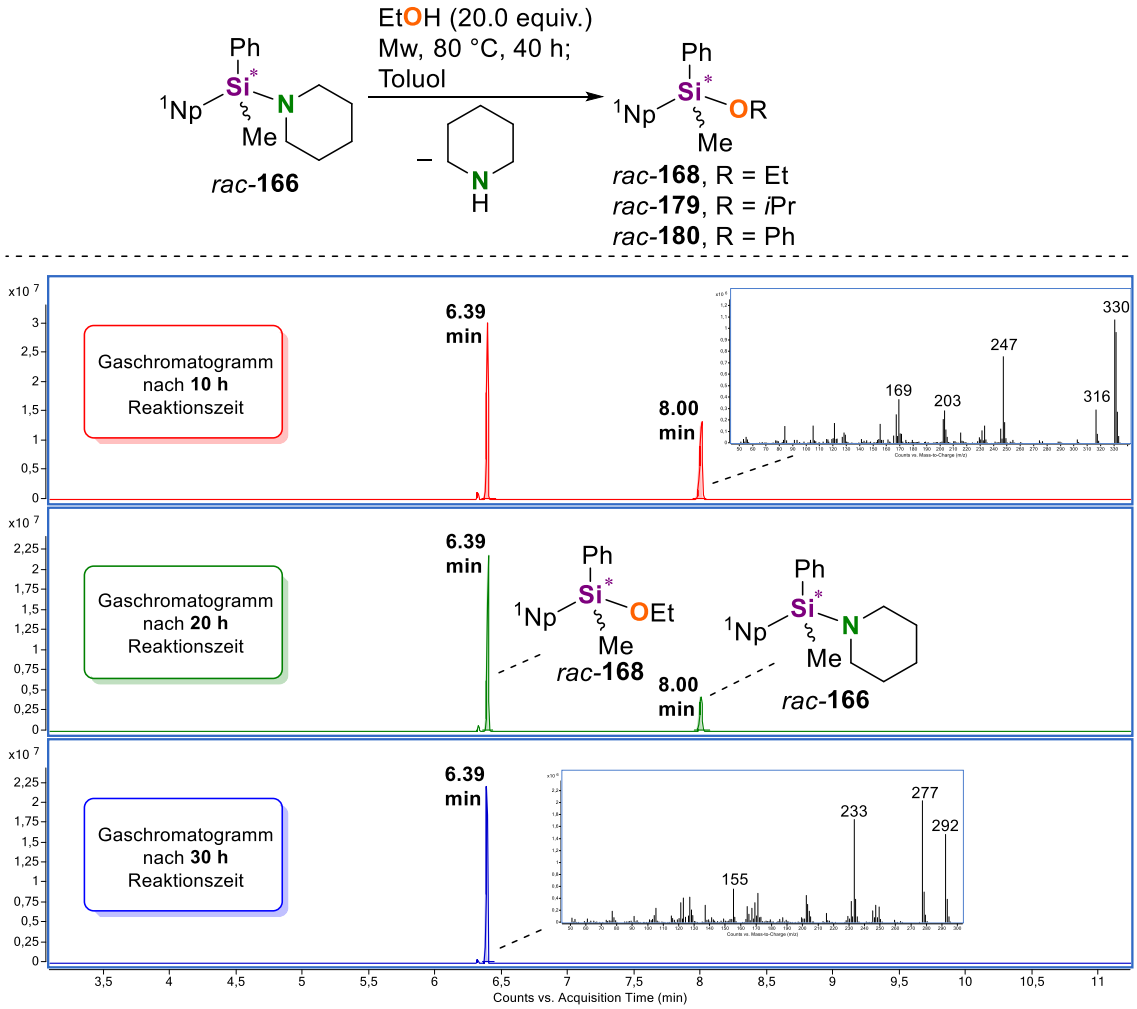
Bei den Untersuchungen der in Schema 4.2.2 hervorgehobenen Alkoholysen von Aminomethoxysilanen sollen besonders die folgenden drei Leitfragen innerhalb des Kapitels aufgegriffen und sukzessiv beantwortet werden:

1. *Sind chemoselektive Transformationen ohne Austausch der Methoxygruppe an mehreren Ausgangsverbindungen möglich?*
2. *Können die langen Reaktionszeiten der bisherigen Synthesemöglichkeiten von ausgewählten Verbindungen verkürzt und kann das Verfahren im Allgemeinen optimiert werden?*
3. *Warum reagieren ausschließlich Si–N-Funktionalitäten bei solchen Alkoholysen, während starke Lithiumnucleophile nur Si–O-Gruppen substituieren?*

Für die Beantwortung der ersten Leitfrage wurden zunächst verschiedene Amino(methoxy)silane durch unterschiedliche Alkoholyse-Reaktionen umgesetzt, um die Chemoselektivität an einer möglichst großen und breiten Auswahl an Substraten und Reagenzien in synthetischen Untersuchungen zu evaluieren.

4.2.1 Alkoholysen an Amino(methoxy)silanen

In Kapitel 4.1.6 wurde bereits erwähnt, dass die Si–N-Bindungsspaltung mit Ethanol und weiteren Alkoholen am racemischen und stereochemisch reinen Methyl(1-naphthyl)-phenylpiperidinosilan *rac*-**166** und **169** langen Reaktionszeiten unterlag. Jedoch konnte hierdurch eine neue Möglichkeit für den Zugang von stereochemisch angereicherten Alkoxysilanen geschaffen werden, der bislang auf saure Alkohole und Silanole beschränkt war.[198] Die bisherigen Synthesen wurden allesamt bei sehr hohen Temperaturen in Toluol unter konventioneller indirekter Erwärmung durchgeführt (z.B. mittels Ölbad). Im Rahmen der eigenen Untersuchungen wurde hingegen auf eine mikrowellenbasierte Reaktionsführung umgestellt. Durch die direkte Anregung der Moleküle konnte die Transformation an Si–N-Bindungen auch für weniger reaktive und weniger saure Alkohole ermöglicht werden. Dies eröffnete nicht nur eine effizientere Reaktionsführung, sondern auch einen chemoselektiven Zugang, in dem keine Nebenreaktionen beobachtet wurden (Schema 4.2.3).



Schema 4.2.3 Oben: Alkoholyse des racemischen Aminosilans *rac*-**166**, die mit weiteren Alkoholen durchgeführt wurde (*rac*-**168**, *rac*-**179**, *rac*-**180**). Unten: Ausschnitte der Chromatogramme inklusive Massenspektrum der nach 10 h (rot), 20 h (grün) und 30 h (blau) untersuchten Reaktionsproben, bei der Ethanol mit *rac*-**166** umgesetzt wurde.

In Analogie zu den Studien der racemischen Ausgangsverbindungen wurde die mikrowellengesteuerte Reaktion auch mit dem stereochemisch reinen Piperidinosilan **166** durchgeführt, bei denen ähnlich hohe Ausbeuten von mindestens 90% beobachtet wurden (s. Kapitel 4.1.6). Da die absolute Konfiguration von **168** bislang immer noch nicht strukturell aufgeklärt werden konnte, wurden die entsprechenden Alkoxysilane in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst (c = 0.12-0.20 mol·L^{-1}) und bei –30 °C zum Kristallisieren gelagert. Nach mehreren Tagen der Lagerung zeigte sich, dass erneut nur die racemischen Verbindungen kristallisierten und keine Kristallbildung der stereochemisch angereicherten Verbindungen zu beobachten war. In Einkristallröntgenstrukturanalysen konnte die Festkörperstruktur des Ethoxysilans *rac*-**168** und Phenoxysilans *rac*-**180** erfolgreich aufgeklärt und untersucht werden (s. Abbildung 4.2.1).

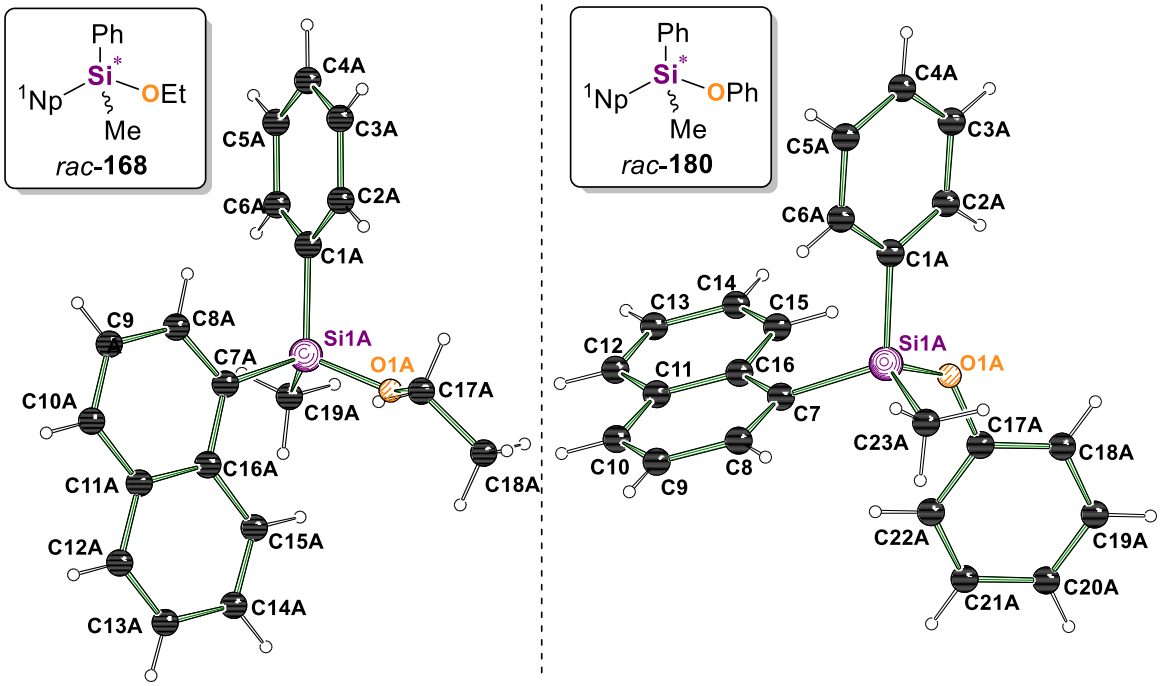


Abbildung 4.2.1 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von *rac*-**168** (links) und *rac*-**180** (rechts) im Kristall. Der einfacheren Übersicht halber wurden bei fehlgeordneten Atomen lediglich jene mit höherer Besetzungszahl dargestellt. Diese sind mit dem Suffix „A“ bezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von *rac*-**168**: Si1A–O1A 1.6399(19), Si1A–C1A 1.874(3), Si1A–C7A 1.888(3), Si1A–C19A 1.874(3), O1A–C17A 1.426(3); C1A–Si1A–C7 107.97(12), C7A–Si1A–O1A 105.43(11), C1A–Si1A–O1A 111.16(11), C17A–O1A–Si17A 126.63(18). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von *rac*-**180**: Si1A–O1A 1.6654(5), Si1A–C1A 1.8620(6), Si1A–C7 1.8754(5), Si1A–C23A 1.881(2), O1A–C17A 1.3624(6); C1A–Si1A–C7 111.88(8), C7–Si1A–O1A 112.51(2), C1A–Si1A–O1A 102.62(3), C17A –O1A–Si17A 129.45(4).

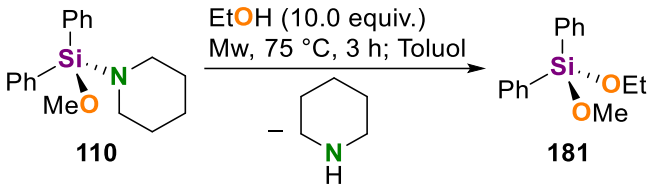
Wie bereits bei den vorangegangenen Strukturuntersuchungen von tetravalenten Silanen in Kapitel 4.1.1 weist das Siliciumzentrum erneut eine leicht verzerrte tetraedrische Struktur auf. Dies ist auf die unterschiedlich großen Substituenten zurückzuführen, sodass sich die beobachteten Winkel im Bereich von etwa 102° bis 113° bewegen. Für *rac*-**180** mit der sterisch anspruchsvolleren Phenoxygruppe tritt, wie bereits angenommen, eine größere Verzerrung der tetraedrischen Form auf. Si–C-Bindungslängen entsprechen mit einer Länge von Si–C = 1.87-1.89 Å den Werten, die bereits bei den molekularen Strukturen in der vorherigen Strukturdiskussion nachgewiesen werden konnten. Auch strukturell verwandte Verbindungen in der Literatur weisen ähnliche Bindungslängen sowie eine leichte Verzerrung der tetraedrischen Winkel am Siliciumzentrum auf.[191,198,232] Beim Vergleich der Si–O-Bindungen fällt hingegen auf, dass die Bindung für *rac*-**168** mit Si1A–O1A = 1.6399(19) Å signifikant kürzer ist als bei *rac*-**180** mit Si1A–O1A = 1.6654(5) Å. Die zuvor strukturell bestimmten Bindungslängen Si–O = 1.63-1.65 Å lagen in einem ähnlichen Bereich, wobei Unterschiede auf verschiedene Substituenten am Siliciumzentrum zurückzuführen waren. Da in diesem Fall alle organischen Substituenten identisch sind, muss der beobachtete Effekt aus den unterschiedlichen Alkoxyfunktionalitäten herzuleiten sein. Eine mögliche Erklärung für die kürzere Si–O-Bindung in *rac*-**180** liegt in der unterschiedlichen elektronischen Umgebung des

Sauerstoffatoms. Während der elektronenreiche Phenylring der Phenoxygruppe durch seinen positiven mesomeren Effekt (+M-Effekt) Elektronendichte aus der Bindung zieht, übt die Ethylgruppe einen positiven induktiven Effekt aus und schiebt Elektronendichte in Richtung des Sauerstoffs. Dies führt zu einer höheren Elektronendichte in der Si–O-Bindung von *rac*-**168**, woraus eine Verkürzung der Bindungslänge resultiert. Hieraus begründet sich gleichzeitig die beobachtete verlängerte Si–O-Bindung von *rac*-**180**.

Tabelle 4.1.13 Kristallographische Daten der Verbindungen *rac*-**168** und *rac*-**180**.

Verbindung	*rac*-**168**	*rac*-**180**
Empirische Formel	$C_{19}H_{20}OSi$	$C_{27}H_{34}OSi$
Formelmasse [g·mol^{-1}]	292.44	340.48
Temperatur [K]	100	100
Wellenlänge λ [Å]	λ = 1.54178 (CuK$_\alpha$)	λ = 0.71083 (MoK$_\alpha$)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$
a [Å]	14.2206(7)	16.1123(11)
b [Å]	8.2982(4)	12.0369(8)
c [Å]	28.3778(15)	19.0094(13)
α [°]	90	90
β [°]	103.9334(12)	96.299(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å^3]	3250.2(3)	3664.5(4)
Z	8	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm^{-3}]	1.195	1.234
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.230	0.135
F(000)	1248.0	1440.0
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.286 × 0.235 × 0.085	0.569 × 0.473 × 0.412
Messbereich 2θ [°]	6.418 – 149.96	5.088 – 86.284
Indexbereiche	–16 ≤ h ≤ 17, –10 ≤ k ≤ 10, –35 ≤ l ≤ 35	–30 ≤ h ≤ 30, –23 ≤ k ≤ 23, –36 ≤ l ≤ 36
Gemessene Reflexe	61239	124663
Unabhängige Reflexe	6662 [R_{int} = 0.0389, R_{sigma} = 0.0190]	13637 [R_{int} = 0.0480, R_{sigma} = 0.0144]
Strukturverfeinerung	*Full-matrix least-squares on F^2*	
Daten / Restraints / Parameter	6662/0/586	13637/0/364
Goodness-of-fit (GooF) an F^2	1.165	1.079
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0618, wR_2 = 0.1421	R_1 = 0.0362 wR_2 = 0.1131
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0623, wR_2 = 0.1423	R_1 = 0.0400 wR_2 = 0.1159
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.68/–0.43	0.62/–0.28

Nachdem die Einführung von Alkoxyfunktionalitäten an Aminosilanen getestet worden war, wurde die Synthesestrategie in einem nächsten Schritt auf Aminomethoxysilane transferiert. Das Ziel hierbei war die selektive Si–N-Bindungsspaltung unter Beibehaltung aller anderen Si–C- und Si–O-Bindungen an der entsprechenden Ausgangsverbindung. Die Reaktionsbedingungen wurden zunächst analog gehalten, wobei die Reaktionszeit auf drei Stunden verkürzt wurde und die Reaktionslösung in Abhängigkeit der Reaktionszeit kontinuierlich mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht wurde. Als Testsubstrat wurde das in Kapitel 4.1.1 skizzierte Methoxydiphenylpiperidinosilan (**110**) verwendet und mithilfe von Ethanol in Toluol umgesetzt (s. Schema 4.2.4).



Schema 4.2.4 Darstellung des Ethoxymethoxydiphenylsilans (**181**) mittels Ethanolyse aus Methoxydiphenylpiperidinosilan (**110**) in Toluol.

Bereits nach einer Reaktionszeit von drei Stunden war ein vollständiger Umsatz des Aminomethoxysilans zum gewünschten Produkt in der GC/EI-MS-Analyse zu verzeichnen. Anschließende NMR-spektroskopische Untersuchungen nach dem Entfernen aller flüchtigen Substanzen bestätigten, dass lediglich das Ethoxymethoxysilan **181** bei der Reaktion gebildet wurde und es zu keiner anderen Bindungsspaltung am Silan kam. Die Reaktion wurde in *n*-Heptan wiederholt und zeigte eine analoge selektive Produktbildung nach ca. vier Stunden in der Labormikrowelle. Um die Reaktionszeit weiter zu optimieren und zu verkürzen, wurde die Reaktion in reinem Ethanol wiederholt. Das Reagenz als Lösungsmittel (50.0 Äquivalente) zu nutzen hatte den Vorteil, eine schnellere und direkte Anregung der Moleküle in Lösung zu initiieren. Die Reaktionszeit konnte so auf eine Stunde reduziert werden. Im Vergleich zum unpolaren *n*-Heptan (μ = 0.0 D)[269] und Toluol (μ = 0.36 D)[269] weist Ethanol (μ = 1.69 D)[269] ein hohes Dipolmoment auf, sodass die Moleküle mithilfe von Mirowellenstrahlung besser direkt angeregt werden können. Die Reaktionszeit für die vollständige und selektive Umsetzung des Aminomethoxysilans zum Ethoxymethoxysilan verkürzte sich durch diese Maßnahme auf eine Stunde. Nach Entfernen aller flüchtigen Substanzen im Feinvakuum (0.1 mbar) wies das Produkt bereits keine Verunreinigungen mehr auf, sodass keine weiteren Aufreinigungsschritte durchgeführt wurden. Das Produkt wurde isoliert und vollständig charakterisiert (s. Abbildung 4.2.2).

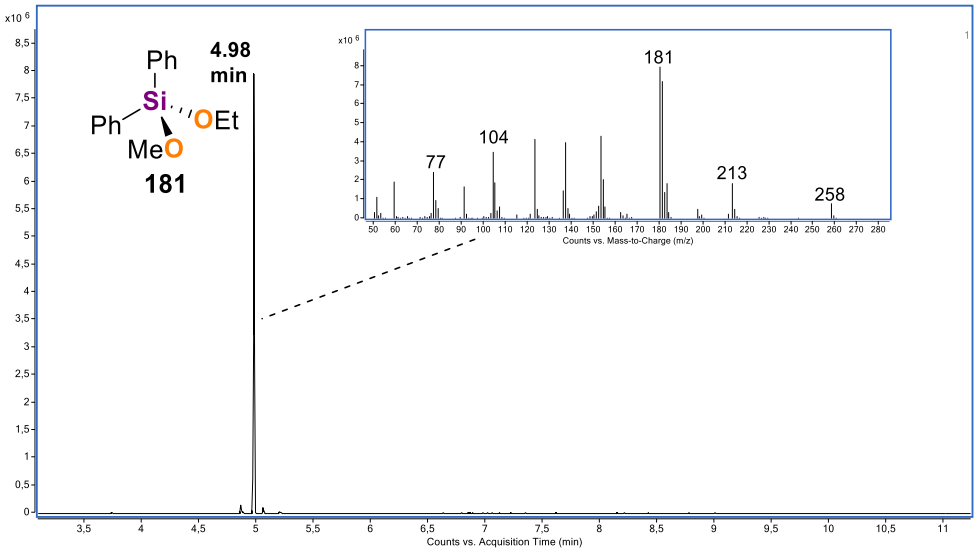
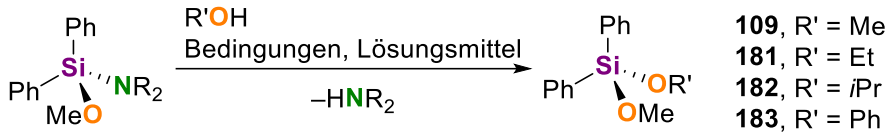


Abbildung 4.2.2 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des synthetisierten Ethoxymethoxysilans **181**. Nachdem alle flüchtigen Substanzen im Feinvakuum entfernt wurden, wurde das Produkt **181** in Diethylether gelöst und mittels GC/EI-MS untersucht.

Das anfallende Piperidin **108** wurde zusammen mit dem überschüssig eingesetzten Ethanol im Feinvakuum entfernt, wobei kein Eduktrückstand detektiert wurde. Somit erfolgt die Produktbildung nicht nur in einer selektiven vollständigen Umsetzung, sondern ist aufgrund des nicht zusätzlich notwendigen Lösungsmittels und ausbleibender destillativer Reinigung darüber hinaus äußerst nachhaltig.

Im Folgenden wurden die Aminomethoxysilane sowie die reagierenden Alkohole variiert, um das Verfahren auf strukturell verwandte Verbindungen auszuweiten und ferner zu überprüfen, welche Rolle die abgehende Aminofunktionalität und auch der Alkohol für die Reaktion spielt. Dabei wurden nicht nur Substrate bzw. Reaktanden ausgetauscht, sondern ebenfalls der jeweilige Einfluss des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und der Reaktionsführung untersucht (s. Tabelle 4.2.1).

Tabelle 4.2.1: Übersicht der Alkoholysen an Aminomethoxysilanen, bei denen die Art des Alkohols, das Lösungsmittel und die Reaktionsparameter variiert wurden. Die einzelnen Einträge stellen die entsprechenden durchführten Syntheseansätze dar. Sofern Verbindungen vollständig charakterisiert wurden, wurde die jeweilige Ausbeute angegeben. Anderenfalls wurde der Umsatz bzw. die Selektivität mittels GC/EI-MS ermittelt.



109, R' = Me
181, R' = Et
182, R' = *i*Pr
183, R' = Ph

Eintrag	Edukt mit Aminofunktionalität NR_2	Alkohol R'OH	Lösungs-mittel	Reaktions-parameter	Ausbeute Umsatz/ Selektivität
1*	Piperidino (**110**)	EtOH (50.0 equiv.)	-	Mikrowelle, 75 °C, 1 h	Ausbeute 95%
2	Piperidino (**110**)	*i*PrOH (50.0 equiv.)	-	Mikrowelle, 80 °C, 1 h	Umsatz/Selektivität ≥ 99%
3***	Piperidino (**110**)	PhOH (10.0 equiv.)	-	Mikrowelle, 75 °C, 1 h	Umsatz/Selektivität ≥ 99%
4***	Morpholino (**111**)	PhOH (10.0 equiv.)	-	Mikrowelle, 100 °C, 10 min	Umsatz/Selektivität ≥ 99%
5*/***	Morpholino (**111**)	PhOH (1.00 equiv.)	*n*-Heptan	Mikrowelle, 75 °C, 1 h	Ausbeute 83%
6	*iso*-Propylamino (**117**)	*i*PrOH (50.0 equiv.)	-	Mikrowelle, 80 °C, 30 min	Umsatz/Selektivität ≥ 99%
7*/**	*iso*-Propylamino (**117**)	MeOH (10.0 equiv.)	-	Mikrowelle, 60 °C, 30 min	Ausbeute 90%
8	*iso*-Propylamino (**117**)	MeOH (10.0 equiv.)	THF	Mikrowelle, 70 °C, 1 h	Umsatz/Selektivität ≥ 99%
9*	*iso*-Propylamino (**117**)	MeOH (10.0 equiv.)	THF	*in situ* FTIR Rt, 5 h	Ausbeute 67%
10	*iso*-Propylamino (**117**)	MeOH (2.00 equiv.)	THF	*in situ* FTIR Rt, 18 h	Umsatz/Selektivität ≥ 99%

* Bei den gekennzeichneten Reaktionen wurden die entstanden Alkoxymethoxysilane isoliert sowie vollständig charakterisiert. Bei allen übrigen Einträgen wurden der Umsatz und die Selektivität mithilfe von GC/EI-MS-Analytik untersucht. ** Die Reaktion wurde zusätzlich mit Methoxymethylphenyl-*iso*-propylaminosilan (**117**) durchgeführt und lieferte unter analogen Reaktionsbedingungen gleiche Selektivitätsergebnisse. *** Aufgrund von Phenol-Resten wurde eine anschließende destillative Aufreinigung der Phenoxymethoxysilans **183** vorgenommen.

Wie der Tabelle entnommen werden kann, fanden alle Reaktionen selektiv und unter vollständigem Umsatz der Aminomethoxysilane statt. Lediglich die Reaktionszeiten unterschieden sich je nach Art und Äquivalenten an verwendetem Alkohol, wobei sich diese Zeiten auch signifikant durch die entsprechende Reaktionstemperatur veränderten. Ein Vergleich zwischen den Einträgen 7-10 zeigt,

dass eine Methanolyse am Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilan (**117**) in der Labormikrowelle innerhalb von 30 Minuten quantitativ ablief, während eine vollständige Umsetzung bei Raumtemperatur fünf Stunden dauerte. Wurde die Konzentration von zehn auf zwei Äquivalente herabgesetzt, war eine Reaktionsdauer von ca. 18 Stunden notwendig. Für eine möglichst präzise Bestimmung dieser Reaktionszeiten wurde erneut auf *in situ* FTIR-spektroskopische Untersuchungen zurückgegriffen. Da die betrachteten Alkoholysen deutlich langsamer als die zuvor skizzierten Lithiumamidsubstitutionen abliefen, wurden keine Korrekturfaktoren für den zeitlichen Verlauf der Absorptionskurven je nach Wellenzahl $\tilde{\nu}$ vorgenommen. Die normalisierten, in Abhängigkeit der Reaktionszeit bestimmten Absorptionsintensitäten des Edukts ($\tilde{\nu}_{Ed}$ = 1205 cm^{-1}) und Produkts ($\tilde{\nu}_{Pr}$ = 1308 cm^{-1}) wurden hierfür erneut über den gleichen Bereich mit den gleichen Basislinienkorrekturen integriert. Nachdem die beiden Banden über einen längeren Zeitraum ein Plateau erreicht hatten, wurde der Umsatz und die Selektivität durch eine GC/EI-MS- und NMR-spektroskopische Analyse nachgewiesen (s. Abbildung 4.2.3).

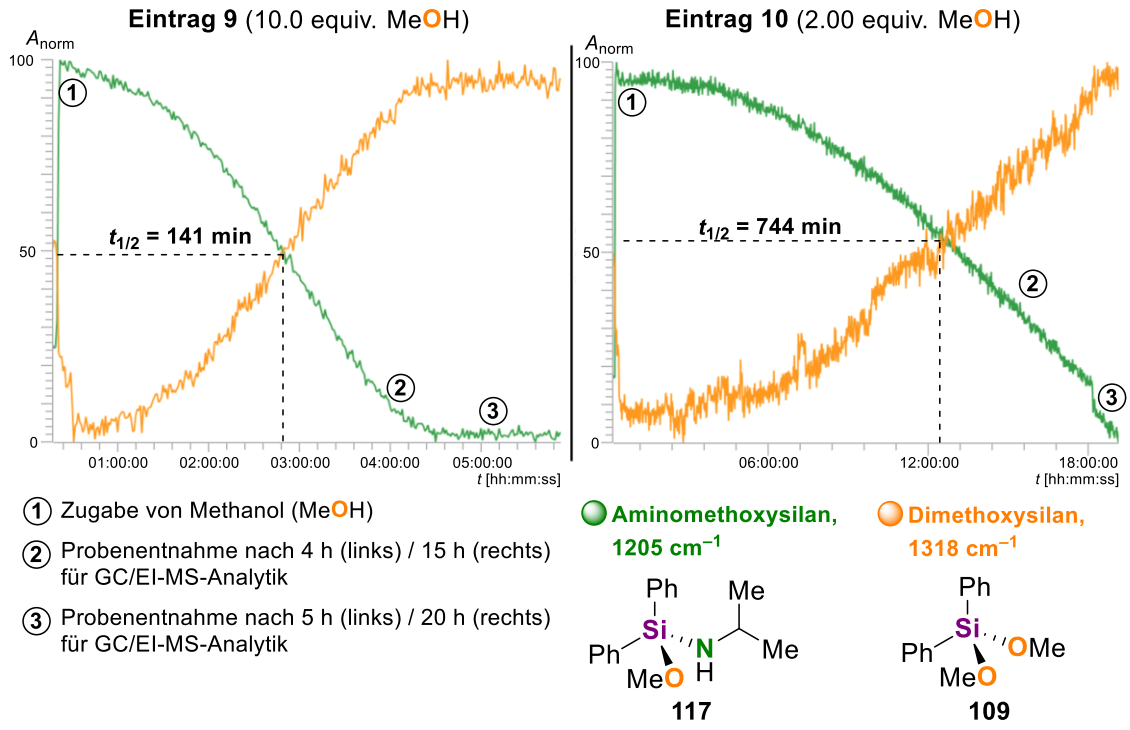


Abbildung 4.2.3 Ausschnitt der Spektren der integrierten normalisierten Absorptionsintensität A_{norm} der Edukt- und Produkt-Silan-Bande, die farbig (grün und orange) in Abhängigkeit der Zeit *t* visualisiert wurden. Der gemeinsame Schnittpunkt der zeitlichen Verläufe entspricht ungefähr der chemischen Halbwertszeit $t_{1/2}$, die grafisch hervorgehoben wurde. Der spektroskopischen Untersuchung liegt die Methanolyse des Aminomethoxysilans **117** zugrunde.

Die beiden charakteristischen Banden, die für die Identifizierung des Edukts und Produkts herangezogen wurden, wurden auch in den jeweiligen Referenzspektren beobachtet, bei denen das Substrat in reinem THF gelöst und *in situ* FTIR-spektroskopisch untersucht wurde. Die beiden Banden können am wahrscheinlichsten auf folgende Molekülschwingungen zurückgeführt werden:

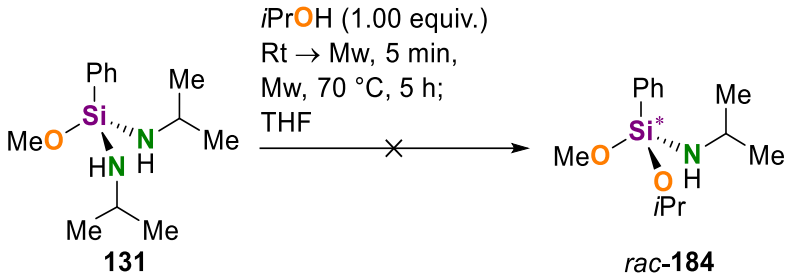
- 1205 cm^{-1}, **117**: ν_{SiOC} = Si–O–C-Streckschwingung der Methoxygruppe am Siliciumzentrum
- 1318 cm^{-1}, **109**: δ_{CH3} = CH_3-Deformationsschwingung der Methoxymethyl-Gruppe (OCH_3).

Zur Überprüfung der Reaktionsvollständigkeit wurde ergänzend zu den *in situ* gemessenen IR-Spektren eine Analyse der Reaktionslösung mittels GC/EI-MS durchgeführt. Im Einklang mit dem in den IR-Spektren noch nachweisbaren Eduktsignal nach vier bzw. 15 Stunden (s. Abbildung 4.2.3) wurde auch im Chromatogramm ein Rückstand des Edukts festgestellt. Erst nach fünf bzw. 20 Stunden Reaktionszeit wurde im Chromatogramm eine vollständige und chemoselektive Umsetzung detektiert. Aus der Abbildung geht ebenfalls hervor, dass die Konzentration des Methanols die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkoholysen maßgeblich beeinflusst. Eine Reaktion erster Ordnung für solche Alkoholysen kann mithilfe dieses Initialexperiments widerlegt werden. Für eine präzise Bestimmung der Reaktionsordnung sind in Analogie der in Kapitel 4.1.5 durchführten Messreihen mehrere Experimente mit gleichen Reaktionsparametern und variierenden Reaktandenkonzentrationen durchzuführen, um die Teil- und Gesamtreaktions-ordnung *n* zu quantifizieren. Sofern ein S_N2-artiger Mechanismus bei den Alkoholysen zugrunde liegt, wie auch in der Literatur und in eigenen Vorarbeiten angenommen wird,[198,199] ist eine Gesamtreaktionsordnung von $n = 2$ anzunehmen.

Ein weiterer wichtiger Trend, der aus Tabelle 4.2.1 hervorgeht, ist die erneut auftretende kürzere Reaktionszeit der primären (Si–NHR) gegenüber den sekundären Aminomethoxysilanen (Si–NR_2). Während die Substitution mit Piperidinofunktionalität in Eintrag 2 eine Stunde für die vollständige Produktbildung andauerte, wurde in Eintrag 6 eine vollständige Umsetzung nach 30 Minuten bei analogen Reaktionsparametern beobachtet. Die um 50 % verkürzte Reaktionszeit liefert einen ersten wichtigen Hinweis auf die erhöhte Reaktivität NH-funktionalisierter Aminosilane. Dies könnte sowohl auf sterische als auch auf elektronische Faktoren zurückzuführen sein, lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht abschließend klären.

Nachdem gezeigt wurde, dass eine selektive Si–N-Bindungsspaltung in Alkoholysen für Aminomethoxysilane mit unterschiedlichen Organo- und Aminofunktionalitäten ermöglicht werden kann, wurden die in Kapitel 4.1.1 synthetisierten Di- und Triaminosilane (**131** und **133**) für genau diese Alkoholysen als Ausgangsverbindungen genutzt. Ziel war hierbei, geeignete Reaktionsbedingungen für eine Mono- bzw. Disubstitution der Si–N-Bindungen zu evaluieren und

die zuvor generierten Erkenntnisse auf weitere Moleküle zu transferieren. Zunächst wurde die Monosubstitution mittels *iso*-Propanol an Methoxyphenyldi-*iso*-propylaminosilans (**131**) untersucht (s. Schema 4.2.5).

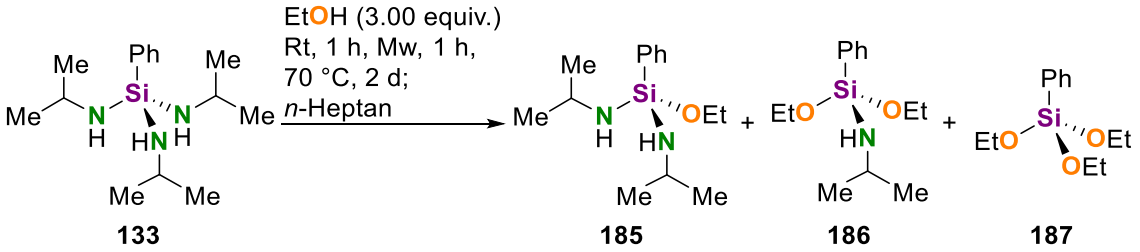


Schema 4.2.5 Versuchte Alkoholyse von Methoxyphenyldi-*iso*-propylaminosilan (**131**) mithilfe von *iso*-Propanol in der Labormikrowelle. Trotz variierender Reaktionsdauer und unterschiedlicher Äquivalentmengen an Alkohol wurde in allen Fällen keine Produktbildung beobachtet.

Hierbei stellte sich allerdings heraus, dass es nach einer Reaktionszeit von einer Stunde zu keiner Produktbildung kam. Auch ein weiteres fünfstündiges Erhitzen bei 70 °C in der Labormikrowelle führte nicht zum gewünschten Produkt *rac*-**184**. Untersuchungen mittels GC/EI-MS und NMR-Spektroskopie bestätigten unabhängig voneinander, dass keine Umsetzung des Diaminosilans (**131**) erfolgte. Ebenfalls konnte durch eine Erhöhung der Äquivalente an *iso*-Propanol kein Nachweis des Produkts erzielt werden. Die entsprechenden Proben der Reaktionslösungen zeigten in der GC/EI-MS-Analyse, dass lediglich das Signal des Edukts mit gleichbleibender Retentionszeit und identischem Fragmentierungsmuster zu beobachten war.

Ein möglicher Grund für diese nicht zu realisierende Funktionalisierung könnte in der signifikant höheren Barriere liegen. Mithilfe der Festkörperstruktur des korrespondierenden Silanamid-THF-Komplexes **132** (s. in Schema 4.1.10 in Kapitel 4.1.1.4) kann darauf geschlossen werden, dass sich in THF mehrere stabile Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N–H···O_{THF} ausbilden könnten. Dies wurde für die entsprechende lithiierte Struktur **132** in Kapitel 4.1.1.4 diskutiert. Das hier verwendete Diaminosilan **131** weist gleich zwei NH-Funktionalitäten auf, die als Wasserstoffbrückendonor gleich zwei potentielle Wechselwirkungen mit dem Alkohol bzw. mit THF eingehen könnten. *iso*-Propanol könnte zugleich auch als das Wasserstoffbrückendonor fungieren, sodass das Edukt zusätzlich energetisch stabilisiert wird und es somit nicht zur gewünschten Substitution kommen könnte.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde ein weiteres, orientierendes Experiment zur Monosubstitution an Phenyltri-*iso*-propylaminosilan (**133**) durchgeführt, bei dem anstelle von *iso*-Propanol zunächst das sterisch weniger anspruchsvolle Ethanol verwendet wurde. Dieses Versuchsvorgehen diente einer ersten Abschätzung der Reaktivität des Triaminosilans **133**. Die Reaktionslösung wurde zunächst für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend eine weitere Stunde bei 70 °C erhitzt und letztlich weitere zwei Tage auf gleicher Temperatur gehalten. Parallel hierzu erfolgten regelmäßige Probenentnahmen der Reaktionslösung, um den Umsatz sowie die Selektivität GC/EI-MS-analytisch zu untersuchen (s. Schema 4.2.6).



Schema 4.2.6 Alkoholyse von Phenyltri-*iso*-propylaminosilan (**133**) mithilfe von Ethanol bei Raumtemperatur, anschließend in der Labormikrowelle bei 70 °C. Nach zweitägigem Erhitzen bei 70 °C wurde eine unselektive Mischung des mono-, di- und trifunktionalisierten Ethoxysilans mittels GC/EI-MS-Analytik nachgewiesen.

Nach einstündigem kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur wurde GC/EI-MS-analytisch die Bildung von mehreren Verbindungen mit größerer Retentionszeit im Chromatogramm beobachtet, die mithilfe der Massenspektren keinen Verbindungen eindeutig zugeordnet werden konnten. Zusätzliche NMR-spektroskopische Studien ergaben, dass neben dem Edukt lediglich weitere Signale im aromatischen Bereich sowie zusätzliche Signale im ^{29}Si-NMR-Spektrum entstanden waren. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich um unterschiedliche Siloxan- bzw. Silazan-Verbindungen handelt, die durch intermolekulare Kondensation entstehen.

Da bei Raumtemperatur keine Produktbildung beobachtet werden konnte, wurde die Reaktionslösung auf 70 °C erhitzt und anschließend erneut mittels GC/EI-MS analysiert. Im Vergleich zur zuvor durchgeführten Analyse bei Raumtemperatur zeigte das Chromatogramm keine signifikanten Unterschiede, sodass die Reaktion über einen Zeitraum von 24 Stunden bei konstanter Temperatur fortgesetzt wurde. Nach dieser verlängerten Reaktionszeit wies das Chromatogramm eine Vielzahl neuer Signale auf, von denen drei eindeutig den entsprechenden Ethoxysilanen **185**, **186** und **187** zugeordnet werden konnten. Eine selektive Produktbildung konnte, wie bereits aufgrund der langen Reaktionsdauer und hohen Reaktionstemperatur vermutet, unter den gegebenen Bedingungen nicht erreicht werden.

Nach weiteren 24 Stunden bei 70 °C zeigten sich zusätzliche Signale im Chromatogramm. Dabei wurde beobachtet, dass sowohl das mono- als auch das disubstituierte Ethoxysilan vollständig zum Triethoxysilan **187** umgesetzt wurde. In der GC/EI-MS-Analyse war kein Edukt mehr nachweisbar. Aufgrund der Vielzahl weiterer Signale, die keiner eindeutigen Struktur zugeordnet werden konnten, war eine Bestätigung der Beobachtungen mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich (s. Abbildung 4.2.4).

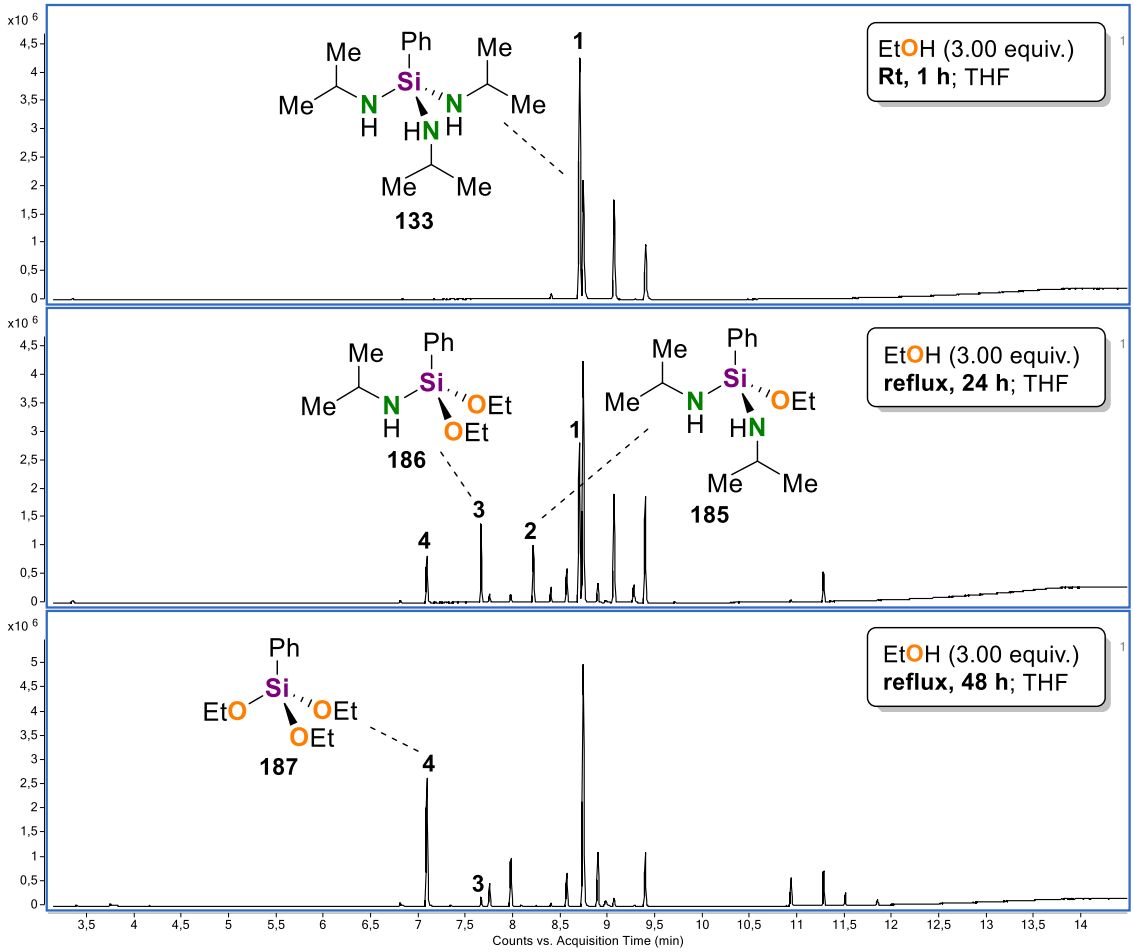
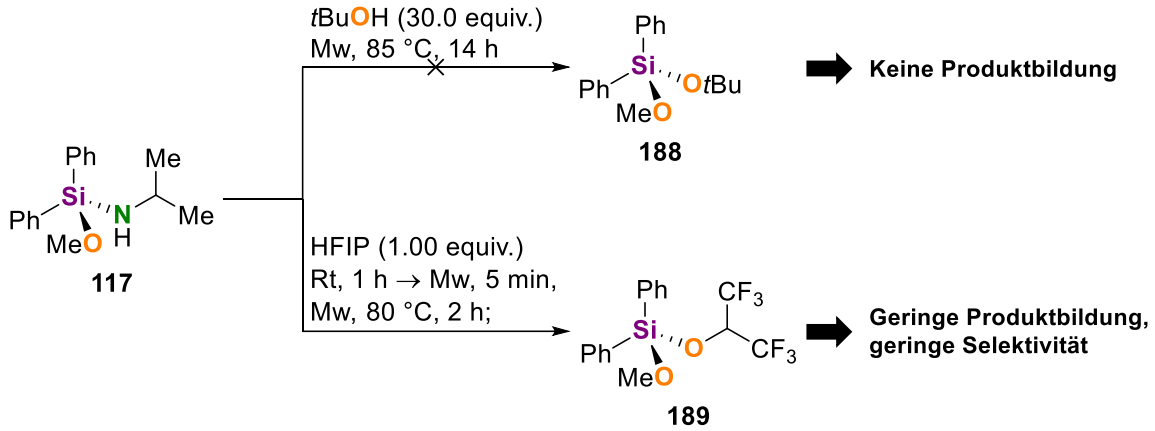


Abbildung 4.2.4 Ausschnitte der Gaschromatogramme nach einstündigem Rühren unter Rt (oben), 24-stündigem Heizen bei 70 °C (Mitte) und weiteren 24 h Heizen bei 70 °C (unten). Die Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit THF verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht. Neben den zugeordneten Signalen des Edukts **133** (1) und der Ethoxysilane **185** (2), **186** (3), **187** (4) wurden keine weiteren Verbindungen strukturell aufgeklärt.

Neben dem Diaminomethoxysilan **185** war auch bei diesem Triaminosilan **133** keine selektive Funktionalisierung einer Si–N-Bindung möglich. Die Aktivierungsenergie E_A solcher Alkoholysereaktionen scheint mit mehreren am Siliciumzentrum gebundenen Aminofunktionalitäten energetisch höher zu liegen, was auf stabilisierende Wechselwirkungen in etherischen Lösungsmitteln (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) oder auf energetisch instabilere Übergangszustände zurückgeführt werden könnte.

Zudem könnte das wasserziehende Triaminosilan **133** im Rahmen der Reaktion zunächst hydrolysiert und anschließend kondensiert sein, was wiederum die Bildung unterschiedlicher Siloxane erklärt. Mithilfe einer geeigneten inerten Versuchsapparatur könnte das Experiment in einer Labormikrowelle wiederholt werden und hinsichtlich der Bildung der nicht zuweisbaren Nebenprodukte analysiert werden.

Bei den beiden skizzierten Alkoholysen an **131** und **133** handelte es sich nicht um die einzigen Reaktionen, bei denen keine selektive Produktbildung beobachtet wurde. Während bei der Verwendung des bereits skizzierten Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilan (**117**, s. Tabelle 4.2.1) bei der Umsetzung mit Ethanol, *iso*-Propanol und Phenol eine selektive Si–N-Bindungsspaltung beobachtet wurde, blieb eine vollständige sowie auch selektive Produktbildung mit *tert*-Butanol sowie Hexafluor-*iso*-Propanol (kurz: HFIP) aus (s. Schema 4.2.7).



Schema 4.2.7 Versuchte Darstellung der Alkoxymethoxysilane **188** und **189** ausgehend von Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilan (**117**) mittels *tert*-Butanol (oben) und HFIP (unten).

Das *tert*-Butoxymethoxysilan konnte trotz langer Reaktionsdauer von 14 Stunden in einer Labormikrowelle nicht nachgewiesen werden. Sowohl GC/EI-MS-analytisch als auch NMR-spektroskopisch wurde lediglich das Edukt nachgewiesen. Bei der Umsetzung mit HFIP, was in vielen organischen Synthesen als Lösungsmittel eingesetzt wird,[270] kam es hingegen zur vollständigen Umsetzung des Aminomethoxysilans **117** , bei der das gewünschte Produkt nur in sehr geringen Mengen gebildet wurde. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurde das Dimethoxydiphenysilan (**109**) als größtes Signal im Chromatogramm nachgewiesen, wobei gleichzeitig das Signal des Edukts nicht mehr vorhanden war (s. Abbildung 4.2.5.)

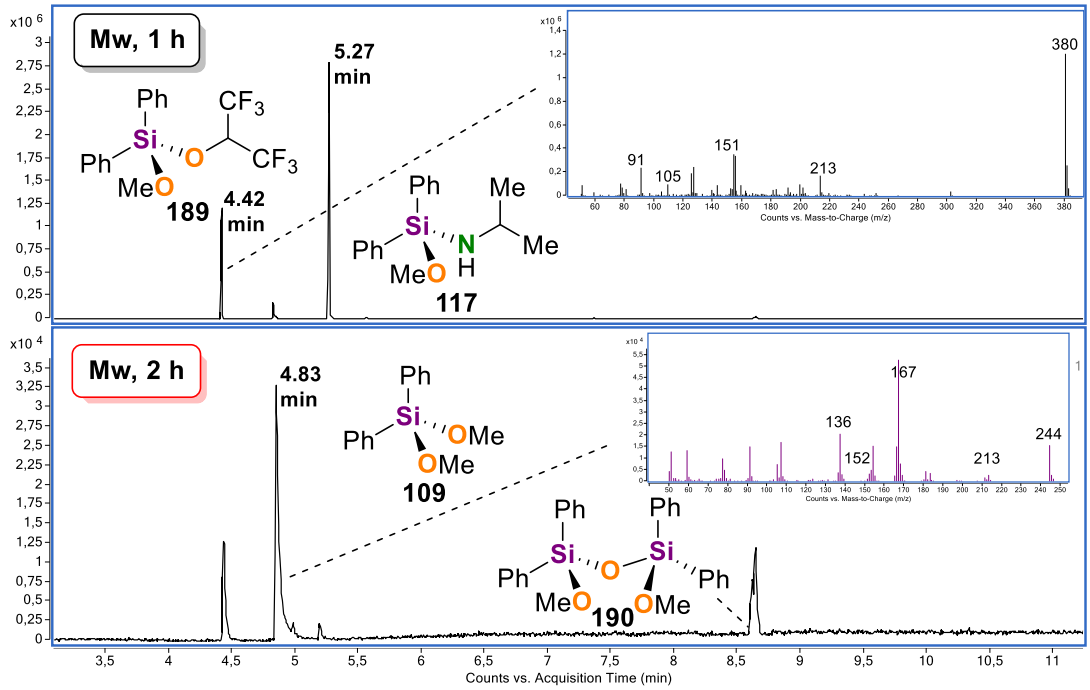


Abbildung 4.2.5 Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektren nach einstündigem Erhitzen bei 70 °C in der Labormikrowelle (oben) und einer weiteren Stunde unter analogen Reaktionsbedingungen (unten). Die Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit Ether verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Auffällig beim Vergleich der beiden Chromatogramme in Abbildung 4.2.5 ist die Abnahme des Signals des gewünschten HFIP-substituierten Produktsilans, während gleichzeitig ein Signal des Dimethoxysilans **109** nach zwei Stunden neu auftritt und gleichzeitig das Siloxan **190** im Chromatogramm detektiert wird. Dies könnte auf das stark wasserziehende HIFP zurückzuführen sein, was eine Hydrolyse des Aminomethoxysilans **117** zur Folge hat. Eine Zersetzung von **189** könnte gleichzeitig zu einer Freisetzung von Methanol führen, was eine Umsetzung von **117** zu **109** im Zuge einer Methanolyse erklären könnte. Unabhängig hiervon zeigt das obere Chromatogramm in Abbildung 4.2.5, dass die Alkoholyse mit HFIP zwar zunächst selektiv verläuft, aber im Vergleich zu vorangehenden Alkoholysen einen geringen Umsatz aufweist.

HFIP, dessen Acidität bzw. pK_S-Wert mit 9,3 vergleichbar mit dem von Phenol ist,[270] besitzt eine ähnliche Molekülgröße wie *iso*-Propanol. Daher scheinen weder die Acidität/Basizität noch die sterischen Eigenschaften einen entscheidenden Einfluss auf die ausbleibende Substitution zu haben, sodass die Ursache auf elektronische Unterschiede bzw. Löslichkeitseffekte zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz dazu lässt sich die nicht erfolgreiche Umsetzung mit *tert*-Butanol am ehesten durch die starke sterische Hinderung erklären, die einen nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms auf das Siliciumzentrum im Übergangszustand verhindert.

Diese beiden Beispiele verdeutlichen, dass sowohl elektronische als auch räumliche Faktoren eine entscheidende Rolle für die Reaktivität und die Vorhersagbarkeit von Bindungsumorganisation am Siliciumzentrum spielen.

Um nucleophile Angriffe im Rahmen verschiedener Substitutionsmechanismen besser nachvollziehen zu können, werden im folgenden Kapitel Elektronendichteanalysen von den in Kapitel 4.1.1 kristallisierten Aminomethoxysilanen durchgeführt. Diese konnten hochaufgelöst vermessen werden, sodass eine nachträgliche Verfeinerung der Restelektronendichte in den jeweiligen Si–X-Bindungen möglich ist. Ziel ist es, aus der elektronischen Struktur der Bindungen Rückschlüsse auf das Reaktivitätsverhalten zu ziehen, um auf diesem Weg ein tieferes Verständnis der beobachteten Reaktionen zu erlangen und die in diesem Kapitel erhaltenden Beobachtungen nachvollziehen zu können.

4.2.2 Theoretische und experimentelle Elektronendichtestudien Si–N,O,C-funktionalisierter Silane

Um das im vorherigen Kapitel beobachtete Substitutionsverhalten ausgewählter Alkohole an Aminomethoxysilanen besser zu verstehen, steht in diesem Abschnitt die elektronische Bindungssituation der Si–C-, Si–N- sowie Si–O-Bindungen im Fokus. Anhand der drei bereits eingeführten, hochaufgelösten Festkörperstrukturen (s. Kapitel 4.1.1) soll durch eine anschließende Verfeinerung der Bindungselektronendichte mithilfe des Multipol-Modells[271] (kurz: MM) eine detaillierte Aussage über Reaktivität und elektronische Bindungssituation dieser unterschiedlichen funktionellen Gruppen am Siliciumzentrum ermöglicht werden.

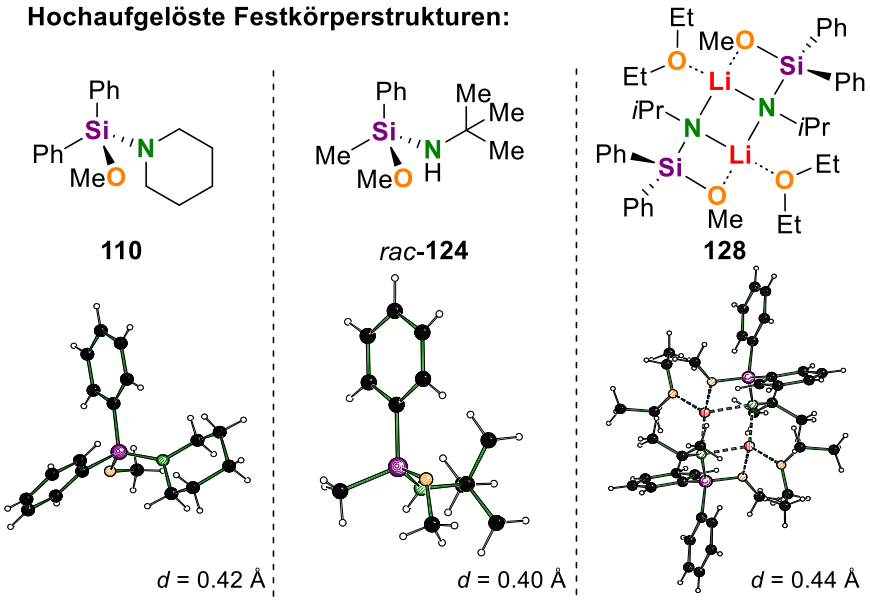


Abbildung 4.2.6 Übersicht der in Kapitel 4.1.1 skizzierten Festkörperstrukturen von **110**, *rac*-**124** und **128**, die im Folgenden mithilfe von anschließenden experimentellen Elektronendichtenstudien analysiert werden sollen, um die elektronische Bindungssituation der Si–C-, Si–N- und Si–O-Bindungen physikalisch charakterisieren zu können.

Dies soll insbesondere zur rationalen Erklärung der selektiven Substitution von Lithiumnucleophilen an Alkoxysilane (Si–O) sowie von Alkoholen an Aminosilane (Si–N) beitragen. Diese experimentellen Elektronendichtestudien werden fortlaufend mit Analysen aus quantenchemischen Berechnungen verglichen, um im Rahmen eines Benchmarks zu überprüfen, inwieweit die in DFT-Studien verwendeten Modellparameter die experimentell nachgewiesene Elektronenverteilung abbilden. Ferner soll zudem überprüft werden, wie diese Elektronendichte konkret am Siliciumzentrum aufgebaut ist. Bei hinreichender Übereinstimmung ließe sich die Elektronendichteanalyse auch auf berechnete Übergangszustände ausweiten, wie z.B. auf den nukleophilen Angriff **TS1** als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Substitutionsreaktion, um

detaillierte Einblicke in die elektronische Struktur und die Verteilung der Elektronendichte in den jeweiligen Übergangszuständen zu gewinnen.

Die in Abbildung 4.2.6 dargestellten Festkörperstrukturen wiesen bereits bei der Verfeinerung mit dem *Independent Atom Model*[272] (kurz: IAM) geringe Abweichungen auf zu den experimentell beobachteten Daten, die auf nicht verfeinerbare Restelektronendichte in den chemischen Bindungen zurückzuführen sind. Dieses IAM beschreibt die Elektronendichte einer Festkörperstruktur als additive Überlagerung sphärischer Elektronendichten der kugelförmigen isolierten Atome, ohne dabei notwendige chemische Bindungseffekte wie Polarisierbarkeit oder Elektronendelokalisierungen zu berücksichtigen. Dies wird im Folgenden anhand der Restelektronendichte des aus dem IAM-verfeinerten-Strukturmodells des *rac-tert*-Butyl-aminomethoxymethylphenylsilans (*rac*-**124**) verdeutlicht (s. Abbildung 4.2.7).

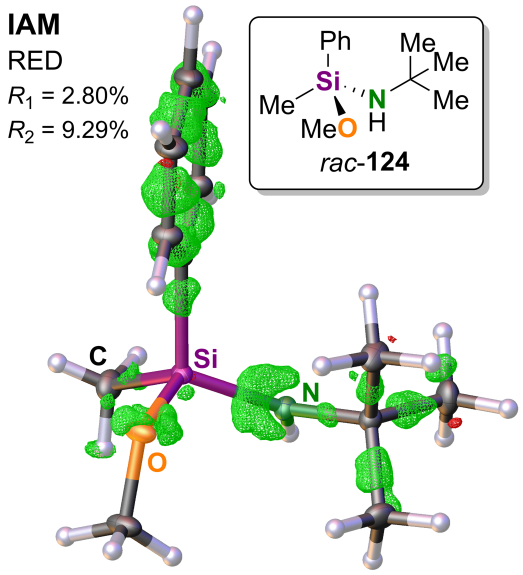


Abbildung 4.2.7 Visualisierte Restelektronendichte (RED) des Aminomethoxysilans *rac*-**124** in *Olex2*[273] (0.05 Res/Å, 0.26 Level/e·Å^{-3}) nach kristallographischer Verfeinerung mithilfe des IAM. Die Elektronendichte ist mittels eines grünen dreidimensionalen Netzes dargestellt.

Wie Abbildung 4.2.7 zu entnehmen ist, ist die durch das IAM-Modell nicht beschriebene Elektronendichte genau auf den chemischen Kern-Kern-Verbindungsachsen lokalisiert. Diese Dichte ist aufgrund der hohen Auflösung der diffraktometrischen Untersuchung (d = 0.40 Å) von besonders hoher Präzision und eignet sich daher ideal, um die unterschiedlichen Si–N-, Si–O- und Si–C-Bindungen am Siliciumzentrum zu analysieren. Obwohl bis zu diesem Punkt noch keine abschließende Verfeinerung erfolgt ist, ist der Bindungselektronendichte in Abbildung 4.2.7. qualitativ zu entnehmen, dass besonders die Si–N- und Si–O-Bindung in Richtung des entsprechenden Heteroatoms polarisiert ist. Dies legt einen hohen ionischen Anteil der Bindungen nahe, der im Folgenden analysiert und auch quantifiziert wird.

Eine mögliche Beschreibung bzw. Verfeinerung dieser Restelektronendichte besteht in der von KLEEMISS *et al.*[245] eingeführten *NoSpherA2*-Verfeinerung, die zuvor auch für die Verbindungen (S_C)-**154**, (S_{Si})-**92** und (R_{Si})-**92** skizziert wurde. *NoSpherA2* ist ein Werkzeug zur strukturellen Verfeinerung, das auf der Methode des *Hirshfeld Atom Refinement* (kurz: HAR) basiert. Dabei kommen asphärische Atomformfaktoren zum Einsatz, die aus berechneten Elektronendichten stammen. Das zugrundeliegende Funktional und auch der Basissatz sind dabei wählbar. Anschließend erfolgt mittels der Hirshfeld-Partitionierung eine Zuordnung der molekularen Elektronendichte auf einzelne Atome. Die so erhaltenen Atomelektronendichten bilden unter anderem auch die Bindungselektronendichte ab und ermöglichen dadurch eine deutlich präzisere Strukturverfeinerung.

Bei einer IAM-Verfeinerung sind die Atomformfaktoren kugelsymmetrisch, sodass keine Effekte wie Polarisierung berücksichtigt werden. Die Beugungsdaten, Atompositionen sowie die anisotropen thermischen Parameter (kurz: ADP) stammen aus den experimentellen Daten und werden von dieser Verfeinerung nicht beeinflusst, aber weiterhin berücksichtigt. Im Vergleich zur IAM-verfeinerten Struktur weist das Modell der *NoSpherA2*-verfeinerten Struktur eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf, was in noch bessere *R*-Werte mündet (s. Abbildung 4.2.8).

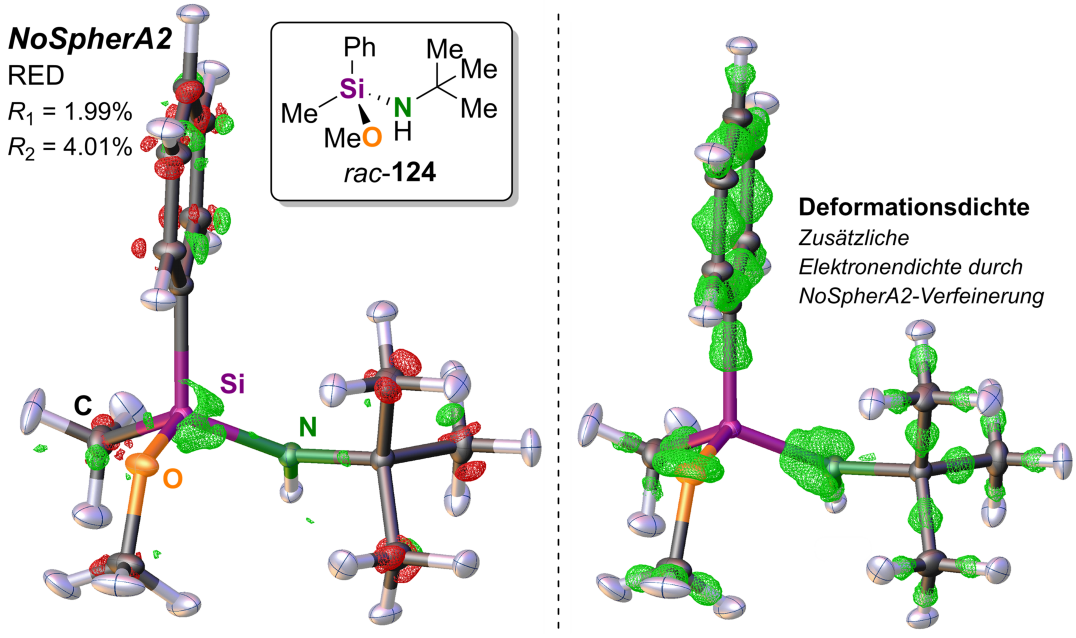


Abbildung 4.2.8 Links: Visualisierte Restelektronendichte (RED) des Aminomethoxysilans *rac*-**124** in *Olex2*[273] (0.05 Res/ Å, 0.16 Level/e·Å^{-3}) nach kristallographischer Verfeinerung mithilfe des *NoSpherA2*-Modells nach KLEEMISS *et al.*[245] [M062X / 6-311+G(d,p)]. Rechts: Visualisierte Deformationsdichte, die zusätzlich zum IAM-Modell berücksichtigt wird (0.05 Res/Å, 0.26 Level/e·Å^{-3}). Die Elektronendichten sind mittels eines grünen (positiv) bzw. roten (negtaiv) dreidimensionalen Netzes dargestellt.

Die *R*-Werte, die die Abweichung der Daten gegenüber dem hinterlegten Modell quantifizieren, zeigen eindeutig, dass eine *NoSpherA2*-Verfeinerung eine deutlich präzisere Beschreibung der experimentellen Daten zulässt. Die Bindungselektronendichte wird durch die berechnete Elektronendichte berücksichtigt, was beim IAM-Modell nicht der Fall ist. Allerdings zeigt die Verfeinerung auch, dass die elektronische Situation rund um das Siliciumatom im Vergleich zu anderen Atomen nicht sehr präzise beschrieben wird und bei den Elektronendichteanalysen der entsprechenden Bindungen Fehlinterpretationen abgeleitet werden können. Zudem variiert die Güte des Modells stets mit dem quantenchemischen Niveau, das für die Berechnung der Elektronendichte herangezogen wird.

Aus diesem Grund wäre es von Vorteil, eine Verfeinerungsmethode heranzuziehen, die ausschließlich die experimentellen Daten für die elektronische Strukturbeschreibung berücksichtigt. Aufgrund der hohen Auflösung und großen Datenredundanz der drei Festkörperstrukturen **110**, *rac*-**124** und **128** eignet sich eine Multipol-Modell-Verfeinerung, die eine sehr hohe Datenqualität erfordert, nicht nur für eine möglichst präzise Strukturbeschreibung, sondern auch um die entsprechenden Elektronendichten aus den experimentellen Daten mit hoher Präzision zu analysieren.[274]

Bei der MM-Verfeinerung nach dem HANSEN-COPPENS-Modell[271,275] werden die experimentellen Daten zunächst mittels IAM-Modell verfeinert. Voraussetzung für eine erfolgreiche anschließende Verfeinerung mittels Multipolen ist bereits zu diesem Zeitpunkt eine sehr hohe Modellübereinstimmung ($R_1 \leq 4.00\,\%$). Sofern dies der Fall ist, erfolgt eine Bestimmung der Elektronendichte aus den experimentellen Daten. Hierzu werden die vier folgenden Komponenten für die Beschreibung und Modellierung verwendet:[272]

1. **Kerndichte** (*aus tabellierten Daten*)
2. **Valenzelektronen** (*aus experimentellen Daten, iterative Verfeinerung*)
3. **Multipolpopulation** für asphärische Ausdehnungen (*aus experimentellen Daten, iterative Verfeinerung*)
4. **Skalierungsparameter** κ und κ' (*aus experimentellen Daten, iterative Verfeinerung*)

Bei der MM-Verfeinerung ist darauf zu achten, dass atomspezifisch je nach Größe und Symmetrie nur ausgewählte Populationen besetzt werden sollten, um einen *Overfitting*-Effekt zu vermeiden.[i] Daher sollten lediglich physikalisch plausible Parameter in die Verfeinerung mit einfließen. Dies

[i] Sofern zu viele freie Parameter für die exakte Beschreibung eines Modells herangezogen werden müssen, die die molekularen Verhältnisse nicht reflektieren, liegt *Overfitting* (Überparametrisierung) vor.

wird nach abgeschlossener Verfeinerung anhand der Restelektronendichtekonturebenen evaluiert, die im Falle einer nicht überparametrisierten Modellbeschreibung rauscharm sein sollten.[272]

Die MM-Verfeinerung der drei Si–N,O-funktionalisierten Organosilane **110**, *rac*-**124** und **128** (s. Abbildung 4.2.6) wurde in Kooperation mit ULLI ENGLERT (IAM-Verfeinerung) und RUIMIN WANG (MM-Verfeinerung) durchgeführt, die auch die abschließenden experimentellen Elektronendichtestudien auf Basis der verfeinerten Daten durchführten.

Bevor die Elektronendichten aus diesen experimentellen Daten diskutiert und mit entsprechend berechneten Elektronendichteanalysen verglichen werden, sollen zunächst die unterschiedlichen Verfeinerungsmodelle gegenübergestellt werden (s. Tabelle 4.2.2).

Tabelle 4.2.2 Vergleich ausgewählter kristallographischer Parameter der unterschiedlichen Verfeinerungsmethoden zu Verbindungen **110**, *rac*-**124** und **128**. Die Auflösungen der IAM-Verfeinerung und der MM-Verfeinerung stimmen jeweils überein, da die MM-Verfeinerung mit den IAM-verfeinerten Daten durchgeführt wurde. Quantenchemisches Niveau der *NoSpherA2*-Verfeinerung: M062X / 6-311+G(d,p).

Struktur	Parameter	SHELXL (IAM-1)	*NoSpherA2* (aus IAM-1)	SHELXL (IAM-2)
110	**Auflösung *d* [Å]**	**0.42**		**0.40**
	Daten / Restraints / Parameter	23568/0/204		27125/0/190
	Goodness-of-fit an F^2	1.039	1.348	1.050
	Endgültige *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0297, wR_2 = 0.1038	R_1 = 0.0183, wR_2 = 0.0441	R_1 = 0.0326, wR_2 = 0.0996
	R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0356, wR_2 = 0.1084	R_1 = 0.0242, wR_2 = 0.0456	R_1 = 0.0423 wR_2 = 0.1075
	Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.55/–0.33	0.25/–0.27	0.49/–0.56
rac-**124**	**Auflösung *d* [Å]**	**0.40**		**0.38**
	Daten / Restraints / Parameter	21567/0/220		25213/0/180
	Goodness-of-fit an F^2	1.082	1.150	1.034
	Endgültige *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0884	R_1 = 0.0199, wR_2 = 0.0383	R_1 = 0.0313, wR_2 = 0.0904
	R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0342, wR_2 = 0.0929	R_1 = 0.0263, wR_2 = 0.0402	R_1 = 0.0443, wR_2 = 0.0990
	Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.63/–0.29	0.29/–0.27	0.57/–0.43
128	**Auflösung *d* [Å]**	**0.44**		**0.44**
	Daten / Restraints / Parameter	25412 /0/346		25597/0/346
	Goodness-of-fit an F^2	1.064	1.090	1.068
	Endgültige *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0327, wR_2 = 0.1032	R_1 = 0.0215, wR_2 = 0.0465	R_1 = 0.0330, wR_2 = 0.1015
	R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0423, wR_2 = 0.1106	R_1 = 0.0311, wR_2 = 0.0499	R_1 = 0.0466, wR_2 = 0.1137
	Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.67/–0.25	0.40/–0.22	0.64/–0.27

Die kristallographischen Parameter aus Tabelle 4.2.2 zeigen, dass bereits eine *NoSpherA2*-Verfeinerung eine signifikante Verbesserung des zugrundeliegenden Modells und damit eine bessere Übereinstimmung mit den im Experiment beobachteten Daten ermöglicht, als es die entsprechenden IAM-Verfeinerungsmethoden hergeben. Auffällig hierbei ist, dass gleichzeitig der *Goodness of Fit* (kurz: GooF) im Vergleich zur IAM- und MM-Verfeinerung erhöht ist. Das Modell beschreibt die experimentellen Streuintensitäten schlechter als die anderen Modelle, was auf eine unzureichende Beschreibung der anisotropen Wasserstoffatome, insbesondere der Fehlordnung bei Verbindung **110**, durch die DFT-gestützte Elektronendichte zurückzuführen sein könnte. Gleichzeitig verringern sich die R_1- und R_2-Werte durch die verwendeten asphärischen Atomformfaktoren, die die Polarisierung der Atome und damit auch die elektronischen Beschreibungen der chemischen Bindungen optimieren.

Im Vergleich hierzu reflektieren die MM-verfeinerten Daten sowohl niedrigere bzw. verbesserte *R*-Werte als auch einen besseren GooF: Die hochaufgelöst aufgenommenen Daten reflektieren sich nun mit hoher Präzision im angenommenen Strukturmodell.
Dies stellt eine ideale Ausgangssituation für eine experimentelle Elektronendichteanalyse der drei Verbindungen dar, bei der eine topologische Analyse nach BADER durchgeführt wird.[276,277] Voraussetzung hierfür ist eine modellierte Elektronendichte der zu analysierenden Verbindungen, die aus experimentellen oder quantenchemisch berechneten Daten erzeugt wird. Das Vorgehen ist auch als (*Quantum Theory of*) *Atoms in Molecules* bekannt [kurz: (QT)AIM]. Dieses durch BADER[276,278] entwickelte topologische Analysewerkzeug ermöglicht es, chemische Bindungen anhand der Elektronendichte von Molekülen detailliert zu untersuchen. Vereinfacht formuliert wird bei diesem Modell die Elektronendichte in Teilräume unterteilt. Mithilfe dieser BADER-Volumina wird die genaue Elektronenanzahl (BADER-Ladungen) den jeweiligen Atomen zugeordnet. Neben diesen BADER-Ladungen gibt es weitere zentrale Parameter, die eine quantitative Untersuchung in Elektronendichtestudien ermöglichen:[279]

1. **Elektronendichte $\rho(r)$**: Lokalisierung der Elektronendichte zwischen Atomen
2. **Gradient der Elektronendichte $\nabla\rho(r)$**: Richtung des Anstiegs der Elektronendichte
3. **Bindungskritischer Punkt BCP**: Nachweis einer chemischen Bindungsinteraktion $\nabla\rho(r) = 0$
4. **Laplacian der Elektronendichte $\nabla^2\rho(r)$**: Krümmung der Elektronendichte $\nabla^2\rho(r) > 0$, charakteristische ionische Bindung; $\nabla^2\rho(r) < 0$, charakteristische kovalente Bindung

Zum besseren Verständnis sind im Folgenden exemplarisch die zweidimensionalen Konturkarten der Elektronendichte $\rho(r)$ und des Laplacians $\nabla^2\rho(r)$ der N–Si–O-Ebene von Verbindung *rac*-**124** visualisiert, die auf Grundlage einer DFT-gestützten Berechnung nach dem Vorgehen von BADER

generiert wurden. Hierfür wurde Verbindung *rac*-**124** zunächst geometrieoptimiert [M062X / 6-311+G(d,p)]. Anschließend wurde die Elektronendichte mittels des Programms *AIMALL* aus der DFT-gestützten Struktur erzeugt, sodass eine BADER-Analyse ausgewählter Bindungspfade erfolgen konnte (s. Abbildung 4.2.9). [278,280]

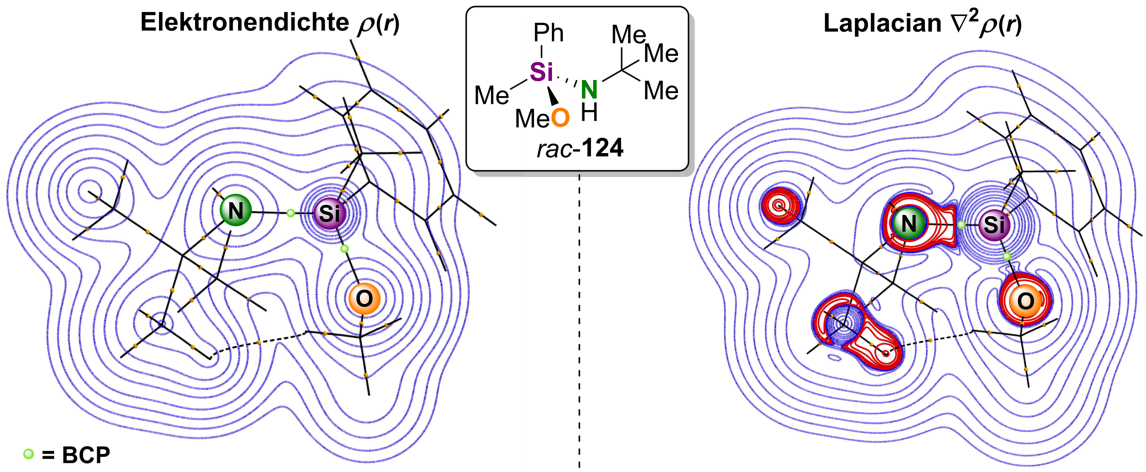


Abbildung 4.2.9 Links: Elektronendichte $\rho(r)$ der N–Si–O-Ebene von *rac*-**124**. Rechts: Laplacian der Elektronendichte $\nabla^2\rho(r)$ der N–Si–O-Ebene von *rac*-**124**. Blaue Konturlinien stellen hierbei positive Werte dar, wobei rote Konturlinien negative Werte von $\rho(r)$ und $\nabla^2\rho(r)$ abbilden. Quantenchemisches Niveau: M062X / 6-311+G(d,p).

Ohne eine quantitative Analyse der in Abbildung 4.2.9 dargestellten N–Si–O-Ebene vorzunehmen, lassen sich bereits mehrere qualitative Unterschiede der Si–N- und Si–O-Bindung konstatieren. Zum einen weist das Sauerstoffatom eine stärker lokalisierte Elektronendichte – erkennbar anhand der Konturlinien im $\rho(r)$-Plot – auf, was auch zu einer konzentrierteren Elektronenanordnung im entsprechenden Laplacian-Plot führt. Diese ist beim Stickstoffatom in Richtung der Bindung akkumuliert (rote Höhenlinien), sodass die Bindung weniger ionischen Charakter als die Si–O-Bindung aufweisen sollte (s. Abbildung 4.2.9). Beide Bindungen weisen allerdings aufgrund der Lage des BCP mit $\nabla^2\rho(r) > 0$ insgesamt eindeutig einen ionischen Charakter auf. Die bis hierhin durchgeführte qualitative Betrachtung wird im Verlauf dieses Kapitels durch eine quantitative Analyse und Diskussion der quantenchemisch berechneten Elektronendichte einschließlich BADER-Analyse ausgeweitet.

Mittels der skizzierten Größen einer solchen BADER-Untersuchung lassen sich wichtige Reaktivitätseigenschaften aus dem elektronischen Aufbau von chemischen Bindungen ableiten, die wiederum die in Kapitel 4.2.1 dargestellten Substitutionsreaktivitäten der Abgangsgruppen bzw. der entsprechenden Si–X-Bindungen erklären könnten.

Die gleiche topologische Analyse ist auf Grundlage der MM-verfeinerten experimentellen Strukturdaten möglich, bei der im Vergleich zum zuvor aufgezeigten Beispiel (s. Abbildung 4.2.29)

keine Daten aus Berechnungen mit einfließen. Die aus den experimentellen Daten erzeugte Elektronendichte wird in Analogie zu dem skizzierten Vorgehen nach BADER topologisch untersucht und hinsichtlich der Akkumulation von Elektronendichte der chemischen Bindungen am Siliciumzentrum überprüft. Auch hier wird zunächst die MM-verfeinerte Struktur von Verbindung *rac*-**124** herangezogen.

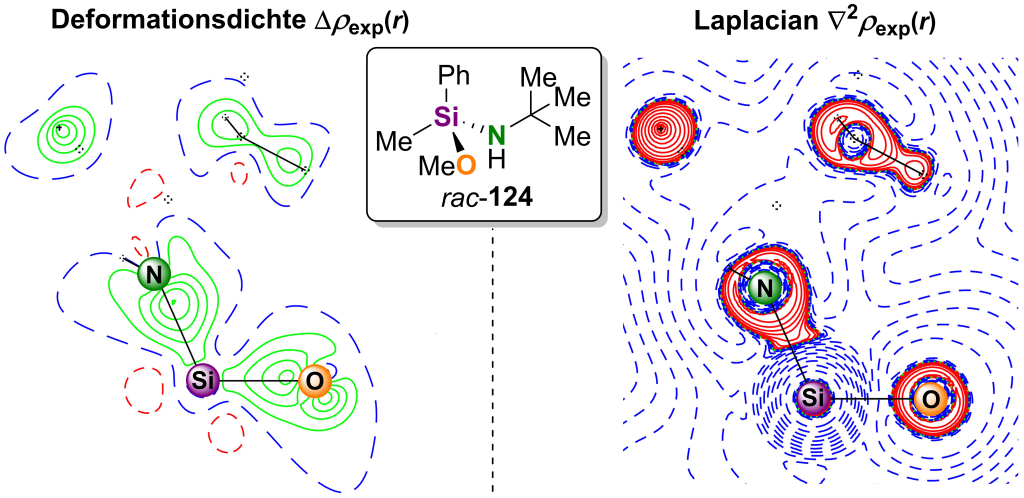


Abbildung 4.2.10 Links: Konturplot der experimentellen Deformationsdichte $\Delta\rho_{exp}(r)$ der N–Si–O-Ebene von *rac*-**124**. Die grünen Höhenlinien stellen die Elektronen auf den chemischen Bindungen dar. Rechts: Laplacian der Elektronendichte $\nabla^2\rho_{exp}(r)$ der N–Si–O-Ebene von *rac*-**124**. Blaue Konturlinien stellen hierbei positive Werte dar, wobei rote Konturlinien negative Werte von $\Delta\rho_{exp}(r)$ und $\nabla^2\rho_{exp}(r)$ abbilden. Quantenchemisches Niveau: M062X / 6-311+G(d,p).

Bei der im linken Teil von Abbildung 4.2.10 dargestellten Deformationsdichte $\Delta\rho_{exp}(r)$ handelt es sich um die Differenz der Elektronendichte des Moleküls $\rho_{Mol}(r)$ und der jeweiligen Atome $\rho_{Atom}(r)$. Aus dieser Differenz $\Delta\rho_{exp}(r)$ resultiert eine Akkumulation von Elektronen in den jeweiligen Kern-Kern-Verbindungsachsen, wobei die Verteilung der Elektronendichte in Abhängigkeit der beteiligten Atome erfolgt. Wichtige Faktoren spielen hierbei Elektronegativitäten, die Art der chemischen Bindungen und Polarisationseffekte.

Mithilfe dieser Deformationsdichte und der genauen Lage der bindungskritischen Punkte ist es unter Hinzunahme der Software *XD2016*[281] möglich, die Anteile der Bindungselektronendichte den jeweiligen Atomen zuzuordnen. Diese sogenannten BADER-Ladungen können über eine dreidimensionale Integration der Elektronendichte, bei der die BCP als Integrationsgrenzen fungieren, mit hoher Präzision quantifiziert werden.

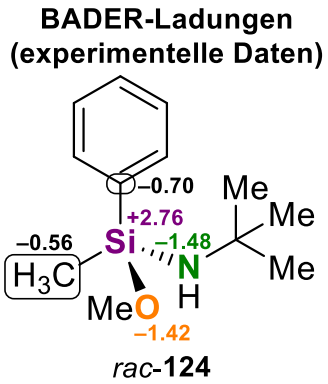


Abbildung 4.2.11 BADER-Ladungen der MM-verfeinerten Struktur nach topologischer Elektronendichtestudie von Verbindung *rac*-**124**. Die Ladung der α-silyl-substituierten Methylgruppe wurde als Summe des Kohlenstoffatoms und der drei gebundenen Wasserstoffatome angegeben.

Bis auf die am Siliciumzentrum gebundene Methylgruppe wurden die BADER-Ladungen aller übrigen Atome einzeln angegeben. Aufgrund der eingeschränkten Genauigkeit bei der einkristallröntgenstrukturanalytischen Bestimmung von Wasserstoffatomen, die aus einem einzigen Elektron und der damit verbundenen Unsicherheit in der Lokalisierung resultiert, wurden die BADER-Ladungen der Atome innerhalb der gesamten Methylgruppe summiert. Diese Vorgehensweise soll den Einfluss zu stark negativ geladener Wasserstoffatome, die aus zu großen Integrationsvolumina resultieren, bestmöglich minimieren.

Insgesamt weist das elektropositive Siliciumatom eine stark positive Ladung auf, sodass ein Großteil der Bindungselektronendichte nach topologischer Analyse den N-, C- und O-Atomen zuordnet wird. Die weniger elektronegativen C-Atome sind dabei nicht so negativ wie das Stickstoff- (–1.48) und das Sauerstoffatom (–1.42), unterscheiden sich allerdings geringfügig voneinander. Neben der bereits skizzierten hohen Ungenauigkeit der BADER-Ladungen in der α-silyl substituierten Methylgruppe könnte das nach der VB-Theorie sp^2-hybridisierte aromatische Kohlenstoffatom einen größeren Anteil der Elektronendichte akkumulieren, als es beim entsprechenden sp^3-hybridisierten aliphatischen Kohlenstoffatom der Fall ist.

Für die weitere quantitative Analyse sollen die folgenden Fragestellungen nacheinander thematisiert werden, um schließlich wichtige Erkenntnisse aus den Elektronendichtestudien ableiten zu können:

1. *Wie verhalten sich DFT-gestützte BADER-Ladungen im Vergleich zu den diskutierten MM-verfeinerten Daten? Welche Unterschiede bestehen und worauf sind sie zurückzuführen?*
2. *Stimmen die Beobachtungen für Verbindungen* rac-***124*** *auch mit den Ergebnissen der Elektronendichteanalysen von* ***110*** *und* ***128*** *überein? Welche Unterschiede existieren?*
3. *Wie verhalten sich die Werte der Elektronendichte* ρ_{BCP} *und des Laplacians* $\nabla^2\rho_{BCP}$ *am bindungskritischen Punkt?*

Für den Vergleich wurde die Wellenfunktionsdatei (.wfn-Datei) der geometrieoptimierten Struktur [M062X / 6-311+G(d,p)] von *rac*-**124** im Programm *AIMALL*[280] genutzt, um die Elektronendichte zu generieren.

Bevor eine Diskussion dieser konstatierten unterschiedlichen Parameter erfolgt, wurden zunächst die BADER-Ladungen der beiden anderen hochaufgelösten Strukturen **110** und **128** mithilfe des experimentellen und DFT-gestützten Ansatzes berechnet und im Folgenden zusammen mit den Werten von *rac*-**124** visualisiert.

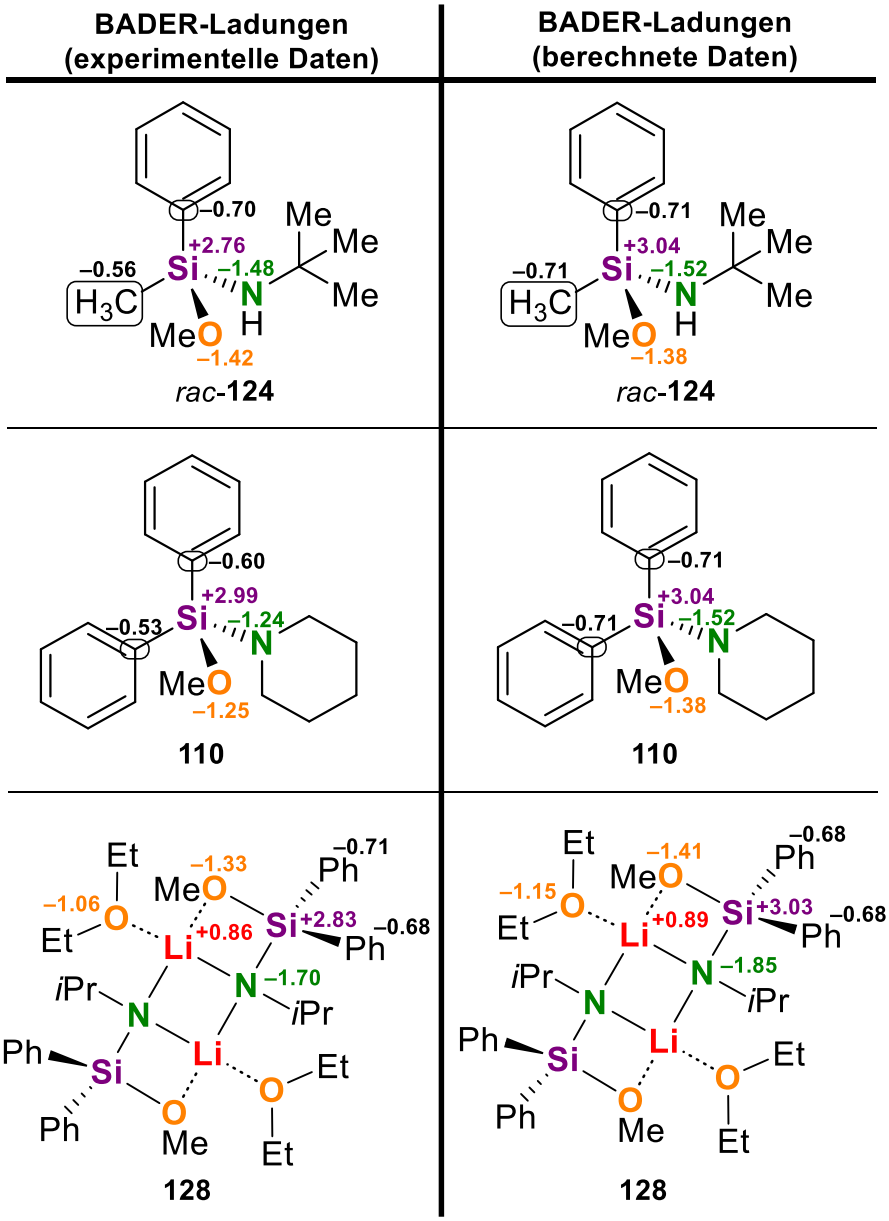


Abbildung 4.2.12 Vergleich der Bader-Ladungen von *rac*-**124**, **110** und **128**, die mittels MM-verfeinerten Daten und DFT-gestützten Daten im Zuge einer topologischen Elektronendichtestudie quantifiziert wurden. Alle Ladungen beziehen sich auf die Atome, wobei die α-silyl-substituierte Methylgruppe von *rac*-**124** die Ausnahme darstellt und als summierte BADER-Ladung angegeben wurde.

Der skizzierte Unterschied zeichnet sich bei Betrachtung der drei Verbindungen tendenziell wie folgt ab: Elektropositive Atome (z.B. Silicium und Lithium) weisen prinzipiell leicht erhöhte BADER-Ladungen auf Grundlage der berechneten Daten auf, während gleichzeitig elektronegative Atome (z.B. Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff) eine betraglich höhere negative Ladung aufweisen. Dies könnte auf einen größeren Polarisationseffekt in den Berechnungen hindeuten, der in den strukturell-experimentell bestimmten Daten schwächer abgebildet wird. Allerdings könnte dies auch aus einer unterschiedlichen Lage der BCP auf den Bindungspfaden resultieren. Diese wird daher in der folgenden Tabelle exemplarisch für alle Si–X-Bindungen von Verbindung *rac*-**124** gegenübergestellt.

Tabelle 4.2.3 Vergleich der Lage der bindungskritischen Punkte aus der topologischen Analyse nach BADER mithilfe der experimentellen MM-verfeinerten und DFT-gestützten Daten von Verbindung *rac*-**124**. Es wurden die vom Siliciumzentrum ausgehenden chemischen Bindungen betrachtet.

Chemische Bindung	Daten der topologischen BADER-Analyse	$d_{Si–BCP}$ [Å]	$d_{BCP–X}$ [Å]	$d_{Si–X}$ [Å]
Si–O	experimentell	0.6935	0.9668	1.660
	berechnet	0.6786	0.9895	1.668
Si–N	experimentell	0.6996	1.0059	1.706
	berechnet	0.6859	1.0367	1.723
Si–C_{Ph}	experimentell	0.7436	1.1261	1.870
	berechnet	0.7168	1.1541	1.867
Si–C_{Me}	experimentell	0.7419	1.1239	1.866
	berechnet	0.7140	1.1527	1.871

Es ist zu konstatieren, dass auch hierbei erneut geringe Abweichungen bezüglich der Lage der BCP zwischen experimentellen und berechneten Daten zu beobachten sind. Die Abstände zwischen Siliciumzentrum und BCP $d_{Si–BCP}$ aus den berechneten Daten sind bei Betrachtung aller vier Bindungen kürzer, als die topologische Auswertung mittels experimenteller Daten zeigt (2-4% Abweichung). Dieser Trend erklärt in Teilen auch die zuvor beobachteten betraglich erhöhten BADER-Ladungen am Siliciumzentrum. Da der Integrationsbereich um das Siliciumzentrum durch die Verschiebung des BCP im Vergleich zu den experimentellen Daten verkleinert wird, verringert sich die partielle Elektronenanzahl, was wiederum die höhere BADER-Ladung erklären kann. Aufgrund der 10%-igen Abweichung der BADER-Ladungen reflektiert diese Erklärung allerdings nur einen Anteil des Unterschieds. Höhere Polarisationseffekte in den DFT-Berechnungen könnten zusätzlich eine stärkere ionische Beschreibung in den jeweiligen Bindungen bewirken, sodass die Elektronendichte ρ_{BCP} einen niedrigeren Wert aufweist, als es bei den im Vergleich kovalenteren Bindungen im Experiment der Fall sein sollte.

Diese These soll im Folgenden unter Hinzunahme der Elektronendichte- ρ_{BCP} und der Laplacian-Werte $\nabla^2\rho_{BCP}$ am BCP überprüft bzw. bestätigt werden und ferner mit den Werten von Verbindungen **110** und **128** verifiziert werden. Der Übersicht halber werden im Folgenden zunächst die entsprechenden Werte auf Grundlage der experimentellen und berechneten BADER-Analyse von *rac*-**124** tabellarisch dargestellt. Es wurden erneut die vier vom Siliciumzentrum ausgehenden chemischen Bindungen zu N-, O- und C-Atomen betrachtet (s. Tabelle 4.2.4).

Tabelle 4.2.4 Vergleich der Elektronendichte ρ_{BCP} und des Laplacians $\nabla^2\rho_{BCP}$ am bindungskritischen Punkt inklusive Bindungslängen d_{Si-X} aus der topologischen Analyse nach BADER mithilfe der experimentellen MM-verfeinerten und DFT-gestützten Daten von Verbindung *rac*-**124**. Es wurden die vom Siliciumzentrum ausgehenden chemischen Bindungen betrachtet.

Chemische Bindung	Daten der topologischen BADER-Analyse	ρ_{BCP}[e·Å^{-3}]	$\nabla^2\rho_{BCP}$ [e·Å^{-5}]	d_{Si-X} [Å]
Si–O	experimentell	1.05	11.3	1.660
	berechnet	0.87	20.3	1.668
Si–N	experimentell	1.02	9.62	1.706
	berechnet	0.86	15.7	1.723
Si–C_{Ph}	experimentell	0.91	0.67	1.870
	berechnet	0.83	6.37	1.867
Si–C_{Me}	experimentell	0.91	1.63	1.866
	berechnet	0.81	6.04	1.871

Bei dem Vergleich der unterschiedlichen Bindungsarten fällt auf, dass die Si–O-Bindung die größte Elektronendichte ρ_{BCP} aufweist. Die Si–N-Bindung zeigt ähnlich große Werte, liefert aber im Vergleich zur Si–O-Bindung sowohl für experimentelle als auch für berechnete Daten geringere Werte. Die Elektronendichten ρ_{BCP} der Si–C-Bindungen weisen hierbei die geringsten Werte auf. Somit steigt die Elektronendichte mit zunehmender Elektronenanzahl in den am Siliciumatom gebundenen Atomen an.

Die absoluten Größen zwischen MM-verfeinerten und DFT-gestützten Werten unterscheiden sich allerdings signifikant: Berechnete Werte der Elektronendichte ρ_{BCP} sind deutlich kleiner als die entsprechenden Zahlen, die aus experimentellen Daten gewonnen wurden. Dies bestätigt die anfangs aufgestellte These der leicht erhöhten ionischen Beschreibung der Si–X-Bindungen aus den berechneten Daten. Die Kern-Kern-Verbindungsachse weist am bindungskritischen Punkt und an dessen Umgebung eine geringere Anzahl an Elektronen auf, was eine weniger kovalente Bindung suggeriert.

Die Laplacian-Werte $\nabla^2\rho_{BCP}$, die sich aus den Werten der Elektronendichte ρ_{BCP} durch zweifache Ableitung ergeben, zeigen folglich den gleichen Trend. Zudem sind sie sehr fehlerempfindlich, sodass kleinste Änderungen in der elektronischen Struktur zu großen absoluten Abweichungen führen. Für alle $\nabla^2\rho_{BCP}$ der vom Siliciumatom ausgehenden Bindungen zeichnen sich positive Werte ab, sodass die analysierten Si–X-Bindungen als ionisch bezeichnet werden können. Allerdings ist die stark ionische Si–O- und mittelstark ionische Si–N-Bindung von deutlich erhöhter Ionizität, als es bei den beiden Si–C-Bindungen der Fall ist. Dies lässt sich unabhängig von der Datenquelle aus Tabelle 4.2.4 ableiten und ist der Einfachheit halber in der folgenden Abbildung für die berechneten Daten visualisiert.

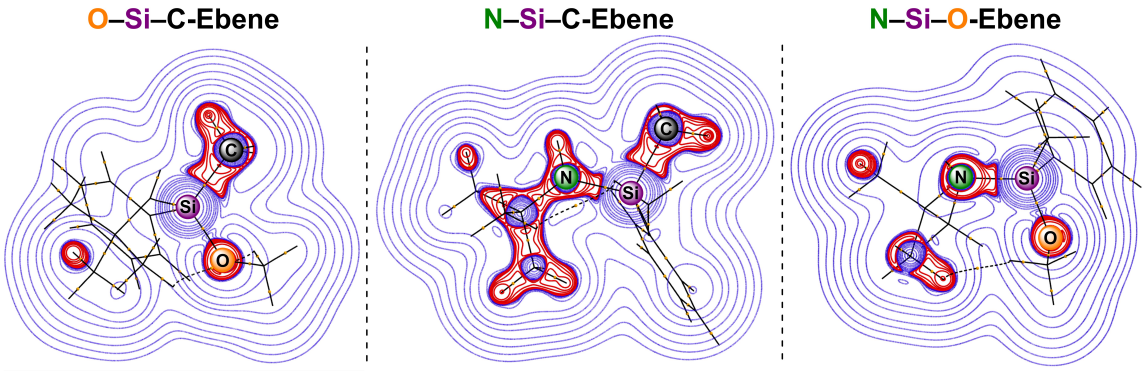


Abbildung 4.2.13 Visualisierte Konturplots des Laplacians $\nabla^2\rho(r)$ für drei ausgewählte Ebenen von *rac*-**124** aus DFT-gestützten Daten. Blaue Konturlinien stellen hierbei positive Werte dar, wobei rote Konturlinien negative Werte abbilden. Quantenchemisches Niveau: M062X / 6-311+G(d,p).

In der oben dargestellten Abbildung steigt der kovalente Charakter einer Bindung an, sofern der Bereich der Kern-Kern-Verbindungsachse einen hohen negativen Anteil besitzt. Dies ist für die rot dargestellten Höhenlinien der Fall und gilt besonders für die Si–C-Bindung. Insgesamt zeigen sich nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Unterschiede in den einzelnen Bindungen, die sich durch beide Datensätze (MM-Verfeinerung und DFT-Berechnung) belegen lassen.

Um abschließend eine finale Aussage für die Güte beider Modelle treffen und darüber hinaus die Präzision der Daten diskutieren zu können, sind im Folgenden die Werte der Elektronendichte ρ_{BCP} und des Laplacians $\nabla^2\rho_{BCP}$ für Verbindung **110** dargestellt, sie werden anschließend mit denen von *rac*-**124** verglichen (s. Tabelle 4.2.5).

Tabelle 4.2.5 Vergleich der Elektronendichte ρ_{BCP} und der Laplacian-Werte $\nabla^2\rho_{BCP}$ am bindungskritischen Punkt inklusive Bindungslängen d_{Si-X} aus der topologischen Analyse nach BADER mithilfe der experimentellen MM-verfeinerten und DFT-gestützten Daten von Verbindung **110**. Es wurden die vom Siliciumzentrum ausgehenden chemischen Bindungen betrachtet.

Chemische Bindung	Daten der topologischen BADER-Analyse	ρ_{BCP} [e·Å^{-3}]	$\nabla^2\rho_{BCP}$ [e·Å^{-5}]	d_{Si-X} [Å]
Si–O	experimentell	1.06	8.95	1.654
	berechnet	0.86	20.4	1.667
Si–N	experimentell	1.04	7.07	1.704
	berechnet	0.87	15.9	1.721
Si–C_{Ph1}	experimentell	0.83	0.95	1.872
	berechnet	0.81	6.42	1.873
Si–C_{Ph2}	experimentell	0.90	–1.88	1.866
	berechnet	0.83	6.30	1.864

Die Werte aus Tabelle 4.2.5 für Verbindung **110** bestätigen den zuvor beobachteten Trend für die Elektronendichte ρ_{BCP} und den Laplacian $\nabla^2\rho_{BCP}$. Die experimentellen Daten liefern erneut tendenziell höhere Werte der Elektronendichte, was auf einen stärkeren kovalenten Anteil und eine größere Akkumulation von Elektronendichte in den chemischen Bindungen hindeutet. Dies wird auch durch niedrigere Laplacian-Werte bestätigt, die trotz ihres positiven Vorzeichens weiterhin auf einen partiell ionischen Bindungscharakter hinweisen. Eine Ausnahme bildet die Bindung Si–C_{Ph2}, was jedoch auf die hohe Unsicherheit des Laplacians zurückzuführen ist. Insgesamt ist die Si–C-Bindung als schwach ionisch mit deutlich kovalentem Charakter einzuordnen. Neben dem Vergleich der Werte aus den berechneten und den MM-verfeinerten Daten wird ein weiteres zentrales Indiz erkennbar, das bereits in Abbildung 4.2.12 anhand der BADER-Ladungen angedeutet wurde. Die berechneten topologischen Parameter zwischen **110** und *rac*-**124** unterscheiden sich nur minimal, die BADER-Ladungen sind hierbei bis auf die zweite Nachkommastelle identisch.

Im Gegensatz dazu ermöglicht die Analyse der experimentellen Daten eine differenziertere und damit bessere Beschreibung der Unterschiede zwischen **110** und *rac*-**124**. Die Werte für BADER-Ladungen, Elektronendichte ρ_{BCP} und Laplacian $\nabla^2\rho_{BCP}$ unterscheiden sich zwischen den einzelnen Verbindungen deutlich stärker, was angesichts der unterschiedlichen Amino- und organischen Substituenten auch chemisch sinnvoll ist und sich in den Berechnungen idealerweise widerspiegeln sollte. Darin zeigt sich eine klare Stärke hochaufgelöster Strukturdaten, die eine präzisere elektronische Beschreibung, in diesem Fall für die NH-Funktionalität und ihre Auswirkungen auf die Gesamtverteilung der Elektronendichte im Molekül, ermöglichen. Der Zugang zu solchen topologischen Analysen, die auf MM-verfeinerten Daten basieren, ist aufgrund der dafür

notwendigen sehr hohen Datenqualität bislang auf wenige Systeme beschränkt. Lediglich Kristalle mit ausgezeichneter Qualität erlauben eine aussagekräftige MM-Verfeinerung. Wie das dargestellte Beispiel aufgezeigt, können solche Systeme wichtige Reaktivtrends erklären und auch Anwendungen in interdisziplinären Feldern finden.

So konnten KIRKPATRICK *et al.* im Jahr 2021 mithilfe eines iterativen *Machine-Learning*-Ansatzes DFT-Funktionale optimieren, indem sie hochgenaue Referenzenergien sowie physikalische Bedingungen für Systeme mit fraktionaler Ladung und Spin in das Training einbezogen.[282] Auch für das hier verwendete *Minnesota*-Funktional M062X,[283] das empirische Parameter aus Datensätzen mit Ionisierungsenergien, Bindungsenergien und Aktivierungsbarrieren in Berechnungen integriert, könnten solche bislang schwer zugänglichen, aber strukturell und elektronisch aufschlussreichen Daten eine wichtige Ergänzung darstellen.

Die topologische Analyse soll zuletzt auch auf die lithiierte Silanamid-Struktur **128** angewandt werden. Aus Abbildung 4.2.12 geht bereits hervor, dass die negative BADER-Ladung des Stickstoffatoms der Aminofunktionalität betraglich zunimmt und parallel hierzu die Si–N-Bindung verkürzt wird. Dies konnte bereits in Kapitel 4.1.1 mit den IAM-verfeinerten Daten mit hoher Präzision verifiziert werden und wurde mittels des α-Effekts am Siliciumatom begründet. Infolgedessen verlängert sich gleichzeitig die Si–O-Bindung. Mithilfe der folgenden Werte der Elektronendichte ρ_{BCP} und des Laplacians $\nabla^2\rho_{BCP}$ soll nicht nur die elektronische Bindungssituation am Silicium-, sondern darüber hinaus die Elektronendichte am Lithiumatom samt unterschiedlicher Interaktionen untersucht werden. Dieses Lithiumatom wird insgesamt von drei unterschiedlichen LEWIS-Basen koordiniert: Dem Stickstoffatom der Aminogruppe (N–Li) sowie den beiden Sauerstoffatomen der Methoxygruppe und des Diethylethers (O_{Si}–Li und O_C–Li).

Tabelle 4.2.6 Vergleich der Elektronendichte ρ_{BCP} und des Laplacians $\nabla^2\rho_{BCP}$ am bindungskritischen Punkt inklusive Bindungslängen d_{Si-X} aus der topologischen Analyse nach BADER mithilfe der experimentellen MM-verfeinerten und DFT-gestützten Daten von Verbindung **128**. Es wurden die vom Siliciumzentrum und Lithiumzentrum ausgehenden chemischen Bindungen betrachtet. Grafisch hervorgehoben sind die unterschiedlich langen X–Li-Bindungen, die signifikant längere Bindungen aus MM-verfeinerten Daten zeigen.

Chemische Bindung	Daten der topologischen BADER-Analyse	ρ_{BCP}[e·Å^{-3}]	$\nabla^2\rho_{BCP}$ [e·Å^{-5}]	d_{X-Y} [Å]
Si–O	experimentell	0.97	11.5	1.682
	berechnet	0.78	17.8	1.700
Si–N	experimentell	1.12	10.4	1.668
	berechnet	0.98	18.5	1.676
Si–$C_{Ph,1}$	experimentell	0.87	1.71	1.886
	berechnet	0.78	6.10	1.890
Si–$C_{Ph,2}$	experimentell	0.87	1.16	1.892
	berechnet	0.78	5.97	1.892
N–Li	experimentell	0.18	2.22	**2.136**
	berechnet	0.17	3.52	**2.091**
O_{Si}–Li	experimentell	0.13	2.18	**2.104**
	berechnet	0.14	3.47	**2.055**
O_C–Li	experimentell	0.17	3.21	**2.027**
	berechnet	0.18	4.72	**1.954**

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Si–N-Bindung im Vergleich zur Si–O-Bindung nicht nur kürzer ist, sondern auch mehr Elektronendichte im bindungskritischen Punkt aufweist. Quantitativ bedeutet dies, dass die Elektronendichte ρ_{BCP} im Vergleich zu *rac*-**124** und **110** in der Si–N-Bindung um ca. 0.1 e·Å^{-3} zunimmt, während gleichermaßen ρ_{BCP} in der Si–O-Bindung um 0.1 e·Å^{-3} abnimmt. Die Laplacian-Werte $\nabla^2\rho_{BCP}$ bestätigen den bisher aufzeigten Trend und weisen auf einen starken ionischen Charakter in beiden Bindungen hin.

Die topologische Analyse von **128** ermöglicht ebenfalls Einblicke in die Elektronendichteanalyse am Lithiumatom. Besonders auffällig sind hierbei die unterschiedlich langen N–Li bzw. O–Li-Bindungen, die auf Grundlage der berechneten Daten deutlich kürzere Bindungslängen als die MM-verfeinerte Struktur aufweist (≈0.05 Å). Dieses Phänomen ist in der Literatur bekannt. So zeigten STALKE *et al.* im Jahr 2018 in experimentellen und theoretischen Elektronendichtestudien, dass berechnete Li–N-Bindungen in Lithiumamid-Komplexen bis zu 0.09 Å kürzer sind, als in der entsprechenden Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgezeigt wurde. Dies wurde auf unterschiedliche Packungs- und Solvatationseffekte im Kristall zurückgeführt, wobei letztere

ebenfalls unzureichend für stark polare Bindungen in den meisten Dichtefunktionalen erfasst werden.[284] Gleichermaßen konnten JONNALAGADDA *et al.* im Jahr 2019 zeigen, dass Hauptgruppenelementbindungen in DFT-Berechnungen häufig etwas länger vorliegen als in diffraktometrischen Experimenten nachgewiesen (0.01–0.03 Å).[285] Dies spiegelt sich auch in den hier berechneten Elektronendichten durch leicht verlängerte Si–O-, Si–N- und Si–C-Bindungen wider.

Weiterhin fällt auf, dass die etherische Sauerstoff-Lithium-Bindung O_C–Li sowohl in der DFT-geometrieoptimierten als auch in der MM-verfeinerten Struktur deutlich kürzer und elektronenreicher als die entsprechende O_{Si}–Li-Bindung ist. Trotz höherer BADER-Ladung des Methoxygruppen-Sauerstoffs O_{Si} gegenüber O_C kommt es zu einer stabileren O_C–Li-Interaktion. Der wahrscheinlichste und plausibelste Grund hierfür liegt in dem stark verzerrten N–Si–O_{Si}-Winkel, der mit etwa 100 ° deutlich vom idealen Tetraederwinkel abweicht. Folglich kommt es geometrisch und sterisch bedingt zu einer schwächeren Interaktion mit dem Lithiumatom, das gleichzeitig auch vom formal negativ geladenen Stickstoffatom koordiniert wird (s. Abbildung 4.2.12). Dies betrifft das freie Diethylether-Molekül nicht, sodass hier eine attraktivere Wechselwirkung realisiert werden kann.

Die bisher aufgezeigten Trends aus den Elektronendichtestudien und topologischen Analysen sollen im Folgenden zusammengefasst werden. Dies beinhaltet nicht nur den vertikalen Vergleich zwischen den beiden unterschiedlichen methodischen Ansätzen aus experimentellen MM-verfeinerten und DFT-gestützten Daten, sondern auch den horizontalen Vergleich der drei unterschiedlichen Si–N,O-funktionalisierten Verbindungen *rac*-**124**, **110** und **128**.
Der Übersichtlichkeit halber werden die wichtigsten Beobachtungen in Stichpunkten dargestellt und thematisch geordnet:

1. **Konturplots als erste Orientierung hilfreich**: Konturplots der Elektronendichte $\rho(r)$ und des Laplacians $\nabla^2\rho(r)$ ermöglichen eine anschauliche Visualisierung von Unterschieden zwischen verschiedenen Bindungstypen. Für eine präzisere Bewertung ist jedoch eine quantitative Analyse unerlässlich.
2. **Laplacian nur qualitativ zu berücksichtigen**: Aufgrund methodischer Ungenauigkeiten sollte der Laplacian der Elektronendichte am BCP $\nabla^2\rho_{BCP}$ nicht quantitativ herangezogen werden. Die Vorzeichenaussage (Akkumulation vs. Verringerung) bleibt jedoch unabhängig von der verwendeten Methode nützlich für eine grobe Einordnung in kovalenten oder ionischen Bindungscharakter.

3. **Unterschiede zwischen Verbindungen mit MM-Daten am deutlichsten**: Die Elektronendichten und BADER-Ladungen aus MM-verfeinerten Strukturdaten zeigen differenziertere Werte zwischen den Aminomethoxysilanen *rac*-**124** und **110**, die auch chemisch nachvollziehbar sind.
4. **Konsistente Trends zwischen beiden Methoden**: Sowohl experimentelle als auch theoretische Daten zeigen durchgehend, wie sich die jeweiligen Bindungen elektronisch charakterisieren. In den Berechnungen ist der ionische Anteil tendenziell leicht ausgeprägter.

Neben diesen methodischen Trends, die sich aus dem Vergleich der MM-verfeinerten und berechneten Daten ergeben, sind zudem auch wichtige bindungscharakteristische Eigenschaften der Si–N-, Si–O- und Si–C-Bindung zu konstatieren. Alle in Tabellen dargestellten Parameter und Grafiken verweisen darauf, dass die Si–O-Bindung den größten ionischen Charakter aufweist, was sich in den hohen Laplacian-Werten am BCP $\nabla^2\rho_{BCP}$ manifestiert. Es handelt sich um eine stark polarisierte Bindung, bei dem das elektronegative Sauerstoffatom Bindungselektronendichte an sich zieht, gleichzeitig eine hohe Elektronendichte am BCP ρ_{BCP} aufweist.

Dieser Trend ist bei der Si–N-Bindung schwächer ausgeprägt, lässt sich dennoch am ehesten mit der stark ionischen Si–O-Bindung vergleichen. So weist die Si–N-Bindung in den Aminomethoxysilanen *rac*-**124** und **110** leicht niedrigere ρ_{BCP}-Werte auf. Dieser Trend setzt sich bei dem lithiierten Silanamid-THF-Komplex **128** nicht weiter fort, da das Stickstoffatom formal eine weitere negative Ladung trägt. Anhand der starken Erhöhung der Elektronendichte der verkürzten Si–N-Bindung (+10%) ist diese nun elektronisch mit der Si–O-Bindung des Methoxysilans zu vergleichen.

Die Si–C-Bindungen in den analysierten Strukturen unterscheiden sich am meisten, wie fortlaufend niedrigere Werte der Elektronendichte ρ_{BCP} und des Laplacians $\nabla^2\rho_{BCP}$ zeigen. Dies bestätigt die anfangs aufgestellte Hypothese, dass Si–C-Bindungen nur einen sehr geringen ionischen Anteil aufweisen und als schwach ionisch eingestuft werden sollten. Die Bader-Analyse der MM-verfeinerten Struktur **110** weist darauf hin, dass Si–C-Bindungen auch als kovalent bezeichnet werden können, wie bereits Tabelle 4.2.5 suggeriert [Si–C_{Ph2}, $\nabla^2\rho(r) < 0$]. Demnach ist die abschließende elektronische Beschreibung der Si–C-Bindungen von den entsprechenden organischen Resten bzw. der Substituenten am Siliciumzentrum (Si–C_{Ph} oder Si–C_{Me}) abhängig.

Da sich die Trends aus experimentellen und theoretischen Daten somit größtenteils decken, soll die DFT-gestützte Elektronendichteanalyse abschließend für die Analyse reaktiver Zustände genutzt werden. In diesem Transfer werden die zuvor dargestellten DFT-berechneten Zustände der Edukt- und auch Übergangszustandsstruktur (**Ed** und **TS1**) der in Kapitel 4.1.4.1 diskutierten Lithiumamid-substitution an Dimethoxydimethylsilan (**36**) topologisch analysiert, um zentrale Beiträge zur mechanistischen Plausibilität herauszuarbeiten. Hierbei soll mittels Analyse der elektronischen Struktur geklärt werden, warum der nucleophile Angriff (**TS1**) eine vergleichsweise niedrigere energetische Barriere aufweist, die auch im Experiment beobachtet wurde (s. Kapitel 4.1.5 und Abbildung 4.2.14).

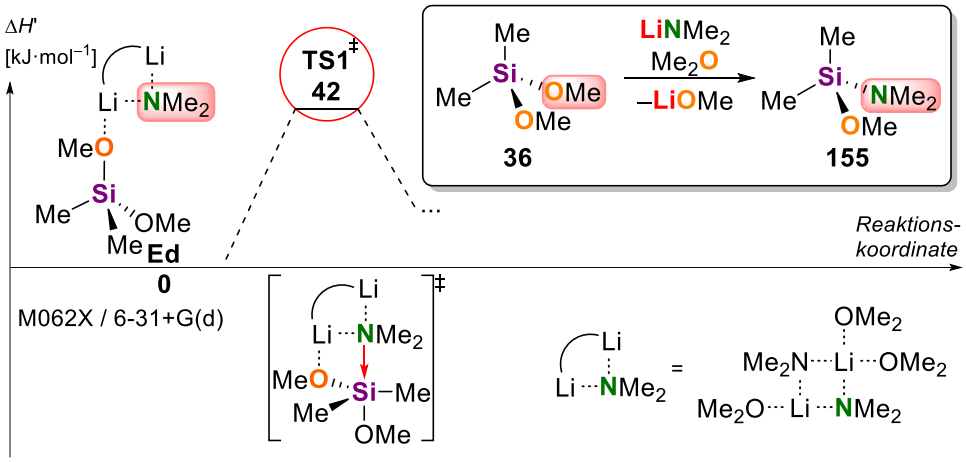


Abbildung 4.2.14 Lithiumamidsubstitution an Dimethoxydimethylsilan (**36**) mittels Lithiumdimethylamid. Den DFT-berechneten Zuständen liegen dimere Lithiumaggregate zugrunde, die durch Dimethylether-Moleküle bzw. das Dimethoxysilan **36** koordiniert werden (KZ = 4, s. Kapitel 4.1.4). Im Folgenden werden die Zustände **Ed** und **TS1** im Zuge einer Bader-Analyse topologisch analysiert.

In der Literatur sind einige Beispiele zu finden, die topologische Analysen von Übergangszuständen mithilfe des QTAIM-Ansatzes nach BADER durchführen, um die Übergangszustandsstruktur elektronisch zu analysieren und daraus wichtige mechanistische Folgerungen abzuleiten.[286]

Für die folgenden Untersuchungen wurden zunächst die zweidimensionalen Konturplots des Laplacians $\nabla^2\rho(r)$ der N–Si–O- und der N–Li–O-Ebene für beide stationäre Zustände **Ed** und **TS1** visualisiert (s. Abbildung 4.2.15).

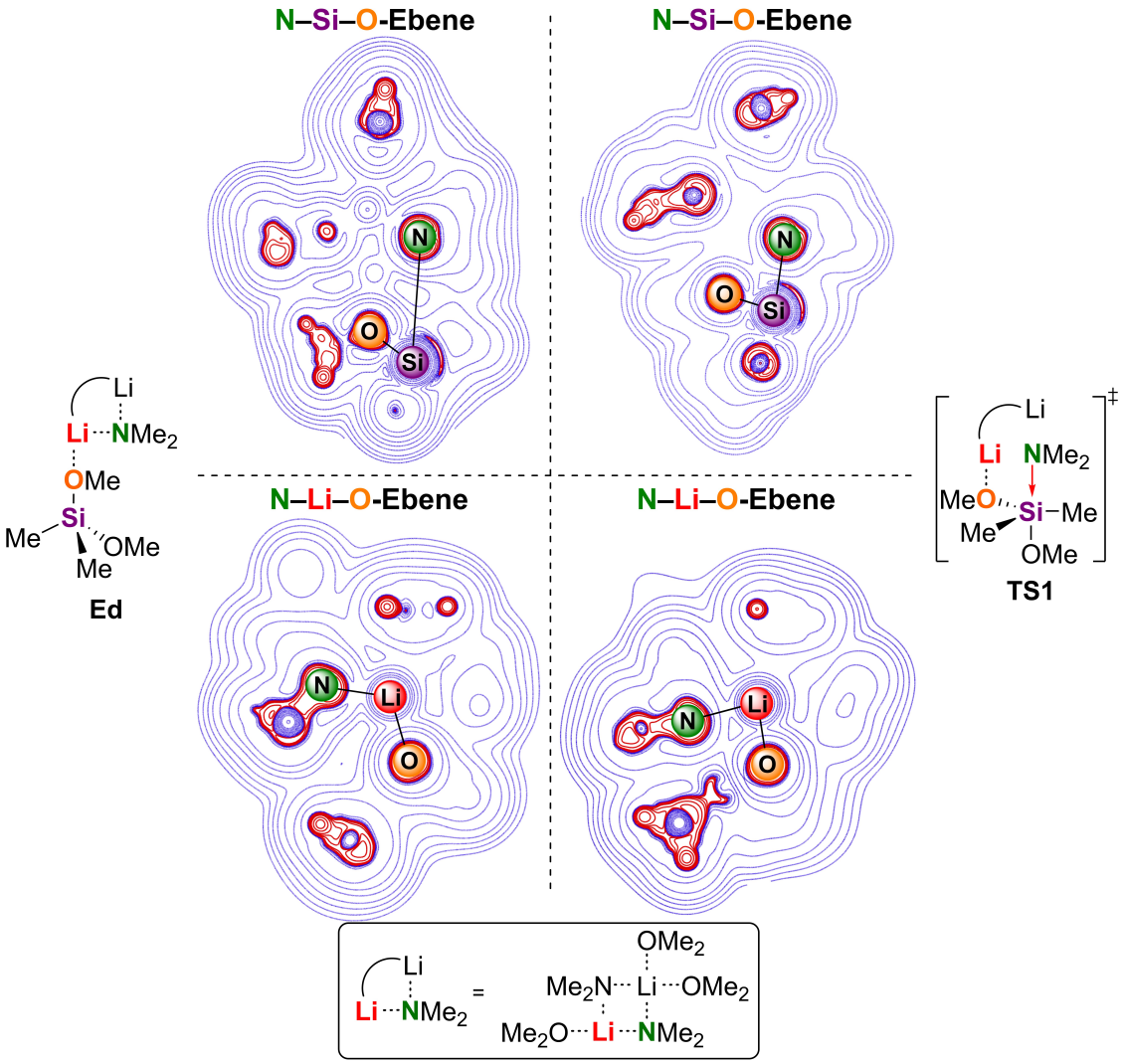


Abbildung 4.2.15 Visualisierte Konturplots der Laplacian-Werte $\nabla^2\rho(r)$ der N–Si–O- und N–Li–O-Ebenen der in Kapitel 4.1.4.1 diskutierten Zustände **Ed** und **TS1**. Beide Strukturen wurden neben den Konturebenen visualisiert. Blaue Konturlinien stellen hierbei positive Werte dar, wobei rote Konturlinien negative Werte abbilden. Quantenchemisches Niveau: M062X / 6-31+G(d).

Ein Vergleich der oben dargestellten N–Si–O-Konturebenen zeigt qualitativ lediglich einen deutlich verringerten Si–N-Abstand, der aus dem nucleophilen Angriff des Stickstoffatoms im Übergangszustand resultiert. Die im unteren Bereich dargestellten N–Li–O-Ebenen deuten dagegen auf eine wichtige Änderung in der elektronischen Struktur hin. Die Höhenlinien zwischen Sauerstoff- und Lithiumatom im Laplacian nehmen zu, sodass auf eine höhere Akkumulation der Elektronendichte in der Li–O-Bindung geschlossen werden kann. Zusätzlich ist der negative, rot dargestellte Laplacian am Stickstoffatom im Edukt **Ed** stärker in Richtung des Lithiumatoms ausgerichtet, was im Übergangszustand **TS1** abnimmt. Dies deutet auf eine elektronische Abschwächung der Li–N-Bindung hin. Um diesen Sachverhalt näher zu beleuchten, werden im Folgenden in Anlehnung an die zuvor präsentierten topologischen Analysen die Elektronendichte ρ_{BCP} und der Laplacian $\nabla^2\rho_{BCP}$ am bindungskritischen Punkt quantifiziert.

Tabelle 4.2.7 Vergleich der Elektronendichte ρ_{BCP} und des Laplacians $\nabla^2\rho_{BCP}$ am bindungskritischen Punkt inklusive Bindungslängen d_{Si-X} aus der topologischen Analyse nach BADER aus den DFT-gestützten Daten der in Kapitel 4.1.4 diskutierten modellierten Zustände **Ed** und **TS1** der Lithiumamidsubstitution am Dimethoxydimethylsilan (**36**). Neben der Si–O-Bindung wurden die Bindungspfade eines Lithiumatoms analysiert. Mithilfe von Pfeilen sind die Trends der Elektronendichte ρ_{BCP} und der Bindungslänge d_{Si-X} in den jeweiligen Zeilen visualisiert.

Chemische Bindung	Daten der topologischen BADER-Analyse	$\rho(r)$ [e·Å^{-3}]		$\nabla^2\rho(r)$ [e·Å^{-5}]		d_{X-Y} [Å]	
Si–O	**Ed**	0.70	↓	16.2	↑	1.687	↑
	TS1	0.14		19.5		1.727	
N–Li	**Ed**	0.22	↓	3.92	↑	2.011	↑
	TS1	0.14		3.34		2.140	
O_{Si}–Li	**Ed**	0.16	↑	3.84	↓	1.980	↓
	TS1	0.24		6.46		1.843	
O_C–Li	**Ed**	0.15	↓	3.59	↑	1.998	↑
	TS1	0.12		2.53		2.010	

Die qualitativ beobachteten Trends spiegeln sich auch in den tabellarisch skizzierten quantifizierten Werten wider. Die Elektronendichte in der O_{Si}–Li-Bindung nimmt zu, während sie in der N–Li-Bindung deutlich abnimmt. Parallel dazu verändern sich auch die Bindungslängen signifikant. Diese elektronische Änderung umfasst auch die Si–O_{Li}-Bindung, die nicht nur verlängert wird, sondern zusätzlich eine spürbare Verringerung der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt zeigt. Auch die etherische O–Li-Bindung wird länger und verliert an Elektronendichte, was vermutlich eine Folge des stark elektronenschiebenen Effekts des Sauerstoffatoms O_{Si} in Richtung des Lithiumatoms ist. Jedoch bleibt die BADER-Ladung dieses Sauerstoffatoms (O_{Si}) in beiden modellierten Zuständen konstant bei etwa –1.28, sodass sich aus den Ladungen selbst kein Unterschied ableiten lässt. Elektronisch lässt sich die Änderung in **TS1** erneut durch den α-Effekt am Siliciumatom erklären, der eine formal negative Ladung am Sauerstoffatom O_{Si} stabilisiert und auch die stärkere Interaktion mit dem Lithiumatom erklärt.

Insgesamt zeigt sich anhand der Analyse, dass die Methoxygruppe eine entscheidende Rolle im Reaktionsmechanismus spielt und durch die Stabilisierung des Lithiumatoms maßgeblich zur Absenkung der Aktivierungsbarriere beiträgt. Diese funktionelle Bedeutung konnte durch die Elektronendichtestudien klar belegt werden und verifiziert darüber hinaus die mechanistische Plausibilität dieses nukleophilen Angriffs. Das gezeigte Beispiel verdeutlicht, in welchem Maße sich Reaktivitäten und Stabilitäten mithilfe elektronendichtebasierter Analysen fundiert beschreiben und mechanistisch interpretieren lassen.

Exkurs: Strukturchemische Analysen in Kooperationsprojekten mit anderen Arbeitsgruppen

Die bis hierhin aufgezeigten Strukturuntersuchungen verdeutlichen die Bedeutung der Analyse chemischer Verbindungen auf molekularer Ebene. Sie zeigen, welche entscheidenden Informationen sich aus solchen Studien für das Verständnis chemischer Fragestellungen ableiten lassen. Für die diskutierten Elektronendichtestudien sind Kristalle von sehr hoher Qualität erforderlich, um eine Auflösung von mindestens $d = 0.44$ Å zu erreichen und damit Bindungselektronendichten quantitativ analysieren, vergleichen und visualisieren zu können.

Die im Rahmen dieser Dissertation entstandenen vierzehn wissenschaftlichen Publikationen unterstreichen exemplarisch den wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn, den Einkristallstrukturanalysen nicht nur für die klassische Strukturchemie, sondern ebenso für angrenzende Forschungsfelder wie molekulare Wirkstoffforschung, Materialentwicklung oder bioorganische Fragestellungen ermöglichen. Die Arbeiten wurden in Kooperation mit unterschiedlichen Forschungspartnern durchgeführt – darunter KNORR *et al.* (acht Publikationen), LOH *et al*. (drei Publikationen), WU *et al.* (eine Publikation), WALDMANN *et al.* (eine Publikation) und HANSMANN *et al.* (eine Publikation).

- R. Esken, P. Antoni, Y. Lorenz, C. Burdenski, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, M.M. Hansmann, *Imidazo[1,5-a]pyridines – A Versatile Platform for Structurally Distinct N-Heterocyclic Olefins and π-Extended Heterocycles*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202506305; *Angew. Chem.* **2025**, e202506305.
- S. Salhi, D. Kanzari-Mnallah, I. Jourdain, M. Knorr, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, H. M'rabet, A. Ben Akacha, *Synthesis of N-p-Fluorothiosemicarbazone and of Bis(N-p-Fluorophenylthiourea): Crystal Structure and Conformational Analysis of N,N'-Bis(4-Fluorophenyl)Hydrazine-1,2-Bis(Carbothioamide)*, *Molbank* **2024**, *2024*, M1926.
- W. Arar, N. Ekici, M. Knorr, I. Jourdain, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, *Coordination of O-Propyl-N-phenylthiocarbamate to HgI_2 and the Crystallographic Characterization of an Anilinium Chloride Thiocarbamate Adduct*, *Molbank* ***2024***, *2024*, M1923.
- Q. Gaudillat, J.-L. Kirchhoff, I. Jourdain, V. Humblot, A. Figarol, M. Knorr, C. Strohmann, L. Viau, *Coordination Assemblies of Acetylenic Dithioether Ligands on Silver(I) Salts: Crystal Structure, Antibacterial and Cytotoxicity Activities*, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 19249.
- H. Jelizi, A. Toumi, F.I.A. Abdella, I. Daoud, S. Boudriga, A.K. Alshamari, T.Y.A. Alanazi, A.A. Alrashdi, Edziri, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Synthesis of Tetracyclic Spirooxindolepyrrolidine-Engrafted Hydantoin Scaffolds: Crystallographic Analysis, Molecular Docking Studies and Evaluation of Their Antimicrobial, Anti-Inflammatory and Analgesic Activities*, *J. Mol. Struct.* **2024**, *1308*, 138104.

- H. Guo, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C.C.J. Loh, *Asymmetric Pd/Organoboron-Catalyzed Site-Selective Carbohydrate Functionalization with Alkoxyallenes Involving Noncovalent Stereocontrol*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202400912; *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202400912.
- D. Kanzari, S. Salhi, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, M.L. Efrit, A.B. Akacha, *Synthesis of β-Ketoamide and Oxazolone Derivatives from Cycloalkanones: Structural and Computational Analysis*, *J. Mol. Struct.* **2024**, *1317*, 139035.
- H. Guo, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C.C.J. Loh, *Exploiting π and Chalcogen Interactions for the β-Selective Glycosylation of Indoles through Glycal Conformational Distortion*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202316667; *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202316667.
- H. Aoyama, C. Davies, J. Liu, A. Pahl, J.-L. Kirchhoff, R. Scheel, S. Sievers, C. Strohmann, M. Grigalunas, H. Waldmann, *Collective Synthesis of Sarpagine and Macroline Alkaloid-Inspired Compounds*, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202303027.
- I. Jourdain, M. Knorr, T. Charenton, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, M. Othman, *(μ_2-η^4-N-(2-Butynyl)phthalimide)(hexacarbonyl)dicobalt*, *Molbank* **2023**, *2023*, M1545.
- W. Ma, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C.C.J. Loh, *Cooperative Bifurcated Chalcogen Bonding and Hydrogen Bonding as Stereocontrolling Elements for Selective Strain-Release Septanosylation*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 26611.
- A.K.A. Veettil, J.-L. Kirchhoff, L. Brieger, C. Strohmann, P. Wu, *Streamlined Synthesis of C(sp^3)-Rich N-Heterospirocycles Enabled by a Transient Directing Group Strategy*, *ACS Omega* **2023**, *8*, 1168.
- A. Toumi, S. Boudriga, Y.M. Mandour, A.A. Mekki, M. Knorr, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, M. Sobeh, *Design of Novel Enantiopure Dispirooxindolopyrrolidine-Piperidones as Promising Candidates toward COVID-19: Asymmetric Synthesis, Crystal Structure and In Silico Studies*, *Molecules* **2022**, *27*, 3945.

Die nachfogenden Beispiele, die im Rahmen mehrjährig bestehender Kooperationsprojekte entstanden sind, sollen die Relevanz zweier zentraler Anwendungsbereiche von Festkörperstrukturen exemplarisch aufzeigen. Diese Merkmale sind insbesondere für chemisch-biologische Anwendungen von großer Bedeutung und leisten einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis molekularer Wirkprinzipien in biologischen Systemen. Ein zentrales strukturchemisches Merkmal, das für das Verständnis molekularer Eigenschaften und Funktionalitäten im festen Zustand zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist die Art und Weise, wie sich Moleküle im Kristall über nicht-kovalente Wechselwirkungen organisieren.

Supramolekulare Kontakte, wie z.B. Wasserstoffbrücken, VAN-DER-WAALS-Kräfte oder π-π-Wechselwirkungen, steuern nicht nur die räumliche Orientierung einzelner Moleküle, sondern prägen auch deren Aggregation zu übergeordneten Motiven wie Ketten, Schichten oder Netzwerken.

In der 2022 eigens mitpublizierten Arbeit von KNORR *et al.* mit dem Titel *Design of Novel Enantiopure Dispirooxindolopyrrolidine-Piperidones as Promising Candidates toward COVID-19: Asymmetric Synthesis, Crystal Structure and In Silico Studies* (*Molecules* **2022**) zu Dispirooxindolopyrrolidid-Piperidone wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse supramolekulare eindimensionale Anordnungen identifiziert, die durch im Festkörper untersuchte Wasserstoffbrücken stabilisiert sind und eine präzise räumliche Ausrichtung ermöglichen (s. Abbildung 4.2.16).[287] Ein Jahr später wurde bei verwandten Spiroverbindungen mit Hydantoin-Motiv in einer weiteren Publikation (*Synthesis of Tetracyclic Spirooxindolepyrrolidine-Engrafted Hydantoin Scaffolds: Crystallographic Analysis, Molecular Docking Studies and Evaluation of Their Antimicrobial, Anti-Inflammatory and Analgesic Activities, Molecules* **2023**) eine ähnliche Strukturorganisation nachgewiesen, wobei hier vor allem die stereochemische Relativkonfiguration einkristallröntgenstrukturanalytisch aufgeklärt wurde.[288] Beide angeführten Arbeiten zeigen, wie über kristallographische Methoden nicht nur die relative Konfiguration, sondern auch die Orientierung funktioneller Gruppen im Molekülraum erfasst werden kann. Die so gewonnenen Informationen ermöglichen es zudem, Bindungslängen und Bindungswinkel präzise zu bestimmen, was die Präzision der DFT-gestützten Docking-Studien maßgeblich erhöht. Durch die im Experiment verifizierte strukturelle Aufklärung können diese rechnerischen Verfahren mit mehr Daten und somit auch mit höherer Genauigkeit durchgeführt werden, wodurch eine robustere Datengrundlage für maschinelles Lernen geschaffen wird. Dies konnte auch in einer dritten Publikation (*Synthesis of isomeric β-cycloalkoxyphosphonated hydrazones containing a dioxaphosphorinane ring: Configurational and conformational investigation and molecular docking analysis*, *J. Mol. Struct.* **2023**) erfolgreich dargestellt und auf andere chemische Substrate übertragen werden.[289]

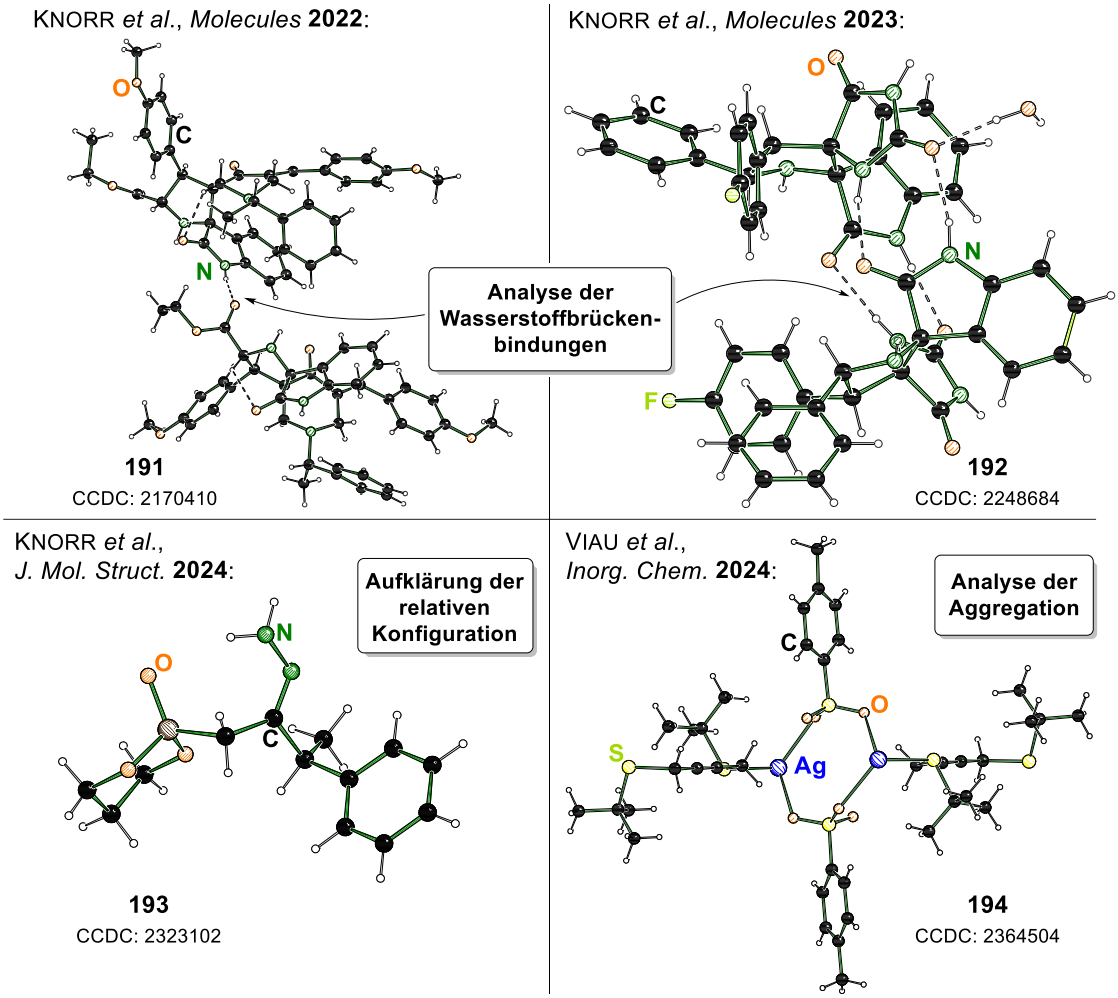


Abbildung 4.2.16 Übersicht ausgewählter molekularer Strukturen im Festkörper, die in Zusammenarbeit mit KNORR *et al.*[287–289] und VIAU *et al.*[290] hinsichtlich supramolekularer Wechselwirkungen und biologischer Aktivität einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.[i]

In einer im Rahmen eines Forschungsaufenthalts in Frankreich gemeinsam finalisierten Kooperation mit VIAU *et al.* konnte gezeigt werden, wie entscheidend die Festkörperstruktur für das Verständnis funktionaler Materialeigenschaften ist. Anhand von Silber-Dithioether-Koordinationspolymeren, synthetisiert mit acetylenischen Dithioether-Liganden, wurde durch die Analyse ihrer Aggregation mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse der strukturelle Einfluss in Korrelation mit Stabilität, Silberionenfreisetzung und antimikrobieller Aktivität gebracht. Die kristallographisch aufgeklärten Koordinationsgeometrien und supramolekularen Wechselwirkungen erlauben Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die ohne die Betrachtung der Festkörperstruktur nicht möglich gewesen wären. Dieses Beispiel verdeutlicht, wie stark Geometrie und Orientierung im Kristallgitter die Freisetzung von Silberionen und damit die

[i] Strukturelle Details der hier dargestellten Verbindungen im Festkörper sowie weiterführende Untersuchungen zur abgeleiteten Molekülstruktur im Rahmen von Docking-Studien oder biologischen Aktivitätsanalysen sind in den eigens mitpublizierten Fachzeitschriftenartikeln diskutiert.

biologische Wirksamkeit in den entsprechenden Verbindungen beeinflussen und wird in der Publikation *Coordination Assemblies of Acetylenic Dithioether Ligands on Silver(I) Salts: Crystal Structure, Antibacterial and Cytotoxicity Activities* (*Inorg. Chem.* **2024**) umfangreich diskutiert (s. Abbildung 4.2.16).[290]
Zusammenfassend wird also deutlich: Die Analyse der Festkörperstruktur ist essenziell, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf molekularer Ebene besser verstehen zu können.

Neben diesen supramolekularen Wechselwirkungen lässt sich auch die absolute Konfiguration als entscheidendes Strukturmerkmal im Festkörper eindeutig bestimmen. Durch diffraktometrische Analysen in chiralen Raumgruppen kann sie unabhängig von Lösungsmittel- und Aggregationseinflüssen mit hoher Präzision über den FLACK-Parameter[244] zugewiesen werden. Dies ist insbesondere bei asymmetrisch synthetisierten Verbindungen von zentraler Bedeutung, da sich die definiert-mechanistisch aufgebaute Stereoselektivität nur unter Kenntnis der absoluten Konfiguration strukturell fundiert erfassen lässt.

In der mit LOH *et al*. publizierten Kooperationsarbeit *Cooperative Bifurcated Chalcogen Bonding and Hydrogen Bonding as Stereocontrolling Elements for Selective Strain-Release Septanosylation* (*J. Am. Chem. Soc*. **2023**), die sich mit der stereokontrollierten Synthese von Siebenring- Glycosiden auseinandersetzt, wurde die absolute Konfiguration neuartiger chiraler funktionalisierter Septanoside bestimmt und konnte anhand der beobachteten Enantioselektivität in Einklang mit dem postulierten Reaktionsmechanismus gebracht werden. Solche Verbindungen dienen dabei als wichtige α-selektiv funktionalisierte Septanoside in der Zuckerchemie (s. Abbildung 4.2.17).[291] In einer weiteren Studie (*Exploiting π and Chalcogen Interactions for the β-Selective Glycosylation of Indoles through Glycal Conformational Distortion*, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2024**) wurde die β-selektive C- und N-Glykosylierung von Indolen mittels nicht-klassischer σ-Loch-Katalyse untersucht. Bei einem solchen σ-Loch handelt es sich um eine elektrostatisch positive Region auf der Verlängerung einer chemischen Bindung, die eine anisotrope Elektronenverteilung zur Folge hat. Es fungiert als nicht-kovalente Aktivierungsstelle, die über gerichtete Wechselwirkungen mit dem Substrat dessen Reaktivität und Orientierung im Raum beeinflusst. So kommt es in Kombination mit π-Wechselwirkungen zu einer hoch selektiven β-Glykosylierung mit klarer Kontrolle über Position- und Enantiomerenselektivität der Produkte, was zusätzlich auch durch DFT-Berechnungen gestützt und mechanistisch nachvollzogen werden konnte. Die Kristallstruktur eines Glykosylierungsprodukts bestätigte dabei eindeutig die absolute Konfiguration am Kohlenstoffzentrum. Diese Klasse von Indolylglycosiden besitzt besondere Relevanz aufgrund ihrer metabolischen Stabilität und wird als Leitstruktur für antidiabetische und neuroprotektive Wirkstoffe erforscht.[292]

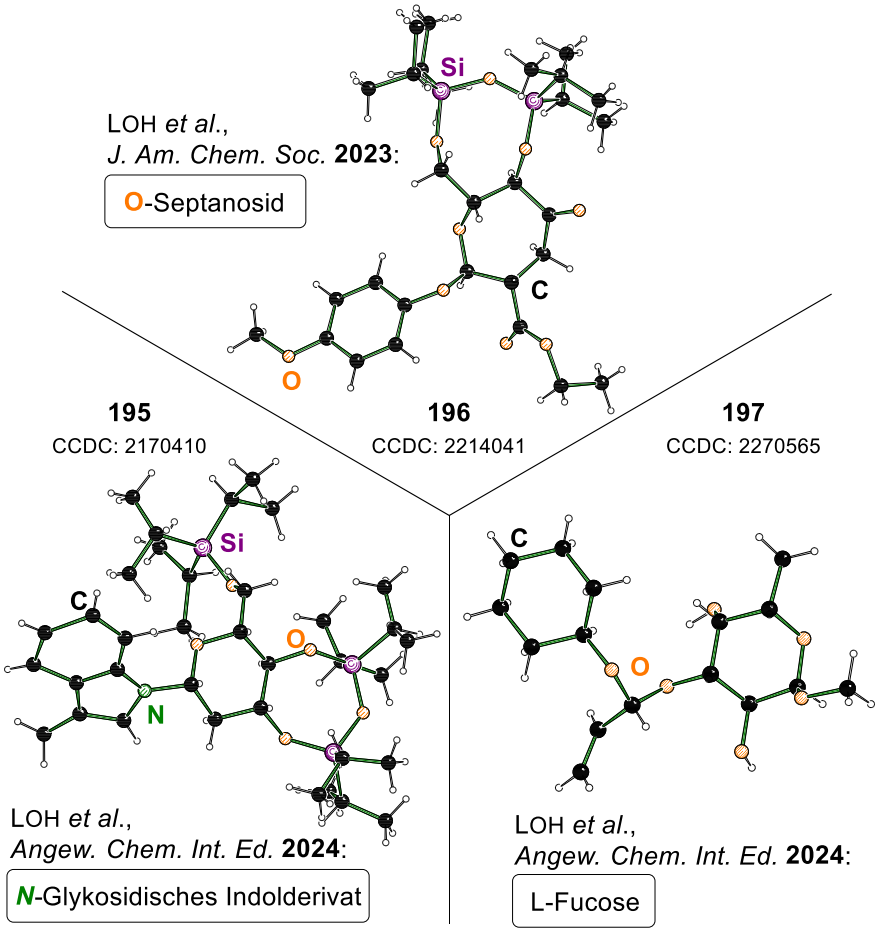


Abbildung 4.2.17 Übersicht der molekularen Strukturen im Festkörper, die in Zusammenarbeit mit LOH *et al.*[291–293] hinsichtlich ihrer absoluten Konfiguration aufgeklärt wurden, um aus der Struktur Korrelationen des mechanistischen Prozesses und der damit verbundenen stereochemischen Selektivität abzuleiten.

Im dritten ausgewählten Beispiel (*Asymmetric Pd/Organoboron-Catalyzed Site-Selective Carbohydrate Functionalization with Alkoxyallenes Involving Noncovalent Stereocontrol, Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**) wurde die stereochemische Zuweisung von MICHAEL-Addukten aus asymmetrischen Additionen an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen vorgenommen. Auch hier bestätigte die absolute Konfiguration die bevorzugte stereochemische Differenzierung und ermöglichte Rückschlüsse auf die katalytisch aktive Übergangszustandsgeometrie. Die Produkte stellen dabei funktionalisierte Bausteine für die gezielte Modifikation bioaktiver Naturstoffgerüste dar.[293]

Alle untersuchten Verbindungen kristallisierten in chiralen Raumgruppen, bei der die anschließende Strukturverfeinerung die jeweiligen FLACK-Parameter[244] auf annähernd null quantifizieren konnte. Dies erhöht die Aussagekraft der Strukturanalysen, da die C-stereogenen Zentren der dargestellten Stereoisomere mit sehr hoher Zuverlässigkeit und statistischer Signifikanz aufgeklärt werden konnten.

Wie die beispielhaft zitierten gemeinsamen Kooperationsarbeiten mit den Arbeitsgruppen KNORR et al., VIAU *et al.* und LOH *et al.* stellvertretend zeigen, erweist sich die Einkristallröntgenstrukturanalyse insgesamt als zuverlässige und einzigartige analytische Methode, mit der nicht nur die Reaktivität funktioneller Gruppen durch Elektronendichtestudien aufgeklärt, sondern auch der stereochemische Verlauf asymmetrischer Synthesen eindeutig bestimmt werden kann. Darüber hinaus ermöglicht die Methode die präzise Analyse supramolekularer Wechselwirkungen, vor allem bezüglich der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen, mit direkter Relevanz für biologische Anwendungen wie Docking-Studien.

4.2.3 Studien zur metallfreien Si–N-Bindungsbildung mithilfe von Aminen

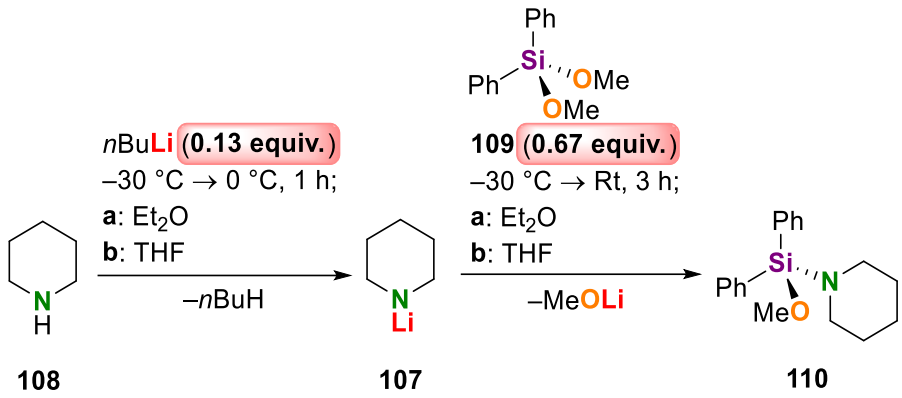
Die bislang beschriebenen Synthesen zum Aufbau von Si–N-funktionalisierten Silanen wurden sämtlich unter Verwendung *in situ* generierter Lithiumamide durchgeführt. Diese entstanden in nahezu allen Fällen durch Deprotonierung des entsprechenden Amins mit *n*-Butyllithium. Da in den letzten Jahren eine signifikant steigende Nachfrage nach den zugrunde liegenden Lithium-basierten Rohstoffen für die Batteriezellproduktion zu verzeichnen ist, stellen Organolithiumreagenzien jedoch eine teure und aktuell schwer verfügbare Ressource dar. Diese Entwicklung ist insbesondere auf die Elektrifizierung des Verkehrssektors und die weltweit zunehmende Produktion von Elektrofahrzeugen zurückzuführen.[294]

Vor diesem Hintergrund zielen die folgenden Untersuchungen darauf ab, den Aufbau von Si–N-Bindungen unter reduziertem Einsatz oder sogar vollständigem Verzicht von Lithiumreagenzien zu realisieren. Nach den bisherigen Erkenntnissen ist ohne solche Lithiumorganyle bzw. Lithiumamide zudem von einem veränderten Reaktionsmechanismus am Siliciumzentrum auszugehen, da keine Vorkoordination der Methoxygruppe an das Lithiumzentrum erfolgen kann.

Im Folgenden sollen zwei alternative Ansätze skizziert werden, welche das oben beschriebene Verfahren weiterentwickeln und die daraus resultierenden Fragestellungen adressieren:

1. ***Substöchiometrische Mengen an* n-*Butyllithium:*** *Führt der Einsatz von lediglich 20 mol% n-Butyllithium dennoch zu einer quantitativen Si–N-Bindungsbildung?*
2. ***Lithiumorganylfreie Synthese****: Ist die Einführung von Si–N-Bindungen an Methoxysilanen auch mithilfe metallfreier Additive möglich?*

Zur Beantwortung der ersten Fragestellung wurden zwei Experimente in Diethylether und THF durchgeführt, bei denen *n*-Butyllithium lediglich in einem Verhältnis von 20 mol% in Bezug auf das verwendete Dimethoxydiphenylsilan (**109**) eingesetzt wurde. Die Reaktion wurde initial bei einer Temperatur von –30 °C durchgeführt. Der Umsatz wurde mittels GC/EI-MS-Analytik verfolgt und durch quantitative NMR-Spektroskopie evaluiert (s. Schema 4.2.8). Wie bereits vorab angenommen, fand in Analogie zur 20%igen *in situ* Generierung des Lithiumamids auch nur eine ca. 20%ige Umsetzung des Dimethoxysilans statt. Das im Überschuss (1.50 equiv.) eingesetzte Piperidin (**108**) hat die Methoxygruppe somit nicht unter den durchgeführten Reaktionsparametern substituiert.



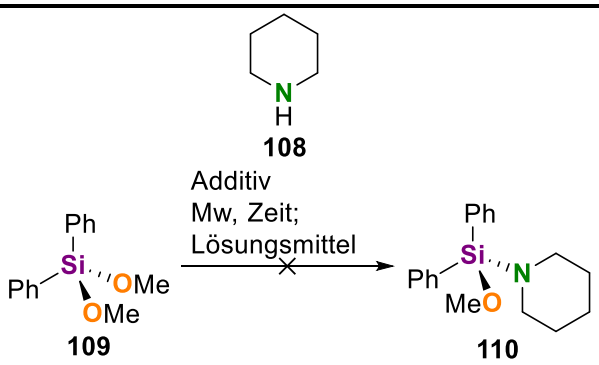
Schema 4.2.8 Versuchte quantitative Umsetzung des Dimethoxysilans **109** mit substöchiometrischen Mengen Lithiumpiperidid (**107**), das mittels *n*-Butyllithium *in situ* aus Piperidin (**108**) erzeugt wurde. Das Aminomethoxysilan **110** konnte nur in dem Umfang gebildet werden, wie *n*-Butyllithium in Äquivalenz eingesetzt wurde.

Anschließend wurde die Reaktion in THF nach Zugabe des Dimethoxysilans in der Labormikrowelle bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt, wobei die gleiche Beobachtung quantitativ nachgewiesen werden konnte. Die Idee hinter dem Einsatz von substöchiometrischen Mengen an *n*-Butyllithium war die potenzielle Bildung von weiterem Lithiumpiperidid, was aus dem als Koppelprodukt anfallenden Litiummethanolat gebildet werden sollte. Dies wurde allerdings trotz hoher Reaktionstemperaturen nicht beobachtet, sodass es zu keiner Lithiierung des Amins durch das Alkoxid gekommen ist. Dies steht im Einklang mit dem HSAB-Konzept, bei dem das harte Sauerstoff-Anion mit dem harten Lithium-Kation besser bzw. energetisch stabilisierender wechselwirkt.[2]

Mit dieser Beobachtung wurde der Fokus auf die zweite Fragestellung gerichtet, die eine metallfreie Substitution einer Methoxygruppe zum Aufbau einer Si–N-Bindung adressiert. Zur weiteren Untersuchung wurde erneut auf das bereits analysierte Modellsystem zurückgegriffen, bestehend aus Piperidin als reagierendem Amin und Dimethoxydiphenylsilan (**109**). Ohne Anwesenheit eines Metalls, etwa in Form von gelösten Lithiumorganylen, ist erneut kein S_Ni-, sondern ein S_N2-Mechanismus anzunehmen. Es ist davon auszugehen, dass der Mechanismus konzertiert verläuft, wobei Piperidin nucleophil am Siliciumzentrum angreift und gleichzeitig eine Methoxygruppe abgespalten wird.[198,248] Um die Reaktion möglich zu machen, müssten Additive eingesetzt werden, die die Nucleophilie des angreifenden Piperidins erhöhen und gleichzeitig die abgehende Methoxygruppe bestmöglich stabilisieren, um sie zu einer guten Abgangsgruppe zu machen.

Zu diesem Zweck wurde zum einen die nicht-nucleophile organische Base DBU eingesetzt, um durch Deprotonierung des Piperidins dessen Nucleophilie zu steigern. Parallel hierzu wurde Trifluoressigsäure (CF_3COOH) als saures Reagenz verwendet, um durch Protonierung der Methoxygruppe deren Abgang zu erleichtern (s. Tabelle 4.2.8).

Tabelle 4.2.8 Übersicht der versuchten lithiumfreien Synthese des Piperidinomethoxysilans **110**, das ausgehend vom Dimethoxysilan **109** mittels Piperidin (**108**) synthetisiert werden sollte. Es wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen untersucht, bei denen die in den Spalten dargestellten Parameter systematisch verändert wurden.



Eintrag	Additiv	Äquivalente an Piperidin	Lösungsmittel	Zeit	Mikrowelle	Beobachtung*
1	-	1.50	*n*-Heptan	10 h	*P* = 200 W, *T* = 60 °C	Keine Produktbildung
2	DBU (1.30 equiv.)	1.30	DMSO	2 h	*P* = 200 W, *T* = 100 °C	Keine Produktbildung
3	DBU (1.30 equiv.)	1.30	*i*PrOH	2 h	*P* = 200 W, *T* = 80 °C	Bildung von *iso*-Propoxysilanen nachweisbar
4	DBU (1.20 equiv.)	50.0	Piperidin	1 h	*P* = 200 W, *T* = 110 °C	Keine Produktbildung
6	CF_3COOH (1.20 equiv.)	50.0	Piperidin	1 h	*P* = 100 W, *T* = 110 °C	Keine Produktbildung

* Die Beobachtungen wurde mithilfe von GC/EI-MS-Analytik durch Probeentnahme der entsprechenden Reaktionslösungen nachgewiesen, um die Reaktionen hinsichtlich des Umsatzes und der Selektivität zu untersuchen.

Trotz einer Vielzahl an getesteten Reaktionsparametern konnte bei keinem der sechs in der Tabelle gelisteten Einträge die Produktbildung des Aminomethoxysilans **110** nachgewiesen werden. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür liegt in der hohen energetischen Barriere für den nucleophilen Angriff des Amins durch den Rückseitenangriff am Siliciumzentrum, also gegenüber der abgehenden Methoxygruppe. Allerdings könnte nicht nur dieser kinetische Aspekt eine Rolle spielen. Vielmehr scheint auch die thermodynamische Instabilität des gebildeten Aminomethoxysilans **110** in Anwesenheit eines Alkohols entscheidend zu sein. Selbst wenn es zwischenzeitlich zur Bildung des Silans käme, würde dieses im Anschluss unmittelbar eine Alkoholyse durchlaufen, die dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Substitutionsmechanismus folgt. Somit wäre keine Si–N-Bindung ausgehend von einer Methoxygruppenabspaltung am Siliciumzentrum mittels Aminen ohne thermodynamisch stabiles Koppelprodukt synthetisch zu erzeugen.

Allerdings wurde bei der anschließenden Analyse von der in Eintrag 3 untersuchten Reaktion eine interessante und vorab nicht zu erwartende Beobachtung gemacht. Hierbei fungierte nicht Piperidin als angreifendes Nucleophil, sondern *iso*-Propanol als im Überschuss vorliegendes Lösungsmittel (50.0 equiv). Dieses substituierte eine bzw. beide Methoxygruppen am Siliciumzentrum. Beide Alkoxysilane **191** und **192** konnten GC/EI-MS-analytisch sowie anschließend mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Besonderheit hierbei stellt die hohe selektive Anreicherung des Einfachsubstitutionsprodukts **191** dar, obwohl *iso*-Propanol im Überschuss vorlag (s. Abbildung 4.2.18).

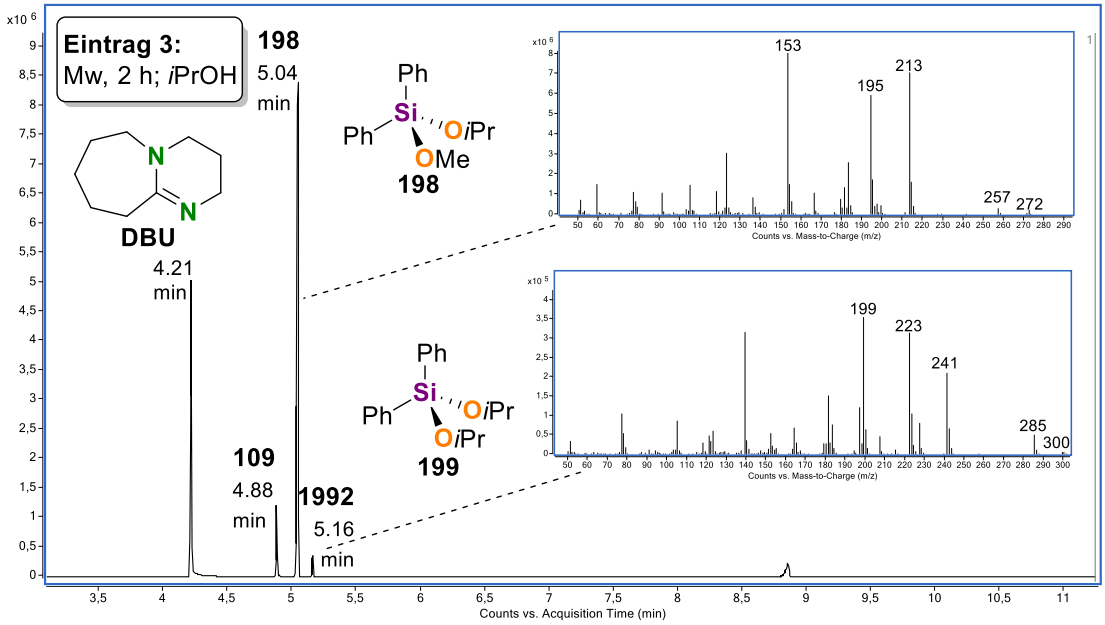


Abbildung 4.2.18 Ausschnitt des Chromatogramms inklusive Massenspektren der nachgewiesenen Produkte von Eintrag 3 aus Tabelle 4.2.8. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden in einer Labormikrowelle wurde der Reaktionslösung eine Probe entnommen, die mit Diethylether verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht wurde.

Ein selektiver Zugang solcher Alkoxysilane mit unterschiedlichen Alkoxyfunktionalitäten wurde bereits in neuen Studien von GREB und VON DELIUS *et al*. in einem umfangreichen Screening untersucht, wobei keine selektiven Synthesemöglichkeiten erschlossen wurden.[205,295] Da bereits im Initialexperiment eine deutliche Anreicherung von **191** beobachtet werden konnte, wurde diese wegweisende Beobachtung zum Anlass genommen, im letzten Teil der Arbeit gezielt den selektiven Zugang solcher Alkoxymethoxysilane – also durch den direkten Methoxy-Alkoxyaustausch am Siliciumzentrum – systematisch zu untersuchen und hinsichtlich seiner Selektivität zu quantifizieren. Ein zentrales Ergebnis war die Beobachtung, dass sich unter bestimmten Bedingungen, insbesondere bei Einsatz basischer Additive und erhöhter Temperaturen in der Labormikrowelle, ein selektiver Austausch der Methoxygruppe gegen eine *iso*-Propoxygruppe realisieren lässt. Dies wirft die grundlegende Frage auf, inwieweit sich eine solche Substitution auch

auf andere Methoxysilane, verschiedene Alkohole sowie auf variierende Reaktionsbedingungen übertragen lässt. Die gewonnenen Erkenntnisse könnten damit den selektiven Weg zu neuen, direkten Syntheserouten für mehrfach O-funktionalisierte Silane ebnen.

Solche Organoalkoxysilane mit unterschiedlichen Alkoxyfunktionalitäten könnten insbesondere in den Materialwissenschaften sowie in der Polymerchemie als molekulare Vorläufer von hohem Interesse sein. Alkoxysilane treten als Si–O-Bausteine besonders in der Materialwissenschaft als Haftvermittler zwischen anorganischen und organischen Bestandteilen sowie in der Polymerchemie in Erscheinung.[296] Dabei wäre es äußerst interessant, wenn sich aufgrund der sterisch und elektronisch differenzierenden Eigenschaften der Alkoxyfunktionen, die letztlich als Abgangs- bzw. Hydrolysegruppen agieren, gezielte Unterschiede zeigen ließen. Größere *tert*-Butoxygruppen könnten gegenüber Hydrolysen bzw. den anschließenden Kondensationsreaktionen inert sein und dennoch durch die ionische, molekulare Si–O-Bindung wichtige Material- bzw. Polymereigenschaften ermöglichen.

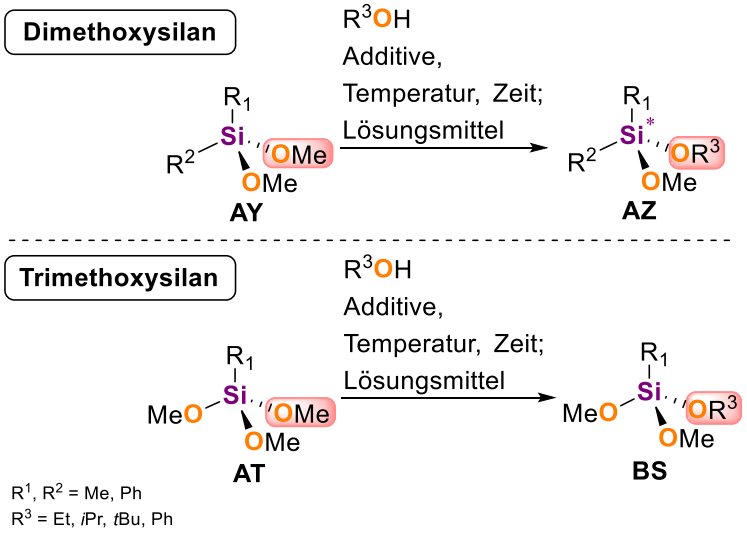
Fazit: *Die in Kapitel 4.2 durchgeführten Transformationen an funktionalisierten Aminomethoxysilanen zeigen, dass eine selektive und reagenzspezifische Funktionalisierung der Si–N-Bindung mittels unterschiedlicher Alkohole möglich ist. Si–O- und Si–C-Bindungen bleiben davon unbeeinflusst und reagieren unter den Bedingungen nicht.*

*Nachdem mithilfe verschiedener Alkoholyse-Reaktionen ein einfacher und ohne Aufreinigung möglicher Zugang zu Alkoxymethoxysilanen etabliert wurde, wurde die Elektronendichte der Si–O-, Si–N- und Si–C-Bindungen der bereits skizzierten hochaufgelösten Festkörperstrukturen in experimentellen Elektronendichtestudien analysiert. Hierbei zeigte sich, dass Si–O-Bindungen einen stark ionischen Charakter aufweisen, der in Si–N-Bindungen ähnlich stark ausgeprägt ist und in schwach ionischen Si–C-Bindungen in dieser Form nicht vorliegt. Sowohl experimentelle MM-verfeinerte und DFT-berechnete Daten lieferten die gleichen Trends für BADER-Ladungen, Elektronendichte ρ_{BCP} und Laplacian-Werte $\nabla^2\rho_{BCP}$, die die vorherige These allesamt unterstützen. Aufgrund dieses hohen Grades an Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie lassen sich solche Studien auch auf berechnete Übergangszustände ausweiten. Darüber hinaus lassen sie einen elektronischen Vergleich zwischen Grundzuständen und Übergangszuständen zu, wie das diskutierte Beispiel des Prälithiierungskomplexes (**Ed**) und des nucleophilen Angriffs (**TS1**) zeigt.*

Bei Studien zur metallfreien Synthese von Aminosilanen zeigte sich, dass der Aufbau von Si–N-Bindungen mit Metallamiden durch die Bildung stark begünstigter Metallalkoxide limitiert ist. Dadurch rückte eine alternative Reaktivität in den Fokus: Ein direkter und selektiver Austausch von Methoxygruppen am Siliciumzentrum ist mit Alkoholen unter basischen Bedingungen möglich. Dieser Punkt wird den Fokus des folgenden Kapitels darstellen.

4.3 Untersuchungen von selektiven Alkoxyaustauschreaktionen an Methoxysilanen

Das letzte Kapitel dieser Arbeit greift die zuvor diskutierte Beobachtung aus Kapitel 4.2.3 auf, bei dem eine selektive Methoxysubstitution mit einem Alkohol unter basischen Bedingungen nachgewiesen wurde. Im Zuge dessen sollen in den folgenden Untersuchungen umfangreiche Selektivitätsscreenings zu solchen Methoxy-Alkoxyaustauschreaktionen an Dimethoxysilanen **AY** und Trimethoxysilanen **AT** mit unterschiedlichen Alkoholen durchgeführt werden, um Rückschlüsse auf wichtige monosubstitutionsselektive Schlüsselparameter ziehen zu können (s. Schema 4.3.1).



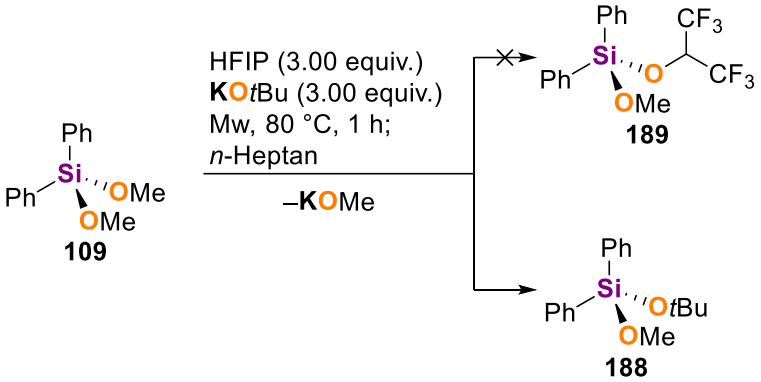
Schema 4.3.1 Übersicht der in diesem Kapitel zentral zu analysierenden Methoxy-Alkoxyaustauschreaktionen an Dimethoxy- und Trimethoxysilanen **AY** und **AT** mit unterschiedlichen Alkoholen und Reaktionsbedingungen. Der Fokus bei den Untersuchungen liegt in der selektiven Monosubstitution einer Methoxyfunktionalität.

Für die Studien sollen dabei die nachfolgenden vier Leitfragen sukzessiv beantwortet werden, um den Zugang von Silanen mit unterschiedlichen Alkoxysilanen selektiv zu ermöglichen sowie darüber hinaus die Reaktivität dieser unterschiedlichen Alkoxyfunktionalitäten zu analysieren:

1. *Können Methoxy-Alkoxyaustauschreaktionen in Analogie zum Initialexperiment auf andere Systeme ausgeweitet werden? Welche Reaktionsbedingungen sind hierfür entscheidend?*
2. *Welche Rolle spielt der pH-Wert für solche Austauschreaktionen? Sind solche Substitutionen auch bei pH-neutralen Bedingungen zu beobachten?*
3. *Welche synthetischen Herausforderungen bestehen beim selektiven Methoxy-Alkoxy-austausch? Und lässt sich diese Strategie auf andere Funktionalitäten bzw. Si–N,O,C-funktionalisierte Verbindungen ausweiten, ohne dabei andere funktionelle Gruppen zu substituieren?*
4. *Weisen unterschiedliche Alkoxyfunktionalitäten am Siliciumzentrum unterschiedliche Reaktivitäten auf, sodass diese selektiv ausgetauscht werden können?*

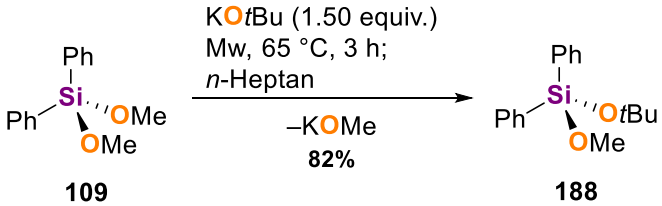
4.3.1 Selektive Synthese von *tert*-Butoxyfunktionalisierten Silanen

Zunächst wurden die Synthesen aus Kapitel 4.2.1, die an Si–N-funktionalisierten Silanen nicht möglich waren, wiederholt bzw. erneut in den Fokus gestellt. Es wurde überprüft, ob ein Austausch einer Methoxygruppe unter Verwendung von HFIP und *tert*-Butanol nachgewiesen werden kann (s. Schema 4.2.7). Bei diesen versuchten Synthesen wurden die beiden Basen DBU und Kalium-*tert*-butanolat (kurz: KO*t*Bu) verwendet, um die Nucleophilie des angreifenden Alkohols zu erhöhen und gleichzeitig den pH-Wert zu verändern. Sowohl in *n*-Heptan als auch in THF konnte bei der Verwendung von DBU als Base keine Substitution mit HFIP beobachtet werden, während es unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat in *n*-Heptan zur Bildung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** kam (s. Schema 4.3.2).[i] Dessen Bildung konnte nicht nur GC/EI-MS-analytisch, sondern auch NMR-spektroskopisch beobachtet werden.



Schema 4.3.2 Versuchte HFIP-Substitution des Dimethoxydiphenylsilans (**109**) mittels Kalium-*tert*-butanolat in *n*-Heptan, bei der die Bildung des *tert*-Butoxymethoxysilans (**188**) beobachtet wurde.

Anschließende Studien, bei der das Dimethoxysilan **109** nur in Gegenwart dieses Kaliumalkoxids in der Labormikrowelle zur Reaktion gebracht wurde, zeigten, dass eine selektive Darstellung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** möglich ist (s. Schema 4.3.3 und Abbildung 4.3.1.).



Schema 4.3.3 Darstellung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** mithilfe von Kalium-*tert*-Butanolat am Dimethoxysilan **109** in *n*-Heptan.

[i] Details sind in Kapitel 6.2.16 des Experimentalteils angegeben.

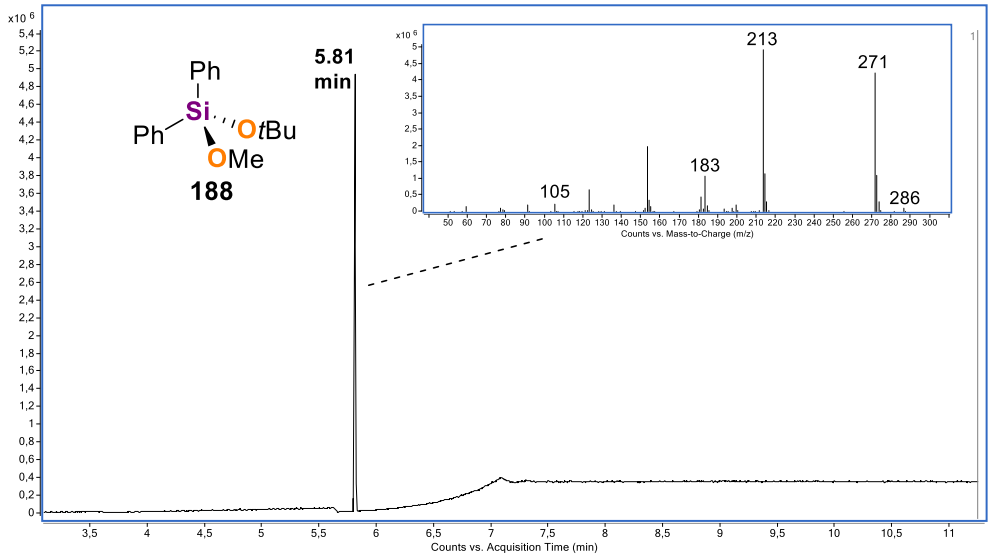


Abbildung 4.3.1 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des synthetisierten *tert*-Butoxymethoxysilans **188** nach dreistündigem Erhitzen bei 65 °C in der Labormikrowelle. Nachdem alle flüchtigen Substanzen im Feinvakuum entfernt wurden, wurde das Produkt **188** in Diethylether gelöst und mittels GC/EI-MS untersucht.

Nach vollständiger Umsetzung in der Labormikrowelle wurde die Reaktionslösung inert filtriert und daraufhin destillativ aufgereinigt. Das mit einer Ausbeute von 82% isolierte und vollständig charakterisierte Produkt konnte zusätzlich nach vier Tagen Lagerung bei einer Temperatur von –30 °C aus Diethylether kristallisiert werden. Die Festkörperstruktur konnte erfolgreich mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt und analysiert werden (s. Abbildung 4.3.2).

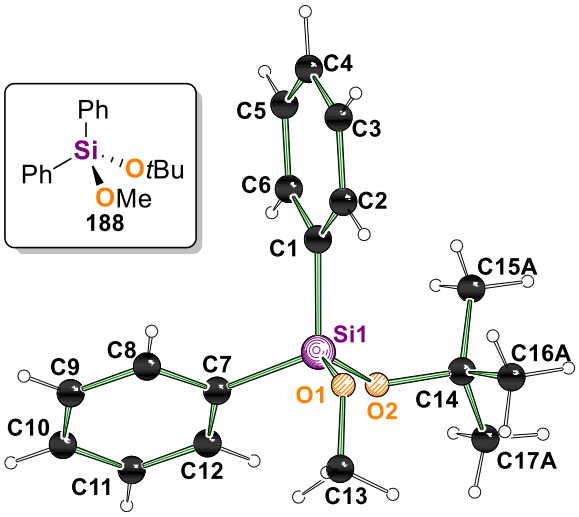


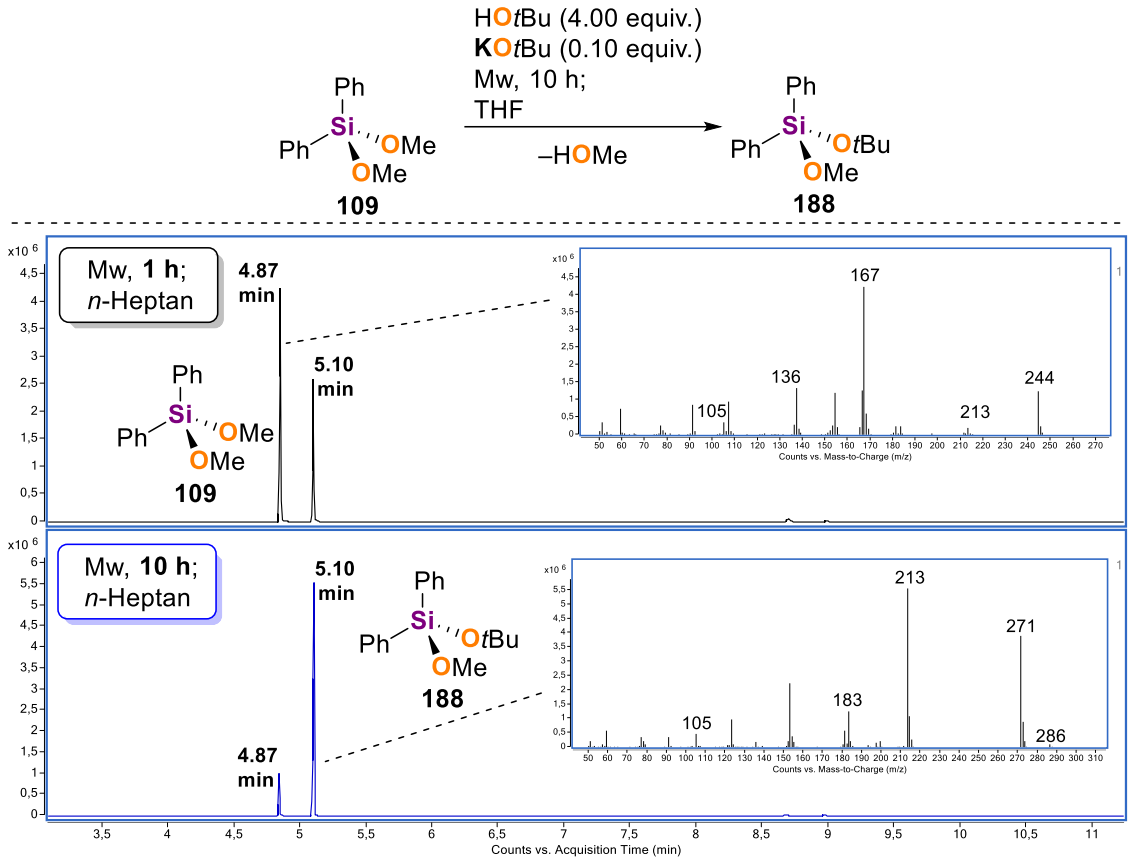
Abbildung 4.3.2 Molekulare Struktur von *tert*-Butoxymethoxydiphenylsilan (**188**) im Festkörper. Der einfacheren Übersicht halber wurden bei fehlgeordneten Atomen lediglich jene mit höherer Besetzungszahl dargestellt. Diese sind mit dem Suffix „A“ bezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6426(10), Si1–O2 1.630(1), Si1–C1 1.8605(12), O1–C13 1.4250(18)(4), O2–C14 1.4484(15); O1–Si1–O2 114.13(5), C1–Si1–O1 103.31(5), C7–Si1–O1 110.97(6), C1–Si1–C7 111.31(5), C13–O1–Si1 123.92(9), C14–O2–Si1 132.40(8).

Tabelle 4.3.1 Kristallographische Daten der Verbindung **188**.

Verbindung	**188**
Empirische Formel	$C_{17}H_{22}O_2Si$
Formelmasse [g·mol^{-1}]	286.43
Temperatur [K]	100
Wellenlänge λ [Å]	λ = 0.71083 (MoK_a)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.5070(6)
b [Å]	9.5573(7)
c [Å]	9.6190(6)
α [°]	80.391(2)
β [°]	72.619(2)
γ [°]	79.890(2)
Zellvolumen [Å^3]	815.02(9)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm^{-3}]	1.167
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.143
F(000)	308.0
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.631× 0.547 × 0.0057
Messbereich 2θ [°]	4.362 – 75.854
Indexbereiche	–16 ≤ h ≤ 16 –16 ≤ k ≤ 16 –16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	86021
Unabhängige Reflexe	8798 [R_{int} = 0.0600, R_{sigma} = 0.0278]
Strukturverfeinerung	*Full-matrix least-squares on F^2*
Daten / Restraints / Parameter	8798/0/211
Goodness-of-fit (GooF) an *F*^{2}	1.122
Endgültige *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0594, wR_2 = 0.1636
R-Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0743, wR_2 = 0.1730
Restelektronendichte [e·Å^{-3}]	0.98/–0.41

Das Alkoxysilan **188** weist erneut eine leicht verzerrte tetraedrische Anordnung am Siliciumzentrum auf, die entsprechenden Winkel weichen mit $\delta \approx$ 103-114° jeweils leicht vom idealen Tetraederwinkel δ = 109.4° ab. Die beobachteten Si–C-Bindungslängen im Bereich von 1.86 Å und Si–O-Abstände von ca. 1.63-1.64 Å sind mit literaturbekannten Dialkoxysilananaloga vergleichbar.[297] Die leicht verkürzte Si1–O2-Bindung ist mithilfe des elektronenreicheren Sauerstoffatoms O2 der *tert*-Butoxygruppe zu erklären, was zu einer Elektronenverschiebung in Richtung dieses Sauerstoffatoms führt. In Folge dieser höheren Ladungsdichte kommt es zu einer stärkeren Anziehung des partiell negativeren O2-Atoms in der ionischen Si–O-Bindung.

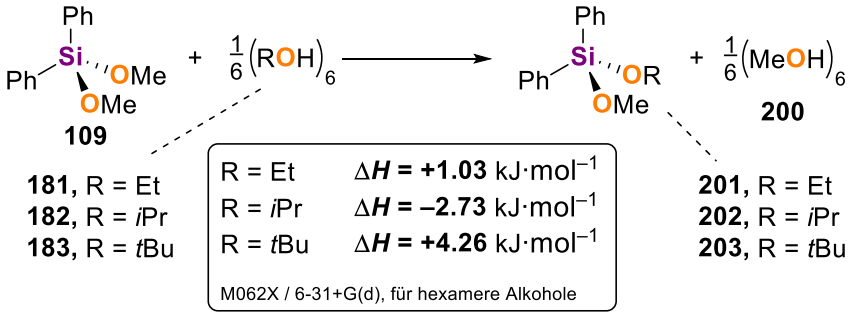
Aufgrund des verwendeten Kaliumreagenzes ist anzunehmen, dass mechanistisch in Analogie zu Lithiumamidsubstitutionen eine Vorkoordination einer Methoxygruppe am Kaliumatom erfolgt, sodass der Produktbildung ein S_Ni-artiger Mechanismus zugrunde liegt. In diesem Fall könnte die Reaktivität bzw. der mechanistische Verlauf durch die Wahl des Lösungsmittels aufgrund unterschiedlicher Aggregationen maßgeblich beeinflusst werden.[234] Experimentell zeigte sich, dass das Produkt sowohl im polaren THF als auch im unpolaren *n*-Heptan nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei 70 °C in der Labormikrowelle selektiv entsteht. Eine Zweifachsubstitution wurde in keinem der beiden Fälle beobachtet, was aufgrund des sterisch anspruchsvollen *tert*-Butoxyrestes erklärt werden kann. Für die weitere Analyse des Reaktionsmechanismus wurde die Reaktion mit lediglich 10 mol% Kalium-*tert*-butanolat und *tert*-Butanol im Überschuss wiederholt, um zu überprüfen, ob eine vollständige Umsetzung des Dimethoxysilans **109** stattfindet. Trotz einer langsameren Umsetzung, der durch eine Verlängerung der Reaktionszeit in der Labormikrowelle entgegengewirkt wurde, wurde eine selektive Anreicherung von **188** verzeichnet. Das in Schema 4.3.4 dargestellte Chromatogramm ist ein erstes Indiz dafür, dass das Edukt lediglich noch in geringen Mengen in der Reaktionslösung enthalten ist. Mithilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde das Stoffmengenverhältnis von Edukt zu Produkt zunächst auf 16:84 quantifiziert, stieg nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur leicht auf 10:90 weiter an.



Schema 4.3.4 Oben: Darstellung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** mithilfe von *tert*-Butanol und substöchiometrischem Kalium-*tert*-butanolat in *n*-Heptan. Unten: Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektren nach einer Stunde bzw. nach zehn Stunden Reaktionszeit in der Labormikrowelle. Die Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit Diethylether verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Eine mechanistische Erklärung dieses Phänomens könnte wie folgt begründet werden: Nach ca. 10%iger Umsetzung des Butanolats mit dem Edukt liegt ein Gleichgewicht zwischen dem als Koppelprodukt anfallenden Kaliummethanolat und *tert*-Butanol in Lösung vor, bei dem beide Verbindungen im Zuge einer Säure-Base-Reaktion zu Methanol und Kalium-*tert*-butanolat zurückreagieren. Dieses *in situ* gebildete Butanolat fungiert anschließend wieder als angreifendes Nucleophil, sodass eine fortlaufende Umsetzung beobachtet werden kann. Dies wird durch das überstöchiometrisch vorliegende *tert*-Butanol beschleunigt, sodass eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung der Produktseite nach dem Prinzip von LECHATELIER zusätzlich begünstigt wird.[103] Um zu überprüfen, ob sich die Energie des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** bzw. weiterer Alkoxymethoxysilane von der des Dimethoxysilans **109** unterscheidet, wurden isodesmische DFT-Berechnungen durchgeführt, bei denen die Energien der beiden Verbindungen mit dem entsprechenden Alkohol verglichen wurden. Hierbei wurden die Alkohole in monomeren, tetrameren und hexameren Aggregaten optimiert und miteinander verglichen.

Die Wahl des Alkohols (Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol oder *tert*-Butanol) sowie die jeweilige Aggregation zeigten nur einen geringen Einfluss auf die berechneten Energieunterschiede zwischen Edukten und Produkten, die stets im Bereich weniger kJ·mol^{-1} lagen. Diese Unterschiede liegen innerhalb des Fehlerbereichs der DFT-Berechnungsmethode [≈ 1 kcal·mol^{-1}, M062X / 6-31+G(d)] und sind somit nicht signifikant (s. Schema 4.3.5).



Schema 4.3.5 Isodesmische Berechnungen des Methoxy-Alkoxyaustauschs an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) mittels unterschiedlicher Alkohole in hexamerer Aggregation. Die Enthalpiedifferenz wurde aus der Enthalpie *H* beider Produkte und Edukte berechnet. Die DFT-Berechnungen in der Gasphase erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)- und B3LYP / 6-31+G(d)-Niveau.

Einige in der Literatur zu findende Studien befassen sich mit der gelösten Struktur bzw. Aggregation von Alkoholen, die maßgeblich aus der Stärke der Wasserstoffbrücken resultiert. Neben Wasser[298] wurden vor allem Methanol[299] und größere Alkohole wie Ethanol[300] in Clustern untersucht. Dabei zeigt sich, dass kleinere Alkohole bevorzugt cyclische, energetisch stabilere Aggregate bilden, während bei größeren Alkoholen sterische Effekte solche Strukturen erschweren. Diese Unterschiede könnten zur thermodynamischen Stabilisierung der skizzierten Reaktionen beitragen.

Dabei ist zu beachten, dass überschüssiger Alkohol oder katalytische Mengen an Alkoxid, wie sie experimentell häufig vorkommen, in diesen Berechnungen nicht explizit berücksichtigt wurden. Aus diesem Grund wurden ergänzend isodesmische Berechnungen unter Einbeziehung der korrespondierenden Kaliumalkoxide anstelle der Alkohole durchgeführt. Der Fokus lag hierbei auf der Kalium-*tert*-butanolat induzierten Substitution einer Methoxygruppe am Dimethoxydiphenylsilan (**109**), wobei Kaliummethanolat als Koppelprodukt anfällt. Beide Alkoxide wurden in ihrer tetrameren Form modelliert, wobei die Seitenflächen der Tetraederstruktur durch jeweils ein Molekül Dimethylether stabilisiert wurden, um eine realitätsnahe Solvatstruktur abzubilden.[i]

Auch hier ergab sich eine sehr geringe Energiedifferenz von etwa 4 kJ·mol^{-1}, was erneut als nicht signifikant im Rahmen der Fehlergrenzen gängiger DFT-Methoden zu bewerten ist. Eine mögliche

[i] Details der DFT-Berechnungen, wie z.B. die entsprechenden Energien, sind in Kapitel 6.3. des Experimentalteils angegeben.

Erklärung für das Ausbleiben signifikanter Energieunterschiede könnte in der unterschiedlichen Aggregation der Alkoxide liegen. Insbesondere der Aggregatzustand und die molekulare Struktur von Kaliummethanolat im Vergleich zu Kalium-*tert*-butanolat in Lösung (beispielsweise THF) sind bislang experimentell nicht eindeutig geklärt. Diese Unterschiede könnten jedoch für die Reaktivität und damit für die bevorzugte Produktbildung entscheidend sein und sollten in zukünftigen Studien experimentell sowie auch im Rahmen von DFT-Berechnungen durch explizite Solvatisierungsmodelle weiter untersucht werden. Darüber hinaus könnte das chemische Gleichgewicht einen entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung, wie in der zuvor skizzierten Untersuchung mit *tert*-Butanol und Kalium-*tert*-butanolat aufgezeigt, ausüben. Diese Untersuchungen deuten darauf hin, dass eine konzentrationsabhängige Verschiebung des Gleichgewichts vorliegt, die wiederum durch die Löslichkeit und auch die Aggregation der entstehenden Alkoxid-Spezies beeinflusst werden kann. In diesem Zusammenhang könnten die unterschiedlichen Löslichkeiten von Alkimetallalkoxiden in den verwendeten Lösungsmitteln – etwa THF und *n*-Heptan – das Gleichgewicht beeinflussen und damit indirekt zur beobachteten Selektivität beitragen.

Parallel dazu scheint die Rolle des Kaliums bzw. des Alkalimetalls bei der Substitutionsreaktion im Allgemeinen eine entscheidende mechanistische Rolle einzunehmen. Analoge Experimente, bei denen die leichteren Homologe Natrium- und Lithium-*tert*-butanolat verwendet wurden, zeigten ebenfalls selektive und vollständige Umsetzungen des *tert*-Butoxymethoxysilans **188**, die mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht wurden (s. Abbildung 4.3.3).

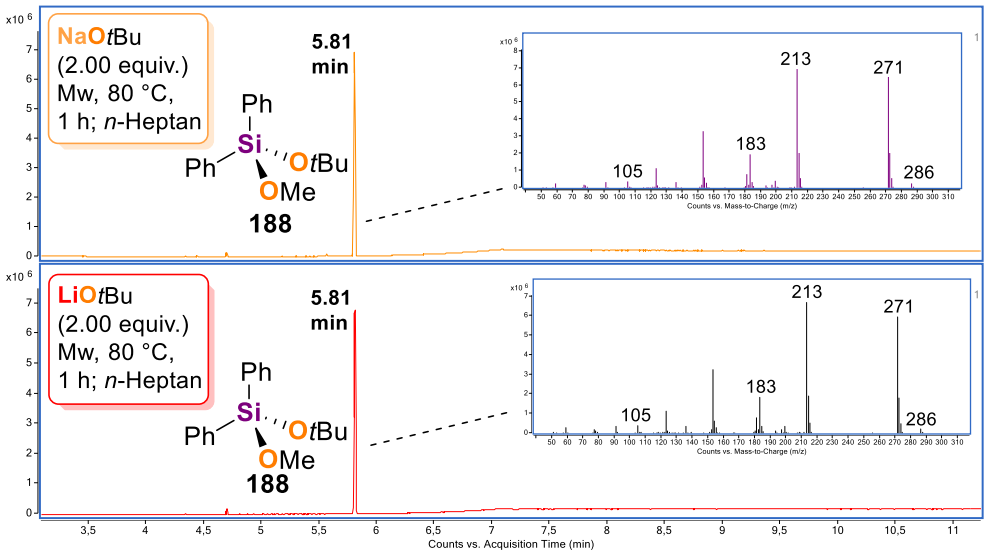
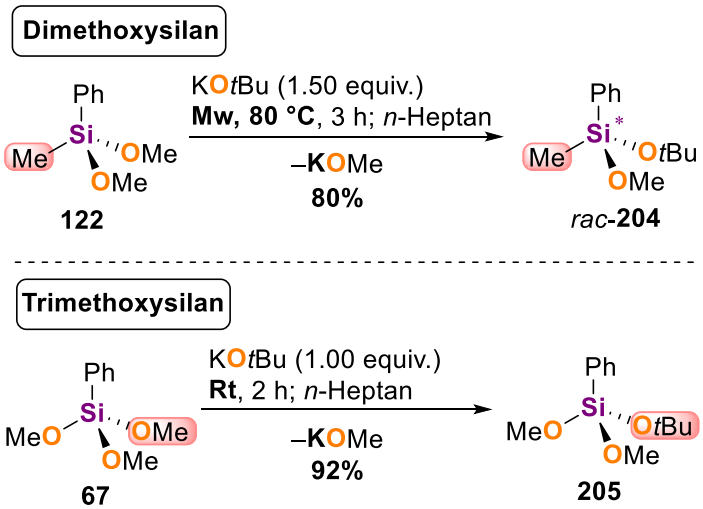


Abbildung 4.3.3 Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektrum des Produkts **188** nach einer Stunde Reaktionszeit in der Labormikrowelle mithilfe von Natrium- (oben) und Lithium-*tert*-butanolat (unten). Die Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit Diethylether verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Die hohe Selektivität scheint demnach nicht spezifisch vom eingesetzten Alkalimetall abhängig zu sein, könnte sich je nach verwendetem Reagenz dennoch mechanistisch voneinander unterscheiden. Eine Reaktion in reinem *tert*-Butanol führt hingegen zu keiner Eduktumsetzung, sodass abschließend eine mechanistische Beeinflussung sowohl durch das an der Reaktion beteiligte Alkalimetall bzw. die entsprechende Alkalimetallverbindung als auch durch das dabei entstehende Alkoxid-Anion festgestellt werden konnte. Dieser Zusammenhang wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels erneut aufgegriffen und eingehend diskutiert.

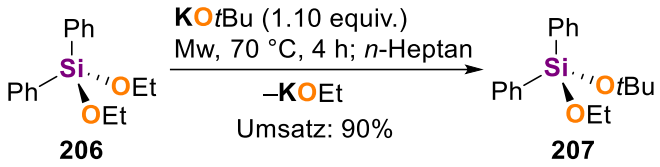
In einem nächsten Schritt wurde die Einführung von solchen *tert*-Butoxyfunktionalitäten auf andere Dimethoxy- und Trimethoxsilane erweitert, bei denen ebenfalls eine selektive Monosubstitution unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat nachgewiesen werden konnte. Hierbei konnten die beiden in Schema 4.3.6 visualisierten Produkte *rac*-**204** (Ausbeute: 80%) und **205** (Ausbeute: 92%) isoliert und vollständig charakterisiert werden. Während die Umsetzung des Dimethoxysilans mit dem Alkoxid bei einer Temperatur von 80 °C in der Labormikrowelle stattfand, wurde eine selektive Darstellung von **205** lediglich bei Raumtemperatur realisiert. Bei höheren Temperaturen konnten bereits geringe Mengen des Di-*tert*-Butoxysilans beobachtet werden. Somit scheinen die Barrieren der jeweiligen Substitutionen bei Trimethoxysilanen energetisch näher aneinander und insbesondere tiefer als bei Dimethoxysilanen zu liegen, sodass eine selektive Monosubstitution lediglich bei Raumtemperatur gewährleistet ist.



Schema 4.3.6 Darstellung der *tert*-Butoxysilane *rac*-**204** und **205** mithilfe von Kalium-*tert*-butanolat in *n*-Heptan. Beide Produkte wurden nach inerter Filtration und destillativer Aufreinigung isoliert und vollständig charakterisiert.

Ist ein derart selektiver Alkoxyaustausch auch bei Diethoxysilanen unter hohem Umsatz möglich?

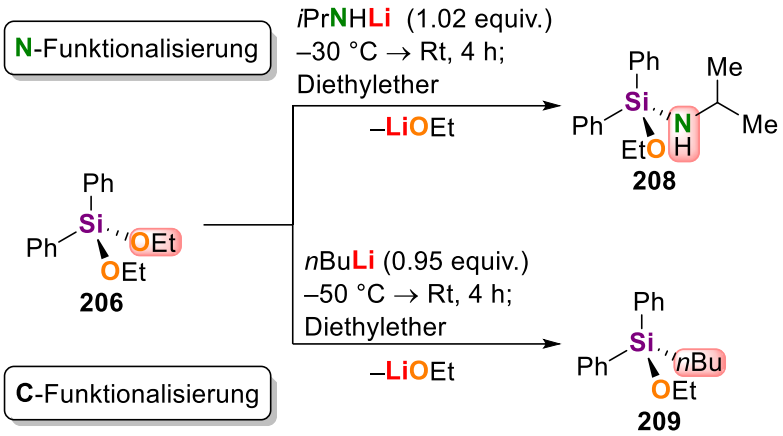
Bis hierhin konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Alkalimetall-*tert*-butanolate monosubstitutionsselektiv Methoxygruppen von Di- und Trimethoxysilanen funktionalisieren können. Im Folgenden sollte überprüft werden, ob auch größere und unreaktivere Alkoxygruppen, wie beispielsweise Ethoxygruppen, in solchen Reaktionen substituiert werden können. Hierfür wurde das strukturelle Analogon Diethoxydiphenylsilan (**206**) als Ausgangssubstrat verwendet, um einen ähnlichen Einfluss der organischen Reste für die Folgeuntersuchungen zu gewährleisten. Eine Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat zeigte bereits eine geringe Umsetzung des Diethoxysilans **206** bei Raumtemperatur, die in der Labormikrowelle bei 70 °C fortgesetzt wurde. Eine NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts bestätigte ein Stoffmengenverhältnis n_{Ed} / n_{Pr} von 10:90. Eine Aufreinigung bzw. Isolierung des Produkts **207** ist in diesem Fall nicht erfolgt (s. Schema 4.3.7).



Schema 4.3.7 Darstellung des *tert*-Butoxyethoxysilans **207** ausgehend vom Diethoxysilan **206** mittels Kalium-*tert*-butanolat. Da das Produkt nicht weiter aufgereinigt wurde, wurde es nicht isoliert bzw. vollständig charakterisiert.

Die verlängerte Reaktionszeit, die für eine vollständige Umsetzung im Vergleich zum dimethoxysubstituierten Eduktanalogon notwendig ist, stellt ein erstes wichtiges Indiz für die geringere Reaktivität bei Ethoxysilanen dar. Größere Alkoxygruppen scheinen schlechtere Nucleofuge am Siliciumzentrum für Alkalimetallnucleophile darzustellen, als es bei kleineren Methoxygruppen der Fall ist.

Auch analoge Substitutionen mit anderen Alkalimetallnucleophilen, konkret mit *n*-Butyllithium und Lithium-*iso*-propylamid, am gleichen Diethoxysilan **206** zeigten, dass eine selektive Monosubstitution mit einem Äquivalent an Lithiumreagenz realisiert werden kann. Auch hierbei ist zu konstatieren, dass die Reaktionsbedingungen aufgrund konkurrierender Mehrfachsubstitutionen im Vergleich zu Alkalialkoxiden angepasst werden müssen und tiefere Reaktionstemperaturen für eine gezielte Produktbildung gewählt werden sollten (s. Schema 4.3.8).

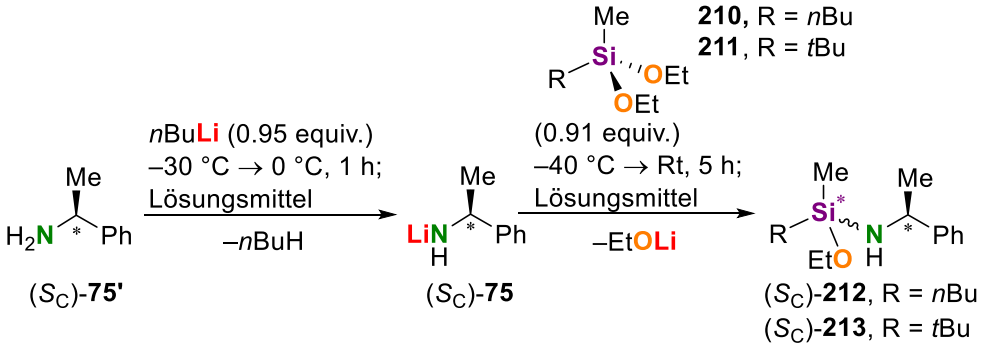


Schema 4.3.8 Lithiumamid- (oben: Lithium-*iso*-propylamid) und Lithiumalkylsubstitution (unten: *n*-Butyllithium) am Diethoxydiphenylsilan (**206**) in Diethylether. Die Produktbildung wurde mittels GC/EI-MS-Analytik untersucht, um den Umsatz bzw. die Selektivität zu analysieren.

Ein lösungsmittelabhängiges Screening in Diethylether, THF und *n*-Pentan der in Schema 4.3.8 gezeigten Reaktionen zeigt, dass das Diethoxydiphenylsilan (**206**) im Vergleich zum Dimethoxydiphenylsilan (**109**) eine geringfügig niedrigere Reaktivität aufweist, sodass die Reaktionstemperatur der Lithiumamid- bzw. Lithiumalkylsubstitutionen für eine vollständige Umsetzung um ca. 10 °C erhöht werden musste. Es ist daher anzunehmen, dass Ethoxygruppen am Siliciumzentrum in Substitutionsreaktionen mit Alkalimetallnucleophilen erschwert abspaltbar sind. Zunehmend größere Alkoxyfunktionalitäten sollten diesen Trend weiter verstärken.

Um diese in ersten Experimenten beobachtete Hypothese abschließend besser diskutieren zu können, wurden ausgewählte in Analogie zu Kapitel 4.1.2 asymmetrische Synthesen an prochiralen Diethoxysilanen mittels chiralen Lithiumamiden durchgeführt. Hierfür mussten zunächst die prochiralen Ausgangsverbindungen *n*-Butyl- und *tert*-Butyldiethoxymethylsilan (**210** und **211**) mittels *n*- bzw. *tert*-Butyllithium aus Trimethoxymethylsilan synthetisiert werden. Die selektiven Methoxysubstitutionen an entsprechenden Trimethoxysilanen mittels Lithiumorganylen wurden im eigenen Arbeitskreis bereits tiefgehend erforscht,[110,172,198] sodass das Verfahren erfolgreich auf Triethoxysilane ausgeweitet werden konnte. Die beiden isolierten und vollständig charakterisierten Verbindungen **210** und **211** wurden anschließend mit dem chiralen Lithiumamid (S_C)-**75** umgesetzt, was mittels *in situ* Lithiierung aus (S_C)-Phenylethylamin [(S_C)-**75'**)] generiert wurde. Die Studien gleichen somit den in Tabelle 4.1.5 (s. Kapitel 4.1.2) dargestellten asymmetrischen Reagenzinduktionen, die allerdings mit Dimethoxysilanen durchgeführt wurden. Der Aufbau eines Si-stereogenen Zentrums fungierte, wie bereits in Kapitel 4.1.2 skizziert, als stereochemische Sonde, die einen Rückschluss der energetisch unterschiedlichen diastereomeren Übergangszustände auf die beobachteten Stereoisomerenverhältnisse zulässt.

Tabelle 4.3.2 Übersicht der Diastereomerenselektivitäten *d.r.* in Abhängigkeit des Rests R und des Lösungsmittels für asymmetrische Lithiumamid-induzierte Synthesen. Die absolute Konfiguration der Produkte wurde nicht aufgeklärt, die Diastereomerenverhältnisse wurden mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Bei allen Reaktionen fand keine vollständige Umsetzung des Edukts statt, was in den jeweiligen NMR-Spektren nachgewiesen wurde.



Eintrag	R	Diethoxysilan	Lösungsmittel	*d.r.*	*d.r.* $R_2Si(OMe)_2$*
1	*n*Bu	**210**	Et_2O	55:45	-
2	*n*Bu	**210**	*n*-Pentan	55:45	-
3	*t*Bu	**211**	Et_2O	61:39	62:38
4	*t*Bu	**211**	*n*-Pentan	78:22	65:35

* Die in der letzten Spalte dargestellten Diastereomerenverhältnisse entsprechen den in Kapitel 4.1.2 diskutierten Werten, die für die strukturell analogen Dimethoxysilane quantifiziert wurden.

Die mittels NMR-Spektroskopie quantifizierten Diastereomerenverhältnisse weisen die gleichen Trends auf, die bereits in Kapitel 4.1.2 für die entsprechenden Dimethoxyanaloga diskutiert wurden: Sterisch unterscheidbare organische Reste am Siliciumzentrum, wie eine *tert*-Butyl und Methylgruppe (s. Einträge 3 und 4), führen prinzipiell zu einer besseren stereochemischen Differenzierung als konstitutionell ähnliche organische Reste. Tendenziell sind zudem höhere Diastereomerenverhältnisse in unpolaren Lösungsmitteln zu konstatieren (s. Eintrag 4). Ein direkter Vergleich der beiden *tert*-Butylmethyldialkoxyspezies **211** und **214** zeigt, dass in Diethylether ähnliche Stereoselektivitäten erzielt wurden. In *n*-Pentan kommt es hingegen zu einer leicht erhöhten Diastereomerenanreicherung des Aminoethoxysilans (S_C)-**213** (s. Abbildung 4.3.4).

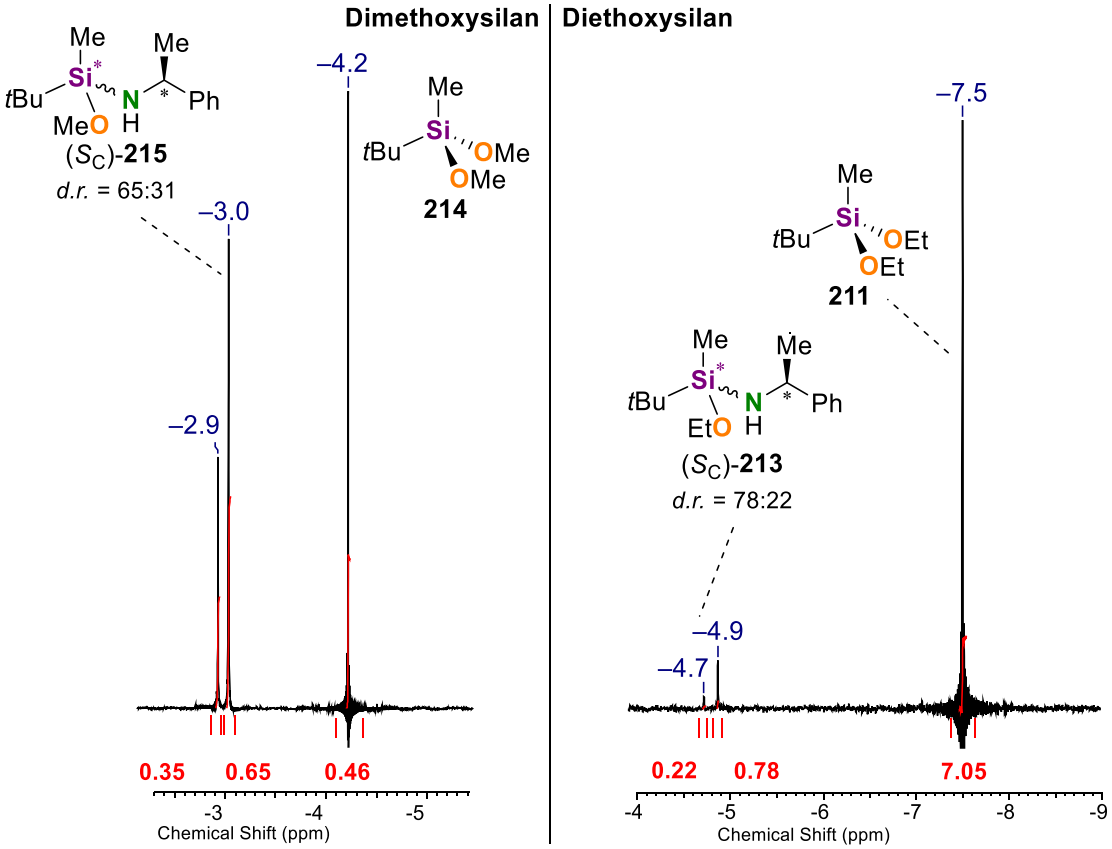


Abbildung 4.3.4 Ausschnitte der ^{29}Si-NMR-Spektren der in *n*-Heptan durchgeführten Lithiumamidsubstitutionen am Dimethoxysilan **214** (links) und Diethoxysilan **211** (rechts) mittels *in situ* lithiiertem (*S*)-Phenylethylamin. Die NMR-Spektren wurden aus dem im Feinvakuum erzeugten Rückstand des jeweiligen Reaktionsansatzes entnommen. Die Diastereomerenverhältnisse stimmen mit der Quantifizierung der entsprechenden ^{1}H-NMR-Spektren überein. NMR-Lösungsmittel: Benzol-d_6.

Neben diesen Beobachtungen der Diastereoselektivitäten zeigten die ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektren ebenfalls, dass eine geringere Umsetzung des Edukts im Falle der verwendeten Diethoxysilane stattfand. Auch diese zum Trend passende Beobachtung, dass Ethoxy- im Vergleich zu Methoxygruppen weniger reaktive Nucleofuge am Siliciumzentrum darstellen und Substitutionsprozesse somit höheren energetischen Barrieren unterliegen, bestätigt sich hierbei. Diese Initialstudien, die bereits eine größere kinetische Hemmung sterisch anspruchsvollerer Alkoxygruppen zeigen, werden in Kapitel 4.3.4 nochmals aufgegriffen und anhand unterschiedlicher Beispiele diskutiert.

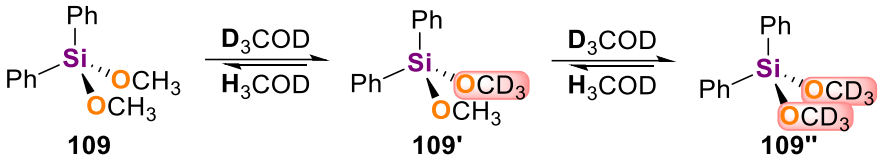
4.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Alkoxyaustauschprozessen mittels Methanol-d_4

Die beobachteten Selektivitäten der vorangegangenen Synthesen wurden nun mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen weiter aufgeklärt, um den Mechanismus des selektiven Alkoxyaustauschs am Siliciumzentrum besser zu verstehen. Ziel war es unter anderem zu prüfen, ob der Austausch auch ohne zusätzliche Additive wie Basen oder Säuren erfolgen kann. Zudem wurde ein Vergleich mit alkoxidinduzierten Reaktionen zur Bildung gemischter Alkoxymethoxysilane angestrebt. Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei auf der folgenden Fragestellung:

Welche Funktion übernimmt das Alkoxid bei solchen Austauschreaktionen und lassen sich zudem Rückschlüsse auf das chemische Gleichgewicht der Reaktion ziehen?

Zur Beantwortung dieser komplexen Frage wurden unterschiedliche NMR-Experimente durchgeführt, bei dem unterschiedliche Methoxysilane in deuteriertem Methanol-d_4 (D_3COD) gelöst und in regelmäßigen zeitlichen Abständen NMR-spektroskopisch in Bezug auf einen Austausch der jeweiligen Methoxygruppe(n) bei Raumtemperatur analysiert wurden. Das im Überschuss vorliegende Methanol sollte hierbei nach einiger Zeit einen quantitativen Austausch der nicht-deuterierten Methoxygruppe am Siliciumzentrum bewirken, sodass Methanol-d_1 (H_3COD) als charakteristisches Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum detektiert werden kann. Fraglich ist hierbei, ob die energetische Barriere ohne zusätzliche Säure, Base oder Metallreagenz überwunden wird und somit ein Austausch quantifiziert werden kann. Die Analyse wurde zunächst für Dimethoxydiphenylsilan (**109**) durchgeführt, um das Verfahren im Anschluss auf weitere Substrate transferieren zu können.

Nachdem das Dimethoxysilan **109** in Methanol-d_4 gelöst wurde, wurde umgehend im Anschluss eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung durchgeführt. Diese Untersuchung wurde 20 Tage lang in 5-tägigen Messintervallen wiederholt, sodass die NMR-Spektren miteinander verglichen werden konnten. Hierbei zeichnete sich ab, dass die Methoxygruppe des Dimethoxysilans **109** langsam mit dem deuterierten Methanol-d_4 austauscht, sodass das Integral des Eduktsilan-Signals abnahm und sich das abgespaltene im ^{1}H-NMR-Spektrum sichtbare H_3COD bildete. Die folgende Gleichgewichtsreaktion soll diese NMR-spektroskopische Beobachtung visualisieren:



Schema 4.3.9 Vereinfachte Darstellung der mittels NMR-Spektroskopie untersuchten Gleichgewichtsreaktion eines OCH_3/OCD_3-Methoxyaustauschs in Methanol-d_4. Das als Koppelprodukt anfallende H_3COD ist im ^{1}H-NMR-spektroskopisch zu identifizieren.

Die ersten beiden dargestellten Ausschnitte der ^{1}H-NMR-Spektren in Abbildung 4.3.5 zeigen auf, dass über einen Zeitraum von 20 Tagen noch keine quantitative Umsetzung des Dimethoxysilans **109** bzw. **109'** in. **109''** stattfand. Dies bestätigen auch die hier nicht dargestellten NMR-Spektren, in denen eine kontinuierlich zunehmende Produktbildung von Methanol-d_1 zu konstatieren ist. In einem weiteren Experiment wurde vor Zugabe des Silans zunächst *n*-Butyllithium in substöchiometrischen Mengen (0.20 equiv.) hinzugegeben, um die *in situ* Generierung von Lithiummethanolat zu induzieren. Dem dritten Ausschnitt des zugehörigen ^{1}H-NMR-Spektrums ist zu entnehmen, dass innerhalb von einer Stunde ein fast vollständiger Austausch beider Methoxygruppen vollzogen wurde (s. Abbildung 4.3.5).

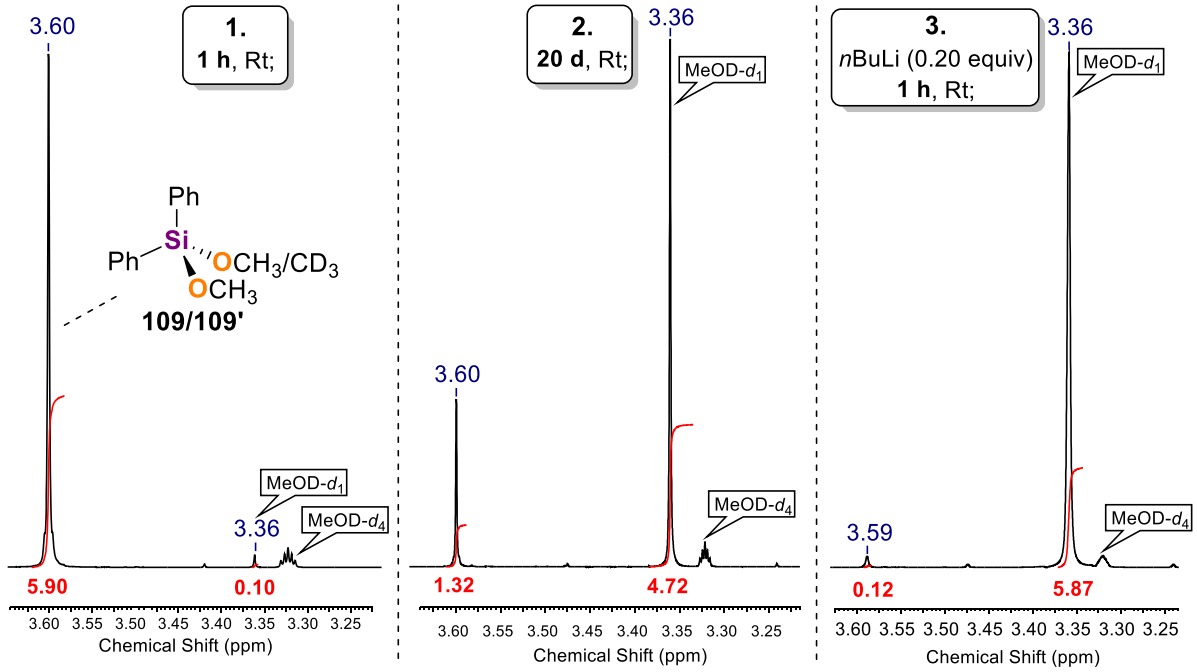


Abbildung 4.3.5 Ausschnitte der ^{1}H-NMR-Spektren der in Schema 4.3.9 skizzierten Austauschreaktion des Dimethoxysilans **109/109'**. Die jeweiligen Zeiten zwischen der Silanzugabe und der vollständig abgeschlossenen NMR-spektroskopischen Untersuchung sind jeweils angegeben. c_{Silan} = 0.22 mol·L^{-1}; NMR-Lösungsmittel: Methanol-d_4.

Die in Abbildung 4.3.6 dargestellten Ausschnitte der ^{1}H-NMR-Spektren zeigen das charakteristische Methoxygruppen-Signal des Edukts **109** bzw. **109'** (3.60 ppm) und das Methoxygruppen-Signal des Methanol-d_1 (3.36 ppm). Letzteres ist durch einen OCD_3/OCH_3-Austausch entstanden, sodass die Summe beider Integrale stets $I_{ges} = 6$ betrug.

Die Studie bestätigt die in den Synthesen beobachtete Hypothese, dass eine signifikant schnellere Verschiebung des Gleichgewichts mit einer Base, konkret mit einem Alkalimetallalkoxid, zu realisieren ist. Da Methanol-d_4 jeweils im Überschuss vorliegt, erfolgt zwangsläufig ein nahezu vollständiger Austausch der nicht-deuterierten Methoxygruppen über die Reaktionsdauer hinweg. Allerdings sorgt die substöchiometrische Menge an *n*-Butyllithium und die damit verbundene *in situ* Generierung des Lithiummethanolats eine entscheidende Beschleunigung dieser Gleichgewichtsverschiebung, die am ehesten auf einen anderen, S_Ni-artigen Reaktionsmechanismus zurückzuführen ist.

Auch hierbei ist ein S_Ni-artiger Mechanismus anzunehmen, bei dem das angreifende Metallalkoxid von einer Methoxygruppe vorkoordiniert wird und der nucleophile Angriff am Siliciumzentrum im Vergleich zu einer analogen Alkohol-Substitution begünstigt ist. Folglich ist ein schnellerer Austausch möglich. Mithilfe dieser mechanistischen Erklärung wäre auch die in Schema 4.3.3 (s. Kapitel 4.3.1) diskutierte selektive und vollständige *tert*-Butoxysubstitution mit 10mol% Kalium-*tert*-butanolat zu erklären, bei der zusätzlich vier Äquivalente *tert*-Butanol in Lösung vorlagen. Nach erfolgtem Alkoxid-Angriff am Siliciumzentrum, bei dem sich Lithiummethanolat als Koppelprodukt abscheidet, könnte es in Gegenwart des überschüssigen *tert*-Butanols erneut zur Bildung von Lithium-*tert*-butanolat und Methanol kommen, wie NMR-spektroskopisch zu beobachten ist. Somit ist auch ein nahezu vollständiger Umsatz des Dimethoxysilans zu erklären.

Die NMR-spektroskopischen Studien wurden daraufhin für verschiedene Alkoxysilane erweitert, um systematisch den Einfluss der am Siliciumzentrum gebundenen organischen Gruppen sowie den Einfluss von Anzahl und Größe der Alkoxyfunktionalitäten auf diese Austauschreaktionen ohne Alkalimetallverbindungen bei Raumtemperatur zu untersuchen. Die Verbindungen sind im Folgenden dargestellt (s. Abbildung 4.3.6).

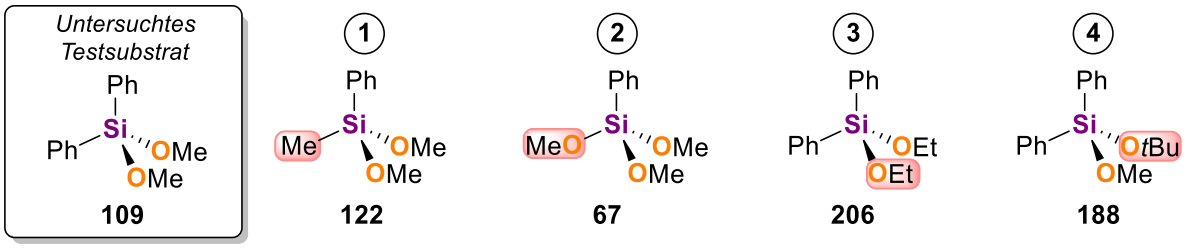


Abbildung 4.3.6 Übersicht der vier weiteren analysierten Alkoxysilane **122**, **67**, **206** und **188**, die in NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Methanol-d_4 gelöst wurden und in Abhängigkeit der Zeit *t* auf potenzielle Austauschreaktionen hin untersucht wurden.

In Analogie zu den Untersuchungen am Dimethoxydiphenylsilan wurden in 5-tägigen Messintervallen NMR-spektroskopische Untersuchungen der in Abbildung 4.3.6 dargestellten Verbindungen in Methanol-d_4 durchgeführt, um den Austausch zu quantifizieren und somit miteinander vergleichen zu können. Es wurden erneut die charakteristischen Methoxygruppen-Signale des Edukts und des freiwerdenden Methanols bzw. Ethanols (für **206**) verwendet. Im Folgenden werden die jeweiligen Konzentrationsänderungen ($c \cdot c_0^{-1}$) der fünf NMR-spektroskopisch untersuchten Alkoxysilane in Abhängigkeit der Zeit *t* dargestellt, um anschließend die Quantität des Austauschs zu diskutieren (s. Abbildung 4.3.7). Hierbei ist zu konstatieren, dass beim Diethoxysilan **206** und dem *tert*-Butoxymethoxysilan **188** signifikant niedrigere Alkoxyaustauschreaktionen in Lösung stattfanden als bei den drei anderen Methoxysilanen. Während bei **188** nahezu kein Austausch zu beobachten war, nahm die Stoffmenge der nicht-deuterierten Verbindung beim Diethoxysilan **206** nur geringfügig über einen Zeitraum von 20 Tagen ab. Es ist anzunehmen, dass die Barrieren für solche Austauschreaktionen bei größeren Alkoxygruppen erheblich höher sind als bei Methoxygruppen und sich Gleichgewichte somit vergleichsweise deutlich langsamer einstellen.

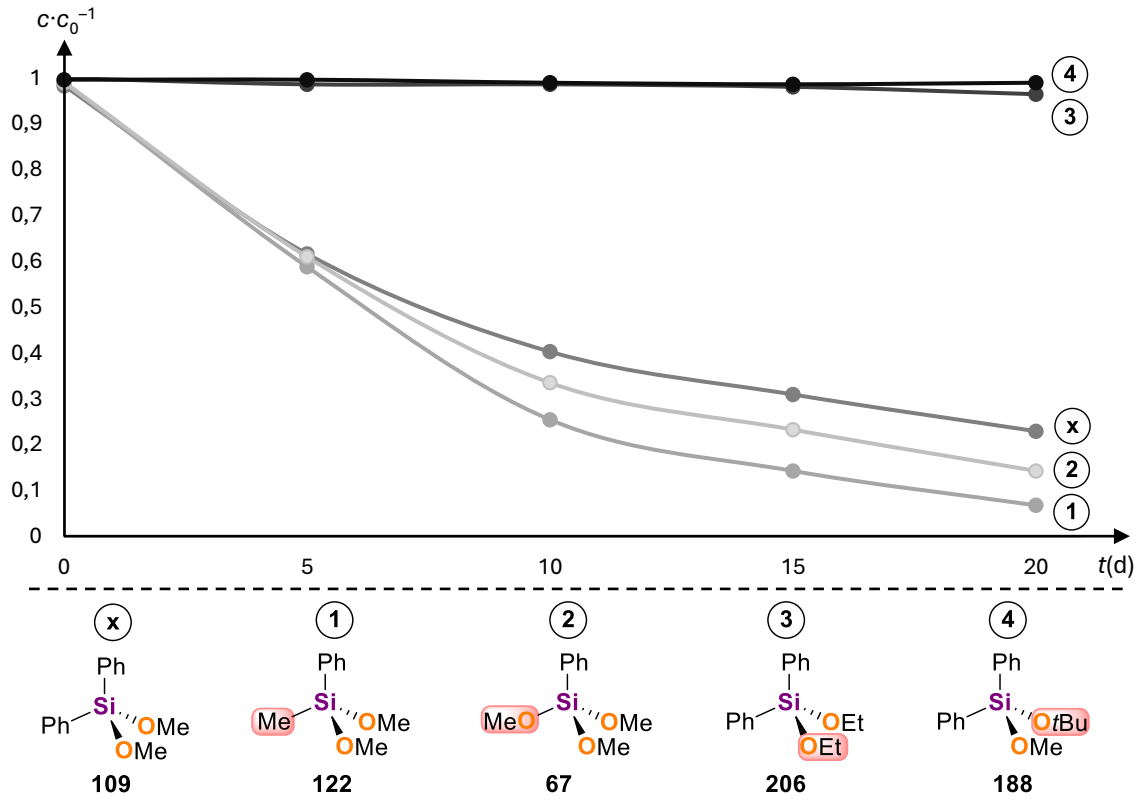


Abbildung 4.3.7 Verlauf des Konzentrationsquotienten $c \cdot c_0^{-1}$ in Abhängigkeit der Zeit t für die fünf dargestellten Alkoxysilane, die mithilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantifiziert wurden. n_0 = Referenzstoffmenge des Silans ohne Alkoxyaustausch; n = zeitabhängige Stoffmenge der nicht-deuterierten Silane; $c_{Silan} \approx 0.22$ mol·L^{-1}, NMR-Lösungsmittel: Methanol-d_4. Als Referenzsignal wurde das Singulett-Signal der Methoxygruppe bzw. das Quartettsignal der CH_2-Gruppe der Ethoxygruppe verwendet.

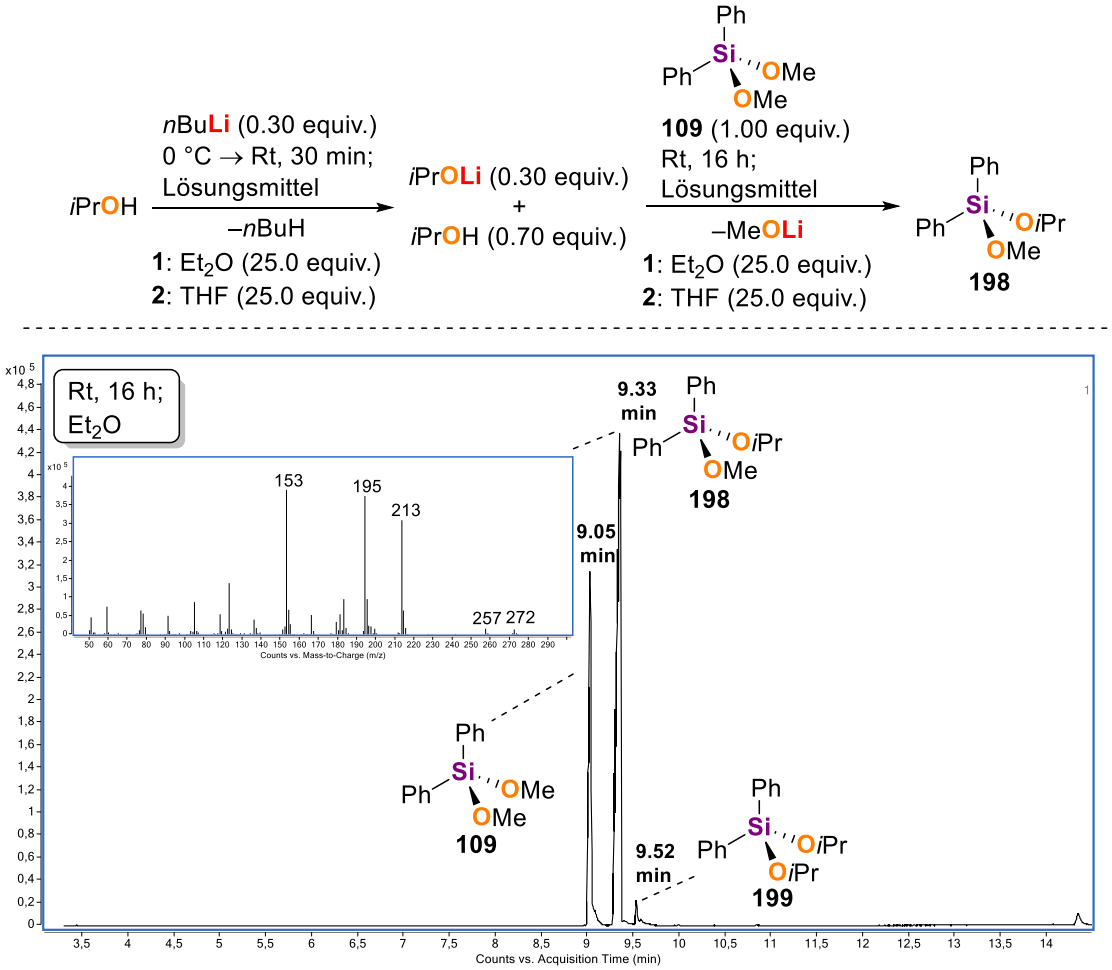
Bei den beiden Dimethoxysilanen **109** und **122** und dem Trimethoxysilan **67** kommt es zu einer signifikanten Konzentrationsänderung der nicht-deuterierten Spezies in Lösung, sodass auf eine erhöhte Austauschreaktion mit Methanol-d_4 geschlossen werden kann. Während sich auch hier das Methoxygruppen-CH_3-Signal verringert, wächst simultan in gleichem Maße die Menge an Methanol-d_1, die im ^{1}H-NMR-Spektrum zu erkennen ist. Sowohl die Größe der organischen Reste am Siliciumzentrum als auch der Substitutionsgrad, also die Anzahl der Methoxygruppen, spielt für die Geschwindigkeit des Austauschs nur eine untergeordnete Rolle, die dennoch anhand der drei hellgrau dargestellten Verläufe in Abbildung 4.3.8 klar zu quantifizieren ist.

Insgesamt wurde durch die Messreihen deutlich, dass besonders die Größe der Alkoxygruppe den entscheidenden Einfluss auf die Substitutionsfähigkeit von Folgetransformationen darstellt. So weist das *tert*-Butoxymethoxysilan **188** in den deuteriummarkierten Methanolysen ein signifikant trägeres Reaktionsverhalten auf als Trimethoxyphenylsilan (**67**). Mithilfe dieser wichtigen Reaktivitätsuntersuchungen sollen im nächsten Teil geeignete Bedingungen für selektive Alkoxyaustauschreaktionen evaluiert werden, die mithilfe von anderen Alkoholen bzw. entsprechenden Alkalimetallalkoxiden ermöglicht werden.

4.3.3 Methoxy-Alkoxyaustauschprozesse an Di- und Trimethoxyorganosilanen mithilfe unterschiedlicher Alkohole

Nach den erfolgreichen Synthesen verschiedener *tert*-Butoxymethoxysilane mittels Kalium-*tert*-butanolat in Kapitel 4.3.1 sollen die Funktionalisierungen für verschiedene andere Alkoxyfunktionalitäten analysiert und diskutiert werden. Im Vergleich zur sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppe ist anzunehmen, dass ein selektiver Austausch erschwert möglich ist, da die entsprechenden Substitutionsbarrieren energetisch näher beieinander liegen und somit schwieriger zu differenzieren sind.

Im ersten Schritt wurden ausschließlich Dimethoxysilane betrachtet, bei denen eine selektive Einführung einer *iso*-Propoxygruppe mithilfe von *iso*-Propanol realisiert werden sollte. Für die *in situ* Generierung des entsprechenden Alkalimetallalkoxids wurde *n*-Butyllithium (0.30 equiv.) genutzt. Die Reaktion wurde sowohl in Diethylether als auch in THF durchgeführt (s. Schema 4.3.10).



Schema 4.3.10 Oben: Darstellung des *iso*-Propoxymethoxysilans **198** ausgehend vom Dimethoxysilan **109** in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Unten: Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des Produkts **198** nach 16 Stunden Reaktionszeit in Diethylether. Die Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit Ether verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Neben dem gewünschten Produkt **198** sind auch Spuren des zweifach substituierten Produkts **199** im Chromatogramm zu erkennen, wobei das Edukt nicht vollständig umgesetzt wurde. Vorangegangene Studien zeigten, dass die Menge des eingesetzten *n*-Butyllithiums, die auch für die Bildung des Alkalimetallalkoxids maßgeblich ist, einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität der Reaktion nimmt. Je höher die eingesetzten Äquivalente sind, desto größer die Menge an nachgewiesenem Nebenprodukt **199**. Gleichzeitig kommt es bei einer geringeren Menge als 0.30 Äquivalenten an *n*-Butyllithium zu einer unzureichenden Umsetzung des Edukts. Für eine genaue Quantifizierung wurden nach Beendigung der Reaktion und nach 16 Stunden Rühren alle flüchtigen Substanzen im Feinvakuum (0.1 mbar) entfernt. Anschließend wurden die prozentualen Stoffmengenverhältnisse n/n_{ges} der charakteristischen Signale der drei gelösten Siliciumverbindungen **109**, **198** und **199** quantitativ bestimmt. Hierfür wurden die Signale der Methoxygruppen bzw. *iso*-Propoxygruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum jeweils integriert (s. Abbildung 4.3.8).

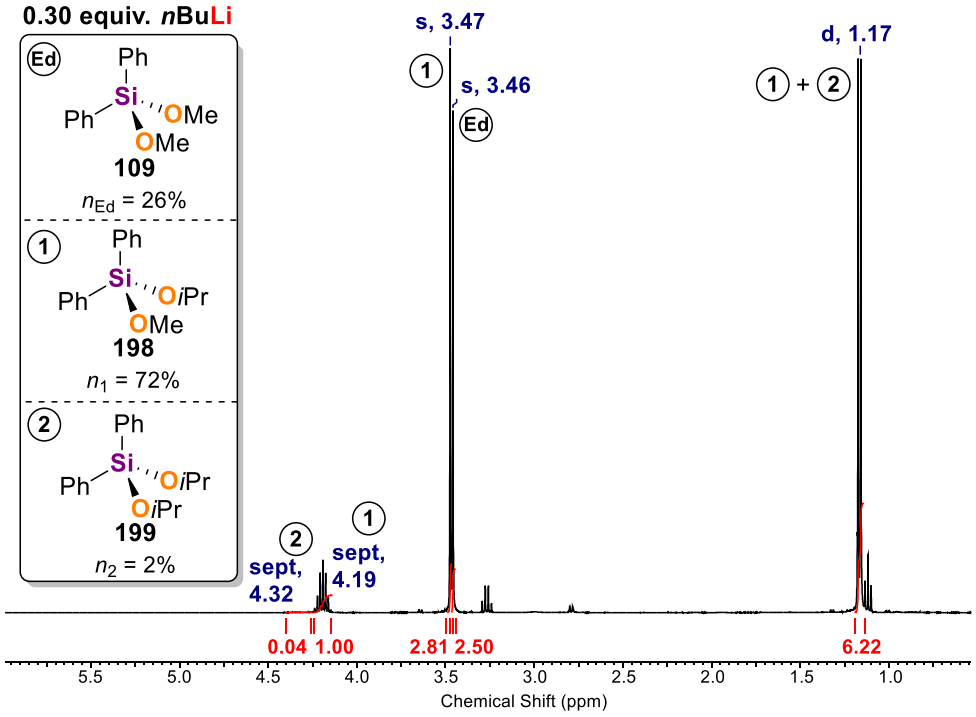


Abbildung 4.3.8 Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums der in Schema 4.3.10 dargestellten Reaktion mit 0.30 Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether. Vor der NMR-spektrokopischen Untersuchung wurden alle flüchtigen Substanzen im Feinvakuum entfernt. Anhand der charakteristischen Signale der Methoxy- bzw. *iso*-Propoxygruppen wurden die entsprechenden prozentualen Stoffmengenanteile n_{Ed}, n_1 und n_2 berechnet. Konzentration: c = 0.35 mol·L^{-1}; Lösungsmittel: Benzol-d_6.

Wie Abbildung 4.3.8 zu entnehmen ist, handelt es sich bei **198** um das prozentual am höchsten konzentrierte Substrat. Das Zweifachsubstitutionsprodukt **199** liegt hingegen nur in sehr geringen Mengen vor und kann daher vernachlässigt werden, da es sich nahezu im Auflösungslimit des

600 MHz NMR-Spektrometers befindet. Das Eduktsignal ist mit einem Stoffmengenanteil von ca. 26% jedoch klar zu identifizieren, was auf eine unvollständige Umsetzung hinweist. Mithilfe der aromatischen Protonensignale, die sich bei allen drei Verbindungen überlagern, wurde die Berechnung zusätzlich überprüft. Dabei zeigte sich, dass ausschließlich die drei Verbindungen **109**, **198** und **199** in der benzolischen Lösung vorliegen und keine ungewünschten Si–C_{Ph}-Bindungsbrüche beobachtet wurden.

Bei einer Erhöhung der verwendeten Menge an *n*-Butyllithium von 0.30 auf 0.75 Äquivalente unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen zu Schema 4.3.10 (Diethylether) wurde in Analogie zur vorherigen NMR-spektroskopischen Untersuchung erneut ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen, um die jeweiligen Stoffmengen quantifizieren zu können. Hierbei stellte sich heraus, dass die Eduktstoffmenge n_{Ed} mit dem ungefähr gleichen Faktor von 2.5 wie die *n*-Butyllithium-Lösung zunahm. Allerdings kam es gleichermaßen zu einer Erhöhung des Di-*iso*-propoxysilans **199** als Nebenprodukt (s. Abbildung 4.3.9).

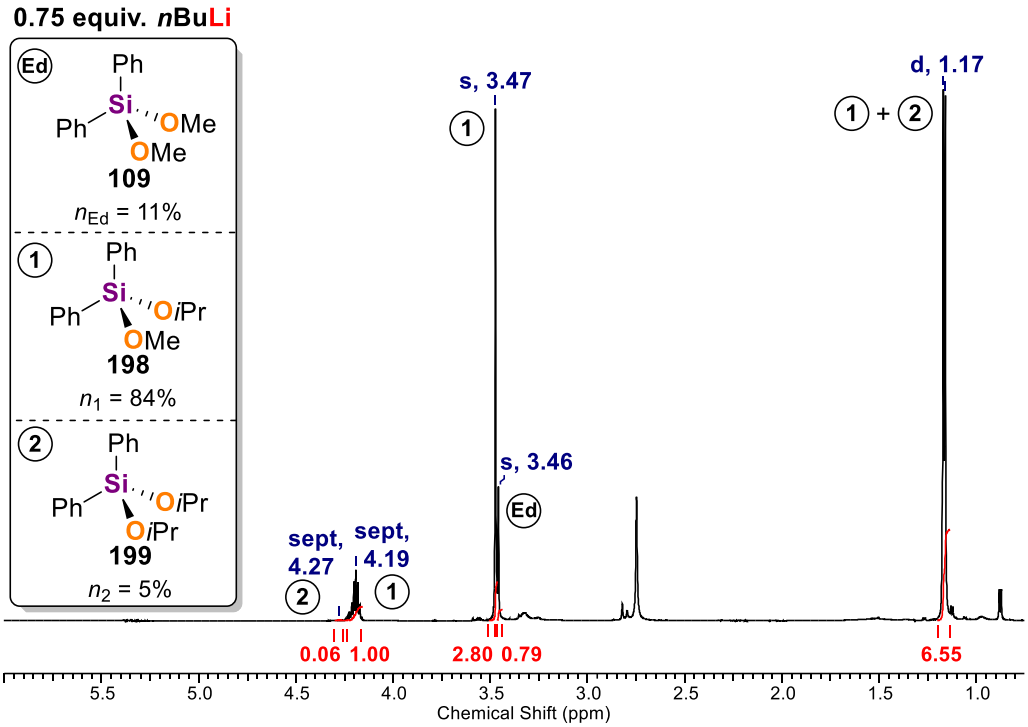


Abbildung 4.3.9 Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums der in Schema 4.3.10 dargestellten Reaktion mit 0.75 Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether. Vor der NMR-spektrokopischen Untersuchung wurden alle flüchtigen Substanzen im Feinvakuum entfernt. Anhand der charakteristischen Signale der Methoxy- bzw. *iso*-Propoxygruppen wurden die entsprechenden prozentualen Stoffmengenanteile n_{Ed}, n_1 und n_2 berechnet. Konzentration: c = 0.33 mol·L^{-1}; Lösungsmittel: Benzol-d_6.

In THF sind diese Selektivitäten noch schwieriger einzustellen, da bei analogen Reaktionsbedingungen größere Mengen an zweifach substituiertem Produkt **199** entstehen und Selektivitäten insgesamt schwieriger gesteuert werden können. Das Gleiche gilt auch für eine

kontinuierliche Erhöhung der Reaktionstemperatur, die einen ähnlichen Einfluss auf die Reaktion nimmt. Umsatz und Selektivität stehen sich hierbei konträr gegenüber, sodass eine hochselektive und vollständige Umsetzung des Edukts trotz systematischer Variation des Lösungsmittels, der Äquivalente an *n*-Butyllithium und der Reaktionstemperatur nicht zu erreichen war. Die höchste selektive Umsetzung des Edukts konnte in Diethylether realisiert werden; die Reaktionsparameter wurden in Analogie zu Schema 4.3.10 gewählt. Insgesamt lassen sich folgende drei Trends aus dem vorangegangenen Reaktivitätsscreening festhalten:

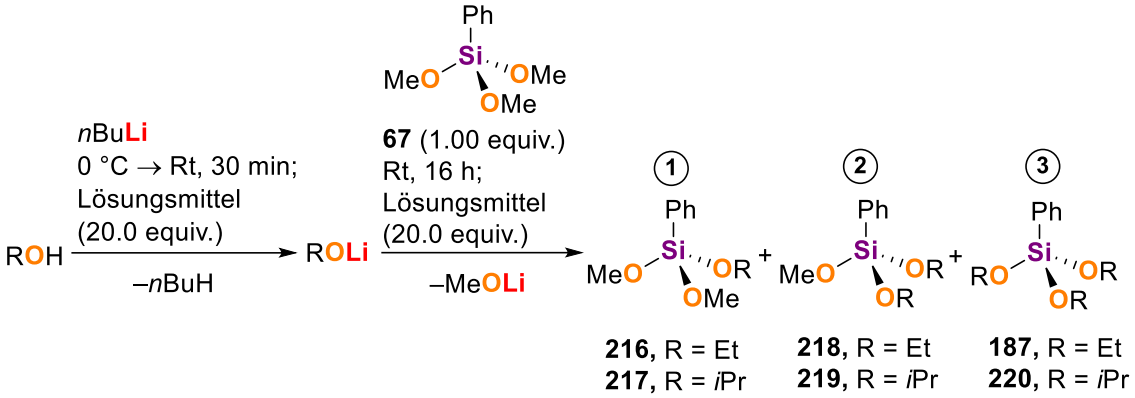
- ➔ Je polarer das Lösungsmittel,
- ➔ je mehr Äquivalente an Alkalimetalloxid bzw. *n*-Butyllithium als *in situ* Deprotonierungsreagenz genutzt wurden,
- ➔ je höher die Reaktionstemperatur,

desto höher der Umsatz und die Wahrscheinlichkeit einer Bildung des ungewollten Zweifachsubstitutionsprodukts **199**.

Der zuvor beobachtete Trend wurde auch an analogen Methoxy-Alkoxyaustauschreaktionen an Trimethoxysilanen beobachtet. Neben einer höheren Gesamtreaktivität des Substitutionsverhaltens des Trimethoxyphenylsilans (**67**) mit drei möglichen Abgangsgruppen stiegen die prozentualen Stoffmengen der höher substituierten Spezies mit steigenden Äquivalenten an *n*-Butyllithium und steigender Polarität des Lösungsmittels erneut an. Die Quantifizierung der Erkenntnisse für die skizzierte Alkoxid-katalysierte Ethanolyse bzw. *iso*-Propanolyse erfolgte erneut mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen, bei denen die charakteristischen Signale nach dem gleichen Vorgehen zu Abbildungen 4.3.8 und 4.39 integriert wurden und somit Rückschlüsse auf die einzelnen Stoffmengenanteile *n* gezogen werden konnten.

Da trotz systematischer Variation des Lösungsmittels in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Äquivalente an *n*-Butyllithium keine quantitative oder selektive Anreicherung einer substituierten Spezies zu konstatieren war, wurden im Folgenden nur für ausgewählte Bedingungen die entsprechenden prozentualen Stoffmengenanteile *n* tabellarisch dargestellt (s. Tabelle 4.3.3).

Tabelle 4.3.3 Übersicht der unterschiedlichen Produktverhältnisse der Stoffmengenanteile n_{Ed}, n_1, n_2 und n_3 aus der skizzierten Austauschreaktion an **67**, die erneut mittels NMR-Spektroskopie quantifiziert wurden. Die Äquivalente des verwendeten *n*-Butyllithiums, des Lösungsmittels sowie des Alkohols wurden bei den entsprechenden Einträgen variiert.



Eintrag	R	Reaktionsbedingungen	n_{Ed}	n_1	n_2	n_3
1	*i*Pr	*n*BuLi (0.30 equiv.), Diethylether	25	64	11	-
2	*i*Pr	*n*BuLi (0.80 equiv.), Diethylether	9	19	72	-
3	Et	*n*BuLi (0.30 equiv.), *n*-Heptan	9	36	36	19
4	Et	*n*BuLi (0.30 equiv.), THF	6	30	43	22
5*	Et	EtOH (3.00 equiv.), $CDCl_3$, 1% TfOH	13	35	33	19

Bei Eintrag 5 handelt es sich um die von VON DELIUS *et al.*[205] NMR-spektroskopisch bestimmten Produktverhältnisse in $CDCl_3$, die mit 1% TfOH anstelle von *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in *n*-Hexan) als Additiv durchgeführt wurden. Die Arbeitsgruppe analysierte ebenfalls das Methoxy-Alkoxyaustauschverhalten am Trimethoxyphenylsilan (**67**).

Die eigenen Untersuchungen aus den Einträgen 1-4 der Tabelle zeigen, dass unter Variation der Reaktionsbedingungen zwar unterschiedliche Produktverhältnisse erzielt werden konnten, eine gezielte und selektive Anreicherung einer bestimmten Spezies in den dargestellten Fällen jedoch nicht erreicht wurde. Besonders der Vergleich der Einträge 1 und 2 verdeutlicht den Einfluss der Konzentration von *n*-Butyllithium und der daraus resultierenden *in situ* Generierung des Lithiumethanolats auf die Bildung des mono- bzw. trisubstituierten Produkts.

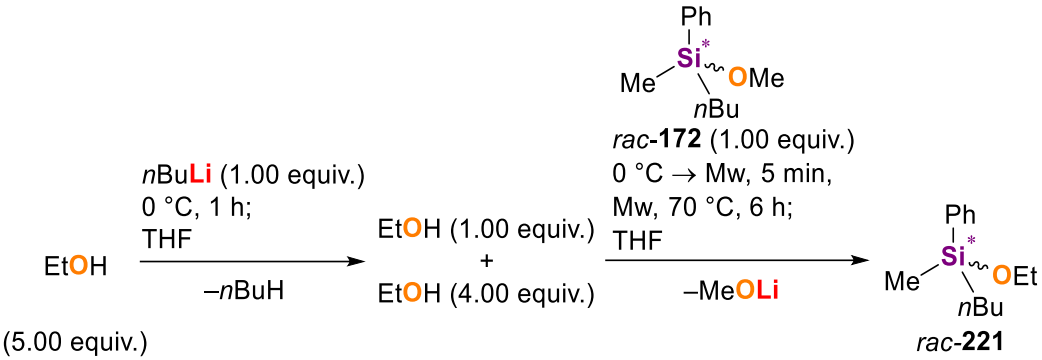
Wie bereits zuvor erwähnt, untersuchte auch die Arbeitsgruppe um VON DELIUS im Jahr 2023 entsprechende Austauschreaktionen (s. Kapitel 2.3.2). Im Gegensatz zu den hier dargestellten, unter Alkoxid-katalysierten und damit basischen Bedingungen ablaufenden Reaktionen verwendete die Gruppe Trifluormethansulfonsäure (kurz: TfOH) als Additiv und griff damit auf saure Reaktionsbedingungen zurück. Die dabei beobachteten Stoffmengenverhältnisse lassen sich mit

den eigenen Ergebnissen vergleichen, wobei die eigenen Studien zusätzlich den quantitativen Einfluss der Lösungsmittelwahl hervorheben. Bereits die Untersuchungen von VON DELIUS *et al.* zeigten, dass sowohl die Gleichgewichtsverteilung als auch die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich von der Wahl des Lösungsmittels abhängen. In polaren aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO wird das Gleichgewicht wesentlich schneller erreicht als beispielsweise in Trichlormethan, was auf unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten, aber auch auf unterschiedliche Aktivierungsenergien zurückzuführen ist. Dies wiederum lässt sich durch veränderte Solvatationsenergien des freigesetzten Alkohols im jeweiligen Medium erklären.[205]

Für die vorliegenden Studien trifft diese Beobachtung nur eingeschränkt zu. In den eigenen Studien lagen keine sauren, sondern basische Reaktionsbedingungen vor, bei denen *in situ* generierte Lithiumalkoxide die entscheidende mechanistische Rolle spielen. In Kombination mit dem jeweiligen Lösungsmittel beeinflussen diese Alkoxide sowohl die Geschwindigkeit als auch das eingestellte Gleichgewicht maßgeblich. Ein zusätzlicher Faktor ist die unterschiedliche Aggregationsneigung der Lithiumalkoxide, welche sich in Form weißer Niederschläge lösungsmittelabhängig manifestiert und sich somit offenbar unterscheidet. Darüber hinaus könnte in polar-protischen Lösungsmitteln auch der pH-Wert eine zusätzliche Rolle spielen, obwohl dies in den vorliegenden Experimenten nicht systematisch untersucht wurde.

Wie und in welchem Ausmaß sich definierte Gleichgewichtszustände einstellen, lässt sich aus den bisherigen Beobachtungen nicht eindeutig ableiten. Dennoch zeigen die Daten, dass sich in Abhängigkeit ausgewählter Reaktionsparameter signifikante Änderungen in der Produktverteilung realisieren lassen (s. Tabelle 4.3.3). Dies deutet darauf hin, dass durch ein erweitertes Reaktionsscreening und eine gezielte Optimierung der Bedingungen eine noch selektivere Anreicherung bestimmter Spezies möglich wäre.

Die moderate Aktivierungsbarriere bei Raumtemperatur erlaubt prinzipiell die Einstellung eines thermodynamisch kontrollierten Gleichgewichts. Genau diese Hypothese sollte in einem gezielten Folgeexperiment überprüft werden: Dabei könnte ein Monomethoxysilan in Anwesenheit eines Überschusses an Alkohol und eines äquivalenten, *in situ* generierten Lithiumalkoxids selektiv funktionalisiert werden. Im Gegensatz zu vorherigen Experimenten, in denen Mehrfach-substitutionen möglich waren, ist in diesem Fall nur eine einmalige Substitution möglich. Daher sollte ein Überschuss an Alkohol bzw. Alkoxid gezielt das Gleichgewicht in Richtung des substituierten Produkts verschieben und somit eine nahezu quantitative Substitution der Methoxygruppe ermöglichen. Für die Untersuchung wurde das in Kapitel 4.1.6 synthetisierte *rac*-*n*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-**172**) genutzt, das mithilfe eines Überschusses an Ethanol und *n*-Butyllithium unter Bildung von *in situ* gebildetem Lithiumethanolat umgesetzt wurde.

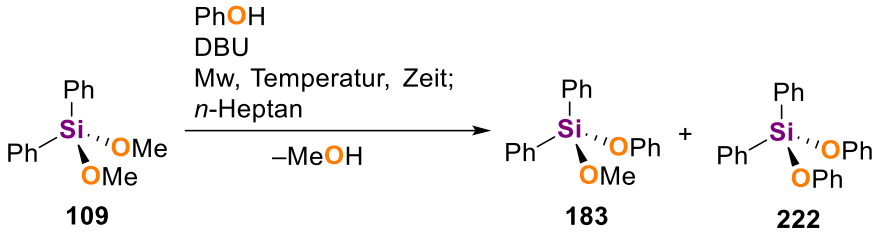


Schema 4.3.11 Darstellung des Ethoxysilans *rac*-**221** ausgehend vom Methoxysilan *rac*-**172** in THF. Die Funktionalisierung erfolgte mit fünf Äquivalenten an Alkohol, die vorab mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium umgesetzt wurden, um *in situ* Lithiumethanolat zu generieren.

Um den Einfluss der Aktivierungsenergie E_A auf eine möglichst quantitative und selektive Umsetzung zu minimieren, wurde die Reaktionslösung für sechs Stunden bei 70 °C erhitzt. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass sich das Gleichgewicht in THF vollständig und innerhalb der Reaktionszeit einstellt und es zu einer nahezu quantitativen Umsetzung des Edukts kommt.
Die anschließende GC/EI-MS-Analytik lieferte bereits qualitativ den Hinweis, dass nahezu das gesamte Edukt umgesetzt wurde, was letztlich auch durch das ^{1}H-NMR-Spektrum quantitativ bestätigt werden konnte. Das Verhältnis zwischen Produkt *rac*-**221** und Edukt *rac*-**172** betrug 94:6, wobei kein weiteres Produkt strukturell nachgewiesen werden konnte. Auch die Signale im ^{29}Si-NMR deuten auf eine selektive Umsetzung von *rac*-**172** ohne Nebenprodukte hin. Diese Beobachtung bestätigt die eingangs aufgestellte Hypothese, dass selektive Methoxyaustauschreaktionen bei Ausbleiben konkurrierender Reaktionen nahezu quantitativ ablaufen können. Durch einen Überschuss an Alkohol und durch stöchiometrische Mengen des *in situ* gebildeten Lithiumalkoholats kann das Gleichgewicht in polar-aprotischen Lösungsmitteln gezielt in Richtung des Produkts verschoben werden.

Neben den bis hierhin vorgestellten Alkoholysen mithilfe von Ethanol und *iso*-Propanol wurde zuletzt die Einführung einer Phenoxygruppe in einer monoselektiven Phenolyse untersucht. Hierfür wurde erneut auf das Testsubstrat Dimethoxydiphenylsilan (**109**) zurückgegriffen, um Substrateffekte zu minimieren und um die Ergebnisse mit den zuvor skizzierten Alkoholen bzw. Alkoholysen hinsichtlich der Reaktivität zu vergleichen. Aufgrund des höheren pK_S-Werts von ungefähr p$K_{S,\text{Phenol}}$ = 10 wurde als zusätzliches Additiv zur Beeinflussung des Gleichgewichts DBU als organische, nicht-nucleophile Base hinzugegeben.[270] Im Vergleich zu Alkoholen ist hier eine Deprotonierung des Phenols möglich, um nicht nur die Basizität, sondern auch die Nucleophilie des Reagenzes zu erhöhen. Dies ist durch die negative Ladung am Sauerstoffatom zu erklären, die nach den bislang aufgezeigten Mechanismuskonzepten S_N2-artig an das Siliciumzentrum angreifen kann.

Tabelle 4.3.4 Übersicht ausgewählter Selektivitätsuntersuchungen in Abhängigkeit der entsprechenden Reaktionsparameter. Hierbei wurden die Äquivalente an Phenol, an DBU, die Reaktionstemperatur *T*, die Reaktionsdauer *t* und die eingestellte Leistung der Labormikrowelle *P* variiert. In der letzten Spalte sind die wichtigsten mittels GC/EI-MS-Analytik qualitativ beobachteten Informationen zusammengefasst.



109 **183** **222**

Eintrag	PhOH equiv.	DBU equiv.	*T* [°C]	*t* [min]	*P* [W]	Beobachtung*
1	4.00	1.00	55	960	200	**183** als Hauptprodukt in Lösung
2	4.00	1.00	80	45	200	Geringe Umsetzung, keine Bildung des Nebenprodukts **222**
3	12.0	0.15	80	45	200	Sehr geringe Umsetzung
4	12.0	1.00	75	45	150	**183** als Hauptprodukt in Lösung
5	12.0	2.00	60	45	100	**183** als Hauptprodukt in Lösung
6	12.0	2.00	90	45	200	**183** als Hauptprodukt in Lösung
7**	12.0	1.50	60	60	150	Selektive Anreicherung von **183**

*Die entsprechenden Beobachtungen sind in Abbildung 4.3.10 für ausgewählte Einträge anhand der einzelnen Chromatogramme visualisiert. **Bei der in Eintrag 7 hervorgehobenen Reaktion wurde eine selektive Anreicherung mittels GC/EI-MS nachgewiesen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung einen weiteren Tag bei Rt gerührt, was keine gleichgewichtsbedingte Änderung des Stoffmengenverhältnisses von **109**, **183** und **222** zur Folge hatte.

Im Rahmen eines Reaktionsscreenings wurden verschiedene Reaktionsparameter systematisch variiert, um die Bildung des einfach substituierten Produkts **183** hinsichtlich Umsatz und Selektivität mittels GC/EI-MS zu untersuchen. Dabei konnten entscheidende Schlüsselparameter für eine selektive Umsetzung des Dimethoxysilans **109** identifiziert werden. Den größten Einfluss zeigte dabei die Menge des zugesetzten DBU: Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Selektivität wurden maßgeblich durch die DBU-Konzentration beeinflusst. Das Chromatogramm aus Eintrag 3 zeigt nahezu keinen Umsatz des Edukts **109**, während in Eintrag 5 eine deutlich höhere Anreicherung des zweifach substituierten Produkts **222** festgestellt wurde.

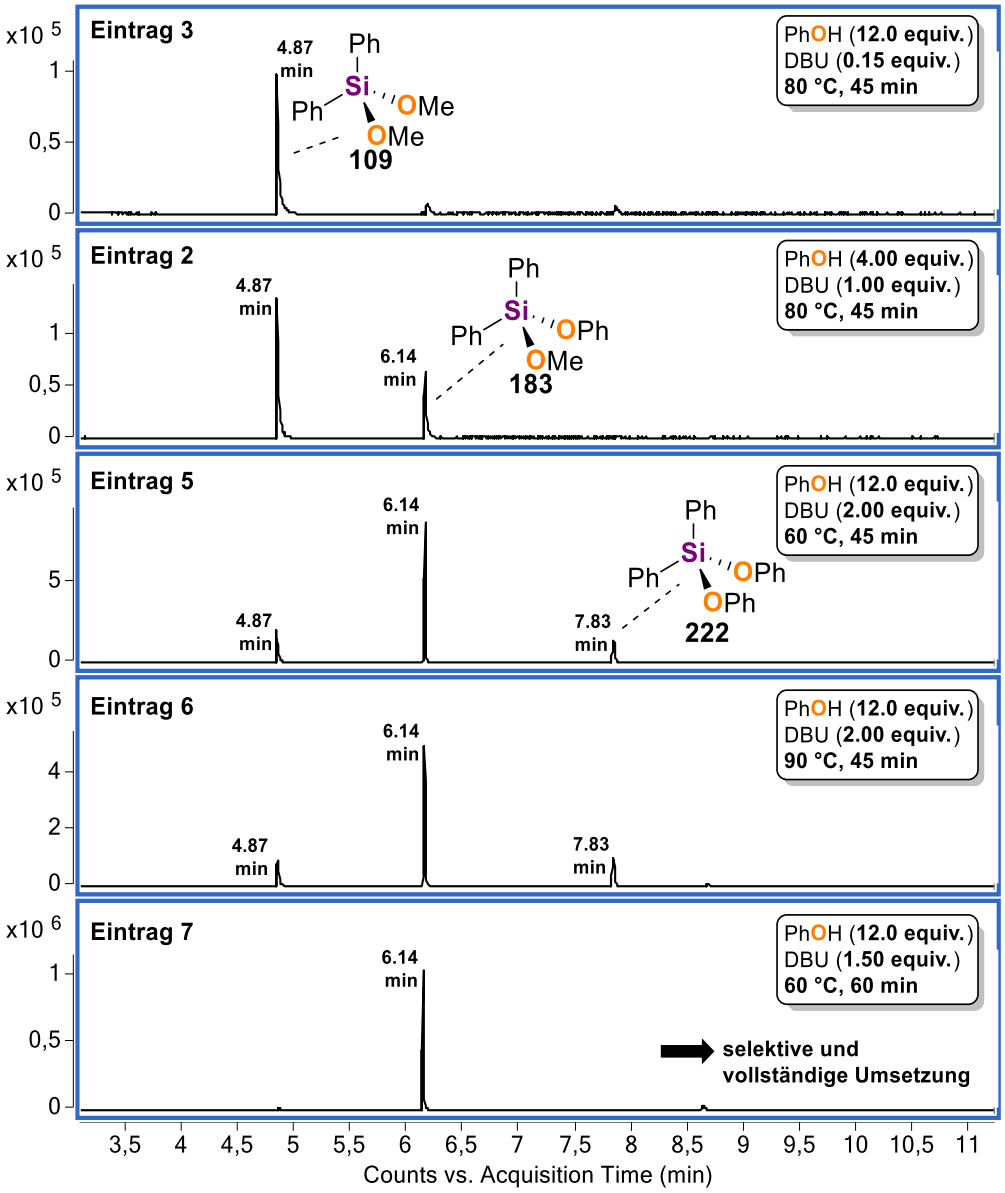
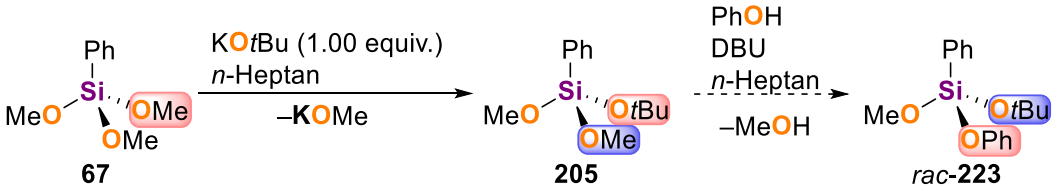


Abbildung 4.3.10 Ausschnitte der Gaschromatogramme ausgewählter Einträge aus Tabelle 4.3.4. Die strukturelle Zuordnung des Edukts **109**, des Produkts **183** und des Zweifachsubstitutionsprodukts **222** erfolgte mithilfe der entsprechenden Massenspektren. Die Proben wurden nach der entsprechenden Reaktionszeit in der Labormikrowelle aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit *n*-Heptan verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

In Abbildung 4.3.10 wurden ausgewählte Chromatogramme dargestellt, die nach Beendigung der Reaktion in der Labormikrowelle aufgenommen wurden. Hierbei wurden die wichtigsten Einträge aus Tabelle 4.3.4 ausgewählt, um systematisch zunächst den Umsatz der Reaktion zu verbessern und um anschließend durch gezielte Änderungen der Temperatur und der Reaktionszeit eine erhöhte Selektivität zu gewährleisten. Das Chromatogramm von Eintrag 7 zeigt schließlich, dass die Parameter so gewählt werden konnten, dass eine erfolgreiche Phenoxyfunktionalisierung ermöglicht wurde (s. Abbildung 4.3.10).

Im Vergleich zu der zuvor aufgezeigten Alkoxid-katalysierten Alkoholyse am Trimethoxyphenylsilan (**67**) wurden Reaktionsparameter für eine annähernd quantitative und auch selektive Phenolyse des Dimethoxysilans **109** gefunden. In Analogie zu dem hier dargestellten Vorgehen ist auch eine Übertragung des diskutierten Optimierungsscreenings auf entsprechende Trimethoxysilane möglich. Um eine noch effizientere und systematischere Umsetzung bzw. Selektivitätsoptimierung auf solche Substrate zu erweitern, können zusätzliche Tools wie die Software MODDE® von SARTORIUS hinzugezogen werden.[301] Hierbei handelt es sich um eine *Design of Experiments* Software, die unterschiedliche Reaktionsparameter mit Initialstudien erfasst und in einem iterativen Prozess mit möglichst wenig durchzuführenden Experimenten bestmöglich optimiert.[i]

Unabhängig davon sollten im ersten Schritt größere Alkoxygruppen eingeführt werden, um anschließend verbleibende Methoxygruppen gezielter und leichter austauschen zu können. Auf diese Weise ist besser zwischen Einfach- und Zweifachsubstitutionen zu unterscheiden, da höhere energetische Barrieren eine selektive Umsetzung begünstigen. Dies hat auch einen wichtigen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante, die den Erfolg einer selektiven Substitution ebenfalls maßgeblich beeinflussen könnte, wie die bisherigen Beobachtungen des Reaktivitätsscreenings nahelegen (s. Schema 4.3.12).



Schema 4.3.12 Mögliche Darstellung des *tert*-Butoxymethoxyphenoxysilans *rac*-**223** ausgehend vom synthetisierten *tert*-Butoxydimethoxysilans **205**. Die bislang nicht evaluierte Phenolyse könnte analog zu dem erfolgreichen Syntheseverfahren in Bezug auf das Strukturanalogon **183** selektiv ermöglicht werden.

Die bislang skizzierten Studien zeigen, dass mittels ausgewählter Alkohole selektive Alkoxyeinführungen durch den Austausch einer Methoxygruppe am Siliciumzentrum an Di- und Trimethoxysilanen möglich sind. Für unterschiedliche Verbindungen wurden bereits erfolgreiche Verfahren präsentiert, um eine selektive Synthese der entsprechenden Alkoxymethoxy- bzw. Alkoxyethoxysilane zu realisieren.

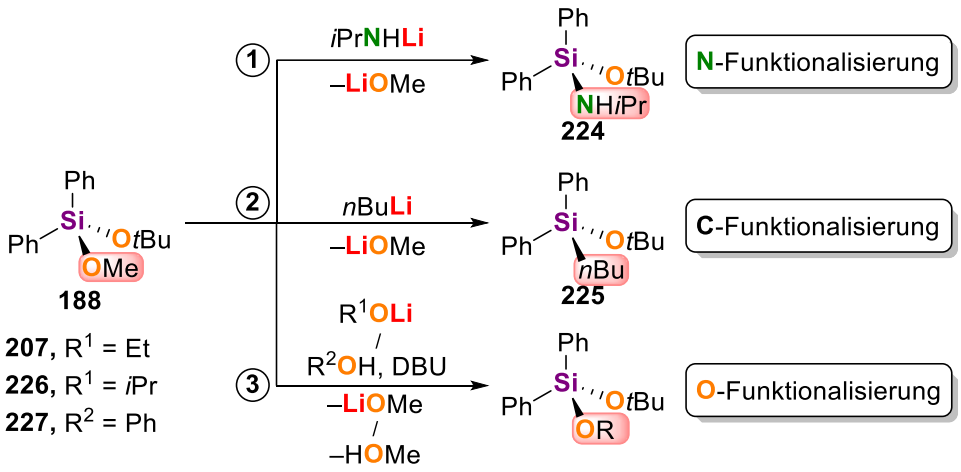
Um nun die vierte aufgestellte Leitfrage dieses dritten Kapitels zu beantworten, in der die Reaktivität der Abgangsgruppen verschiedener Alkoxyfunktionalitäten am Siliciumzentrum thematisiert wird, werden im anschließenden Kapitel unterschiedliche Funktionalisierungen an solchen asymmetrischen Alkoxymethoxysilanen vorgestellt.

[i] *Design of Experiments* ist ein systematischer Ansatz zur Versuchsplanung, bei dem mehrere Einflussfaktoren gleichzeitig untersucht werden, um mit möglichst wenigen Experimenten optimale Reaktionsbedingungen zu finden.

4.3.4 Transformationen an gemischten Alkoxymethoxysilanen – Selektive Differenzierung unterschiedlicher Alkoxygruppen am Siliciumzentrum

Die in Kapitel 4.3.2 diskutierten NMR-spektroskopischen Untersuchungen unterschiedlicher Alkoxysilane konnten bereits wichtige Prinzipien für die im letzten Kapitel 4.3.3 aufgezeigten Screeningstudien zum selektiven Methoxy-Alkoxyaustausch aufzeigen. Der Fokus dieses Teils liegt nun auf der selektiven Methoxygruppensubstitution mithilfe von weiteren Alkalimetallreagenzien an Alkoxymethoxysilanen, die eine neue und selektive Einführung von funktionellen Gruppen am Siliciumzentrum herbeiführen. Hierbei soll gezielt die kleinere und leichter zu substituierende Methoxygruppe (OMe) substituiert werden.

Alle bislang beobachteten Trends geben einen starken Hinweis darauf, dass solche Substitutionen mit Alkalimetallnucleophilen in einem S_Ni-artigen Reaktionsmechanismus ablaufen, bei dem ein Sauerstoffatom einer Methoxygruppe des angegriffenen elektrophilen Silans an das Alkalimetall vorkoordiniert und anschließend die nucleophile Substitution am Siliciumzentrum erfolgt. Als betrachtetes Modellsystem wurde hierbei das *tert*-Butoxymethoxysilan **188** verwendet (s. Kapitel 4.3.1), da dieses in Deuterium-markierten Methanolysen trotz längerer Reaktionszeiten keine Umsetzung und somit eine geringe Reaktivität in solchen Alkoholysen aufwies (s. Kapitel 4.3.2). Dieses soll nun durch den Einsatz von Lithiumnucleophilen über einen anderen Reaktionsmechanismus selektiv funktionalisiert werden (s. Schema 4.3.13).



Schema 4.3.13 Übersicht von N-, C- und O-Funktionalisierungen am *tert*-Butoxymethoxysilan **188**, bei denen ein selektiver Methoxygruppenaustausch mithilfe eines Lithiumamids, Lithiumorganyls und drei unterschiedlichen Alkoxiden herbeigeführt werden soll.

Für die angestrebte Lithiumamidsubstitution wurde erneut auf das primäre Lithium-*iso*-propylamid zurückgegriffen, das in einer *in situ* Liithierung aus *iso*-Propylamin und *n*-Butyllithium generiert wurde. Die Reaktionstemperatur bei Zugabe des Elektrophils **188** wurde auf –10 °C erhöht, da anhand der durchgeführten Studien eine geringe Reaktivität aufgrund der *tert*-Butoxygruppe prognostiziert werden konnte. Die Reaktion wurde in Diethylether, THF und *n*-Pentan durchgeführt,

wobei ausschließlich in THF der gewünschte Umsetzungsgrad nachgewiesen wurde. Nach zweistündigem Rühren und kontinuierlichem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mittels GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich des Umsatzes und der Selektivität qualitativ untersucht (s. Abbildung 4.3.11).

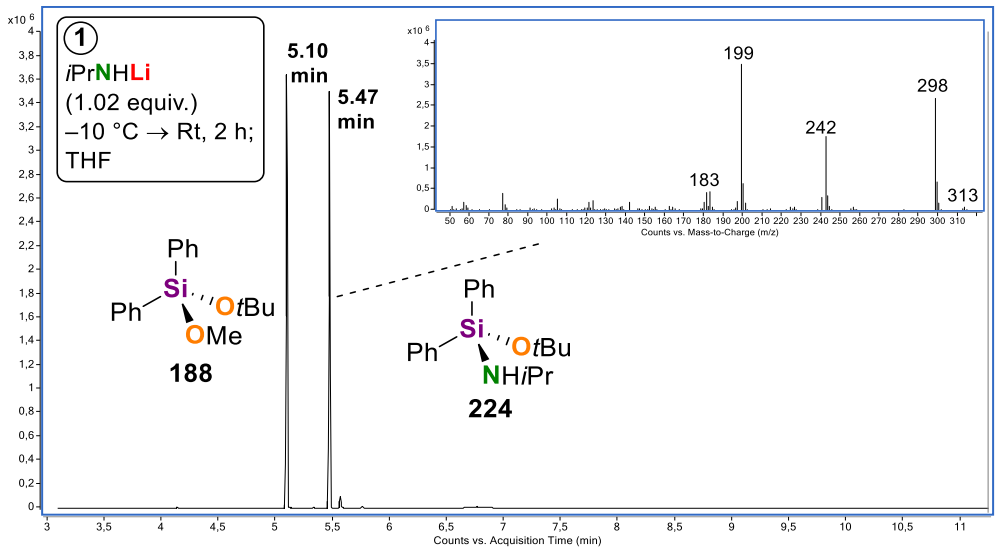


Abbildung 4.3.11 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des Produkts **224** nach zwei Stunden Reaktionszeit in THF. Die Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit THF verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.[i]

Nach zwei Stunden wurde eine selektive Produktbildung des gewünschten Amino-*tert*-butoxysilan **224** festgestellt, bei der kein vollständiger Umsatz des eingesetzten Alkoxysilans **188** zu konstatieren war. Wie sich anschließend herausstellte, führte eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C zu einer nahezu vollständigen und auch selektiven Umsetzung, bei der erneut lediglich die Methoxygruppe substituiert wurde und folglich das Amino-*tert*-butoxysilan **224** synthetisiert wurde. Eine Aufreinigung des Produkts ist in diesem Fall nicht erfolgt.[ii]

Auch die Lithiumorganylsubstitution am Silan **188** ist mit nahezu quantitativem Umsatz und hoher Selektivität zur Bildung des *n*-Butyl-funktionalisierten Produkts **225** möglich. Bei einer im Vergleich niedrigeren Temperatur der Elektrophilzugabe von –20 °C konnten bereits im ersten Experiment geeignete Reaktionsbedingungen für die Alkylierung evaluiert werden, bei der keine anderen Nebenprodukte gebildet wurden. Auch bei dieser C-Funktionalisierung des Alkoxysilans **188** wurde keine weitere Aufreinigung vorgenommen; **225** wurde nicht isoliert bzw. vollständig charakterisiert.

[i] Präparative Details der aufgezeigten Lithiumamidsubstitution sind im experimentellen Teil (s. Kapitel 6.2) zu finden.
[ii] Da die Experimente dieses Kapitels besonders die Reaktivität der einzelnen funktionellen Gruppen mit unterschiedlichen Alkalimetallnucleophilen adressieren, wurde keine Isolierung bzw. vollständige Charakterisierung von **225** vorgenommen. Das Produkt könnte mithilfe des Vorgehens analog zu anderen Aminomethoxysilanen durch inerte Filtration und destillative Aufreinigung isoliert werden.

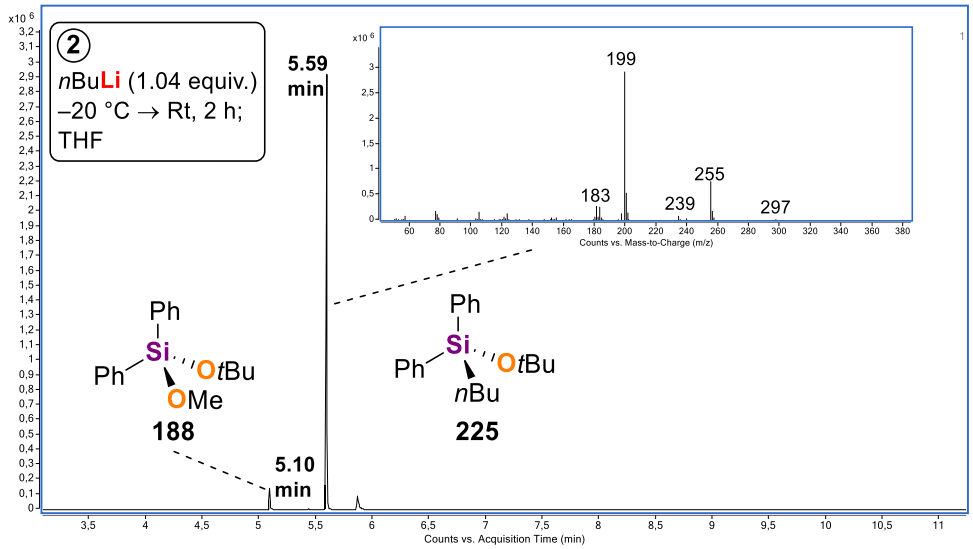


Abbildung 4.3.12 Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des Produkts **225** nach zwei Stunden Reaktionszeit in THF. Die Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit THF verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Somit ist auch eine selektive C-Funktionalisierung am *tert*-Butoxymethoxysilan **188** möglich, wie die Substitution mittels *n*-Butyllithium zeigt. Zuletzt wurden Lithiumalkoxidsubstitutionen zur möglichen O-Funktionalisierung der Methoxygruppe durchgeführt, bei der das Lithiumalkoxid – in Analogie zu den bereits aufgezeigten Studien – *in situ* aus dem entsprechenden Alkohol und *n*-Butyllithium hergestellt wurde. Zunächst wurde Ethanol im Überschuss (10.0 equiv.) in THF mit substöchiometrischen Mengen an *n*-Butyllithium (0.50 equiv.) versetzt. Dabei fand die Elektrophilzugabe im ersten Schritt bei einer Reaktionstemperatur von –30 °C statt. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erhöht. Die GC/EI-MS-analytische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte, dass der Umsetzungsgrad lediglich gering ist, die Produktbildung allerdings selektiv erfolgte. Das neu entstandene Signal im Chromatogramm konnte dem gewünschten *tert*-Butoxyethoxysilan **207** zugeordnet werden (s. Abbildung 4.3.13, oben).

Da die zuvor herausgestellten Erkenntnisse auf die langsame Einstellung eines Gleichgewichts hindeuten, bei dem das *tert*-Butoxyethoxysilan **207** durch den Überschuss an Ethanol hergestellt werden sollte, wurde die Reaktionslösung weitere 20 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Substanzen im Feinvakuum (0.1 mbar) wurde der verbleibende Rückstand NMR-spektroskopisch analysiert. Hierbei konnte ein Stoffmengenverhältnis n_{Ed} / n_{Pr} = 10:90 quantifiziert werden. Die Umsetzung fand also kontinuierlich bei Raumtemperatur statt, sodass sich das Produkt nach längerer Reaktionsdauer nahezu quantitativ bildet.

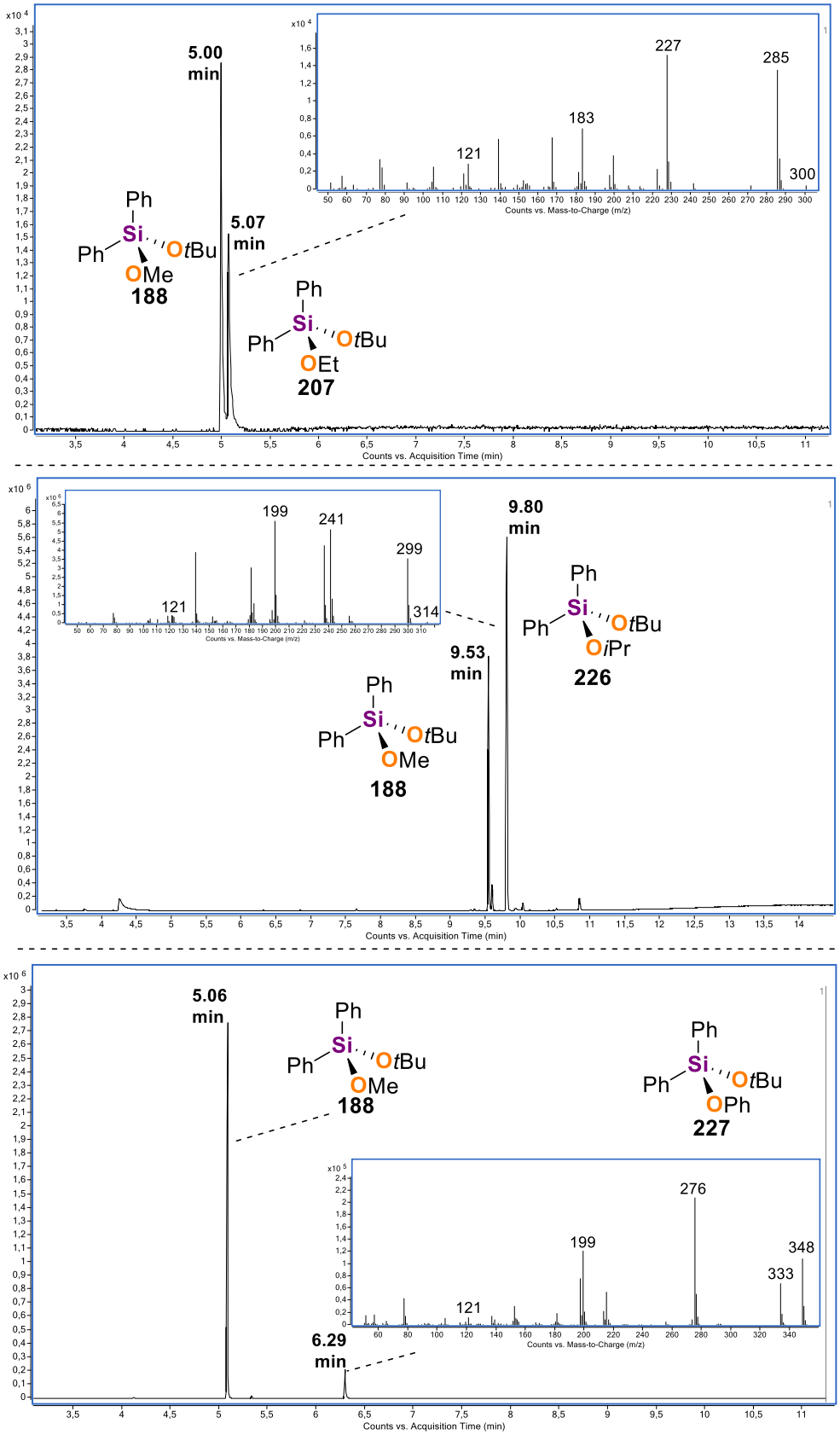


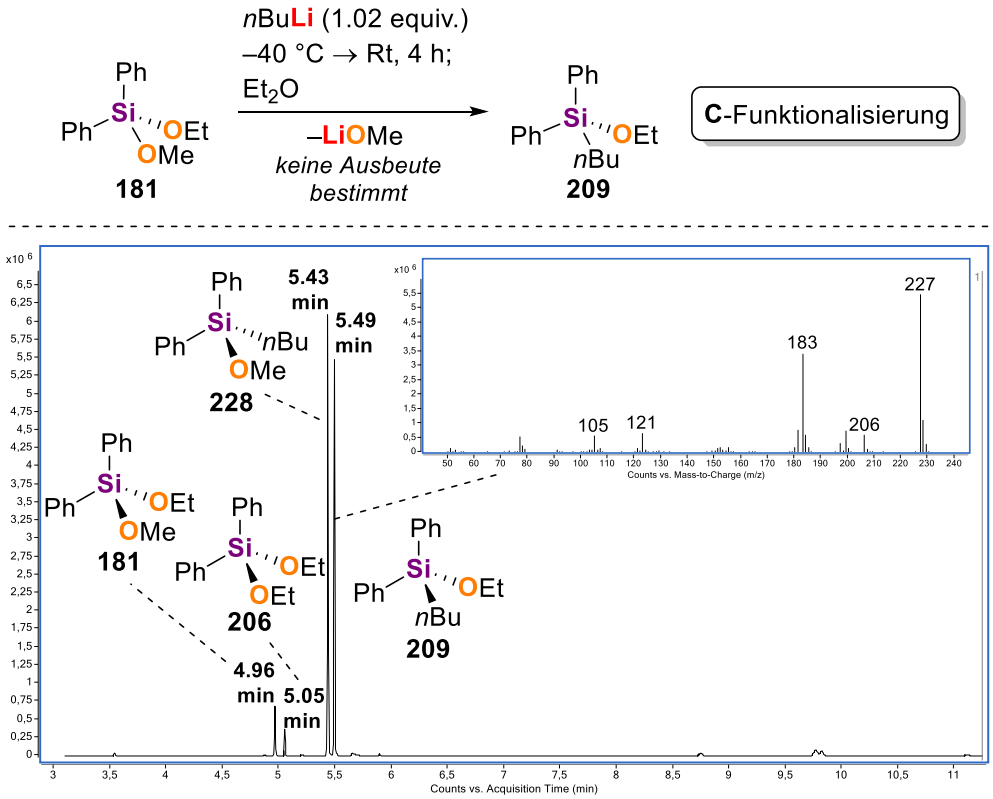
Abbildung 4.3.13 Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektren der Produkte **207**, **226** und **227** nach zwei Stunden Reaktionszeit in THF bzw. *n*-Heptan. Die drei entsprechenden Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit dem Reaktionslösungsmittel verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Um die Alkoxidsubstitution systematisch weiter zu erforschen, wurde anstelle von Ethanol nun *iso*-Propanol verwendet. Dieser wurde in äquimolaren Mengen in Bezug auf das *tert*-Butoxymethoxysilan **188** eingesetzt, erneut mit nur substöchiometrischen Mengen an *n*-Butyllithium (0.23 Äquivalente) zur *in situ* Erzeugung des Alkoxids. Der entscheidende Unterschied zur vorherigen Reaktion lag in der Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C, die durch Mikrowellenbestrahlung der THF-Lösung erreicht wurde.[i] Auch bei dieser Alkoxidsubstitution wurde nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden eine GC/EI-MS-analytische Untersuchung der Reaktionslösung vorgenommen. Wie in Abbildung 4.3.13 zu erkennen ist, konnte eine höhere und zugleich selektive Umsetzung des Produkts realisiert werden. Die Hypothese, dass auch bei höheren Reaktionstemperaturen eine gezielte Funktionalisierung der Methoxyfunktionalität stattfindet, konnte mit diesem Experiment bestätigt werden. Ebenso ist eine signifikante Umsatzsteigerung zu konstatieren.

Zuletzt wurde eine Phenoxyfunktionalisierung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** analysiert, die in Analogie zu den in Kapitel 4.3.3 herausgestellten Reaktionsparametern auf das gemischte Alkoxysilan übertragen werden sollte. Demnach wurde erneut auf die organische, nicht-nucleophile Base DBU zurückgegriffen, die in Kombination mit Phenol selektive Substitutionen an Methoxygruppen ermöglichte. Ohne Verwendung eines *in situ* erzeugten Alkoxids sollte die Reaktion nun über einen anderen, S_N2-gesteuerten Mechanismus ablaufen, bei dem die Barrieren prinzipiell höher liegen. Demnach ist fraglich, ob überhaupt eine erfolgreiche Umsetzung trotz hoher Reaktionstemperaturen in der Mikrowelle erreicht werden kann. Das in Abbildung 4.3.13 dargestellte Chromatogramm bestätigt, dass lediglich eine geringe Umsetzung mit Phenol stattfand und hierbei erneut selektiv die Methoxygruppe des Edukts **188** substituiert wurde. Folglich kam es zur selektiven Produktbildung von **227**, die nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden nur wenige Prozent Umsatz zeigte.

Während die bislang aufgezeigten Experimente die Differenzierung der Alkoxygruppen am *tert*-Butoxymethoxysilan **188** adressierten, sollte das in Kapitel 4.2.1 synthetisierte Ethoxymethoxysilan **181** mit zwei elektronisch und sterisch sehr ähnlichen Alkoxyfunktionalitäten in analogen Lithiumnucleophilsubstitutionen umgesetzt werden. Für die C-Funktionalisierung wurde *n*-Butyllithium als Nucleophil gewählt, das selektiv die kleinere und bessere Methoxy-Abgangsgruppe am Edukt **181** substituieren sollte (s. Schema 4.3.14).

[i] Für alle hier diskutierten Experimente ist das genau synthetische Vorgehen im Experimentalteil (s. Kapitel 6.2) detailliert beschrieben.



Schema 4.3.14 Darstellung des *n*-Butyl-substituierten Ethoxysilans **209** ausgehend vom Ethoxymethoxysilan **181** in Diethylether. Unten: Ausschnitt des Gaschromatogramms inklusive Massenspektrum des Produkts **209** nach 16 Stunden Reaktionszeit in Diethylether. Die Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit Ether verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

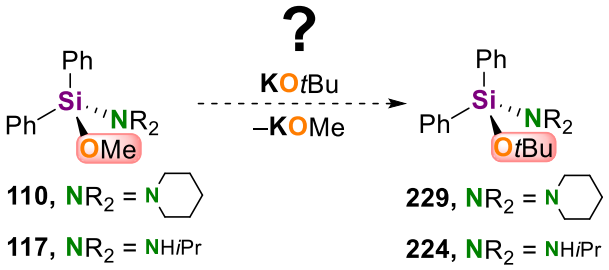
Trotz der niedrigen Reaktionstemperatur von –40 °C wurde keine selektive Abstraktion der Methoxygruppe beobachtet. Beide Abgangsgruppen wurden nahezu in gleichem Maße substituiert, wie das Chromatogramm zeigt (s. Schema 4.3.14, unten). Die Signale konnten mittels entsprechender Massenspektren eindeutig den visualisierten Verbindungen zugeordnet werden.

Auffällig ist hierbei auch die Entstehung des Diethoxysilans **206**, die durch einen Lithiumethanolat-Austausch am Edukt **181** zu erklären ist. Da hier die Lithiumalkoxide als Koppelprodukte bei der Substitution entstehen, sind zusätzliche weitere unerwünschte Nebenreaktionen im Anschluss an die Alkylierung möglich. Wie bereits in den Studien und der Diskussion in Kapitel 4.3.3 aufgezeigt, empfiehlt es sich, für die bessere Differenzierung kleinerer Alkoxygruppen in Lithiumnucleophilsubstitutionen die Temperatur möglichst gering zu halten und potenzielle Austauschreaktionen somit zu verhindern. Alternativ bieten sich Funktionalisierungen über S_N2-artige Mechanismen an, bei denen die energetischen Barrieren der konkurrierenden Reaktionspfade laut bisherigen Beobachtungen weiter auseinanderliegen. Dies könnte eine selektive Substitution der Methoxygruppe begünstigen.

Insgesamt konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass unterschiedliche Lithiumnucleophile zu selektiven N-, C- und O-Funktionalisierungen am *tert*-Butoxymethoxysilan **188** führen. Hierbei wird lediglich die Methoxygruppe substituiert. Bei O-Funktionalisierungen mittels Alkoxiden können zudem aliphatische Alkohole im Überschuss mit substöchiometrischen Mengen an *n*-Butyllithium eingesetzt werden. Die Beobachtungen der Experimente legen nahe, dass das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat mit dem entsprechenden Alkohol im Zuge einer Gleichgewichtsreaktion zu Methanol und dem jeweiligen Alkoxid reagiert. Die thermodynamische Triebkraft stellt in diesem Fall weiterhin die Bildung des Lithiummethanolats dar. Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen führten in keinem der betrachteten Fälle bei Verbindung **188** zu einer Abstraktion der sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butoxygruppe am Siliciumzentrum.
Ergänzend zu diesen selektiven N-, C- und O-Funktionalisierungen wurden auch erste Versuche zur Hydrolyse von Verbindungen mit unterschiedlichen Alkoxygruppen unternommen. Ziel war es, Reaktionsbedingungen für eine selektive Abspaltung einzelner Alkoxygruppen zu identifizieren. Trotz gezielter Variation der Parameter konnten bislang noch keine geeigneten Bedingungen für eine selektive Hydrolyse in Initialstudien etabliert werden, sodass keine Bildung eines Silanols (Si–OH) beobachtet wurde (s. Kapitel 6.2.18).

4.3.5 Alkoxyaustauschprozesse an Aminomethoxysilanen

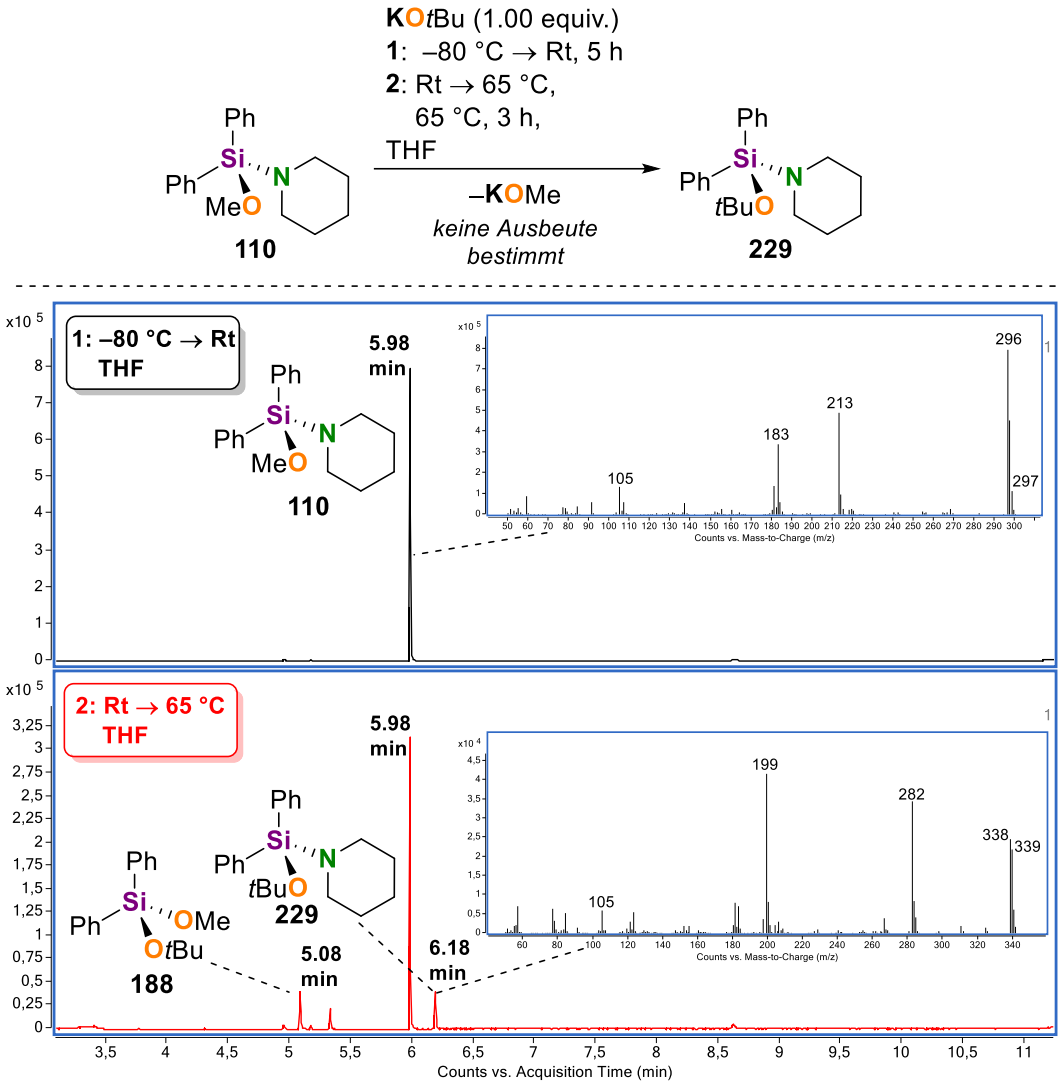
Nachdem die letzten beiden Kapitel den selektiven Austausch von Methoxygruppen an Organoalkoxysilanen thematisierten, werden für die im Folgenden dargestellten Transformationen Aminomethoxysilane als Ausgangsverbindungen eingesetzt. In diesem letzten Teil der Arbeit soll geklärt werden, ob auch die Methoxygruppensubstitution an Aminomethoxysilanen mithilfe von Alkalimetallalkoxiden (wie beispielsweise Kalium-*tert*-butanolat) unter Beibehaltung von Si–N-Funktionalitäten möglich ist (s. Schema 4.3.15).



Schema 4.3.15 Im Fokus stehende selektive Alkoxidfunktionalisierung mithilfe von Kalium-*tert*-butanolat an den Aminomethoxysilanen **229** und **224**, bei der eine Methoxygruppe selektiv substituiert werden soll. Die Si–N-Bindung soll hierbei nicht gespalten werden.

Bei den am Siliciumzentrum gebundenen Aminofunktionalitäten wurden sowohl die sekundäre Piperidino- als auch die primäre *iso*-Propylamino-Gruppe untersucht. Hierzu wurde ein möglicher Austausch dieser Gruppen in den nachfolgenden Alkoxidsubstitutionsreaktionen betrachtet. Zur Umsetzung des Piperidinosilans **229** wurde THF als Lösungsmittel verwendet. In allen bisher durchgeführten und diskutierten Experimenten zeigte sich, dass die in THF gelösten Alkalimetallnucleophile – auch das hier verwendete Reagenz Kalium-*tert*-butanolat – die höchste Reaktivität in Substitutionsreaktionen an Methoxysilanen aufweisen. In zwei unterschiedlichen Experimenten wurde nach Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat bei –80 °C bzw. bei Raumtemperatur die Reaktionslösung kontinuierlich über einen Zeitraum von fünf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt bzw. drei Stunden auf 65 °C erhitzt.

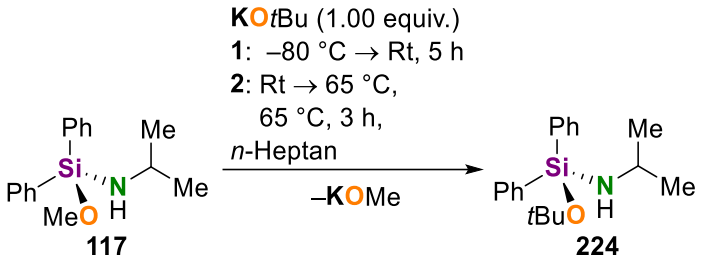
Im Anschluss wurden beide Reaktionslösungen mittels GC/EI-MS-Analyse ausgewertet. Wie in Schema 4.3.16 dargestellt, ist keine Umsetzung des Edukts **110** für das zuerst beschriebene Vorgehen zu konstatieren. Auch das dreistündige Erhitzen der Lösung bewirkt nur eine geringe Umsetzung des Aminomethoxysilans, bei der sowohl das gewünschte Amino-*tert*-butoxysilan **229** als auch *tert*-Butoxymethoxysilan **188** entstehen. Die entsprechenden Signale im Chromatogramm konnten mithilfe des zugehörigen Massenspektrums eindeutig zugeordnet werden (s. Schema 4.3.16).



Schema 4.3.16 Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektren des Edukts **110** und Produkts **229** nach fünf Stunden (oben) bzw. drei Stunden (unten) Reaktionszeit in THF bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen. Beide Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit dem Reaktionslösungsmittel verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Trotz der erhöhten Reaktionstemperatur von 65 °C scheint keine selektive Funktionalisierung der Methoxygruppe möglich zu sein. Zudem verläuft die Reaktion nur mit unzureichendem Umsatz. Wie in Kapitel 4.1.4 dargelegt, zeigen primäre Lithiumamide im Vergleich zu sekundären Vertretern signifikant niedrigere Aktivierungsenergien ($E_{A,primär} \approx 16$ kJ·mol^{-1}, $E_{A,sekundär} \approx 42$ kJ·mol^{-1}). Korrelierend zu dieser Beobachtung könnte dies auf einen elektronischen sowie sterischen Einfluss des Aminosubstituenten am Siliciumzentrum hinweisen, sodass analoge Si–NH-funktionalisierte Aminomethoxysilane besser zugänglich sein könnten bzw. in vergleichbaren Reaktionen eine erhöhte Reaktivität zeigen würden.

In Analogie hierzu wurde somit die Hypothese aufgestellt, dass auch primäre Aminofunktionalitäten am Siliciumzentrum eine höhere Reaktivität als sekundäre Aminoanaloga aufweisen könnten und dadurch Alkoxyaustauschreaktionen mit niedriger Barriere ablaufen. Daher wurde für die folgenden Untersuchungen gezielt auf das *iso*-Propylamino-funktionalisierte Methoxysilan **117** zurückgegriffen. Durch diese Auswahl sollte eine gezielte Reaktivitätssteigerung erreicht werden, die idealerweise auch eine selektive Anreicherung des gewünschten Amino-*tert*-butoxysilans **224** ermöglicht (s. Schema 4.3.17).



Schema 4.3.17 Darstellung des Amino-*tert*-butoxysilans **224** mithilfe von Kalium-*tert*-butanolat. Die jeweiligen untersuchten Reaktionsbedingungen werden im Folgenden diskutiert und hinsichtlich des Umsatzes und der Selektivität diskutiert. Die Si–N-Bindung sollte bei der beschriebenen Bindungsumorganisation nicht gebrochen werden.

Auch wenn die *iso*-Propylaminogruppe selbst nicht substituiert werden sollte, wurde ein signifikant erhöhtes Reaktivitätsverhalten vom Substrat **117** im Vergleich zu **110** prognostiziert. Daher wurde die Reaktion zunächst in *n*-Heptan untersucht und überprüft, ob eine Produktbildung des gewünschten Produkts **224** nachzuweisen ist. In Analogie zur zuvor skizzierten Reaktion wurden erneut zwei unabhängige Experimente bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen durchgeführt, um neben dem Einfluss des Lösungsmittels auch die Temperatur als weiteren Reaktionsparameter hinsichtlich des selektiven Umsatzes zu analysieren. Nach einer Reaktionsdauer von fünf bzw. drei Stunden wurden die jeweiligen Reaktionslösungen mittels GC/EI-MS untersucht. Aus den Chromatogrammen wird ersichtlich (s. Abbildung 4.3.14), dass auch bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C in *n*-Heptan nahezu keine selektive Anreicherung des gewünschten Amino-*tert*-butoxysilans **224** zu verzeichnen ist. Zwar ist ein geringes Signal im Chromatogramm erkennbar, das mithilfe des entsprechenden Massenspektrums eindeutig dem Produkt zugeordnet werden kann, jedoch ist eine präparative Isolierung bei solch einem geringen Umsatz nicht möglich und auch nicht erstrebenswert.

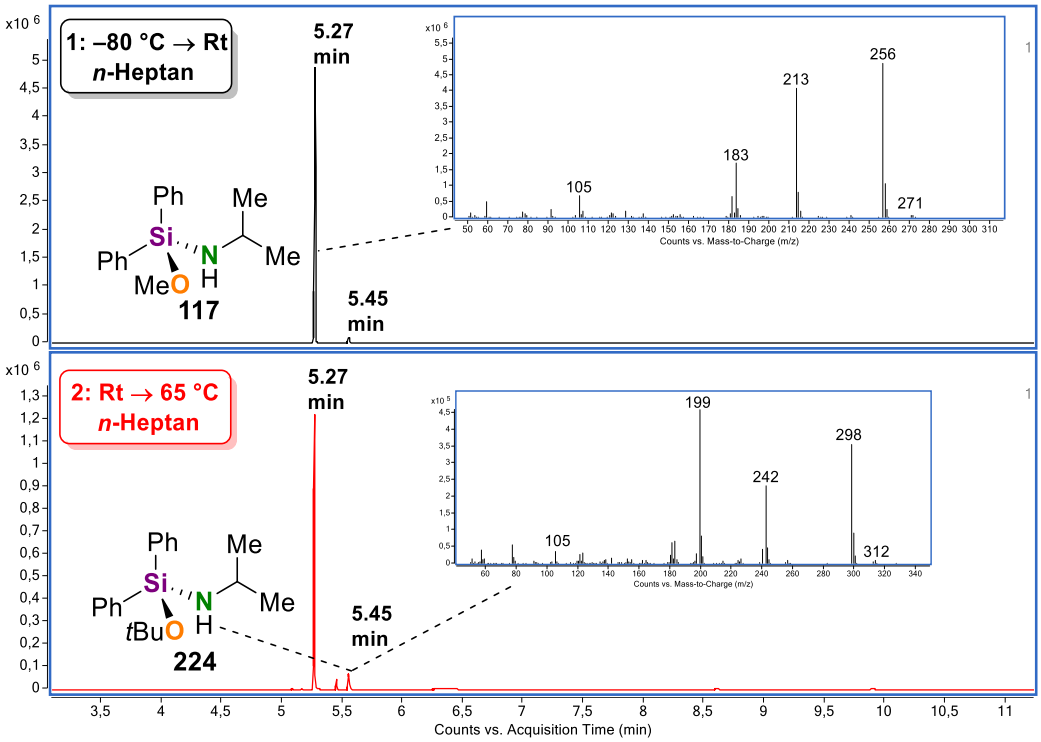


Abbildung 4.3.14 Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektren des Edukts **117** und Produkts **224** nach fünf Stunden (oben) bzw. drei Stunden (unten) in *n*-Heptan. Die Zugabe des Aminomethoxysilans **117** erfolgte bei –80 °C (oben) und Rt (unten). Beide Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit *n*-Heptan verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Durch einen Wechsel des Lösungsmittels vom unpolaren *n*-Heptan zum polaren THF könnte erneut ein anderer Reaktionsmechanismus bewirkt werden, bei dem das reagierende Kaliumalkoxid in einem niedrigeren Aggregationsgrad vorliegt. Die entsprechenden Experimente zeigten bereits, dass Kalium-*tert*-butanolat in *n*-Heptan deutlich unlöslicher war und sich in THF besser löste. Dies könnte ein wichtiges Indiz darstellen, dass dieser Effekt auf eine andere Aggregation zurückzuführen ist, die wiederum auf einen anderen Reaktionsmechanismus oder auf ein anderes Reaktivitätsverhalten schließen lässt. Strukturuntersuchungen von Kalium-*tert*-butanolat aus der Literatur zeigen, dass Aggregate sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösungsmitteln als Tetramere vorliegen. Lediglich geringe Mengen an *tert*-Butanol konnten bislang polymere Strukturen in THF/*n*-Pentan-Lösungsmittelgemischen hervorbringen.[302] Im Vergleich hierzu fällt das als Koppelprodukt anfallende Kaliummethanolat in Abhängigkeit des Lösungsmittels als polymeres Aggregat oder höher koordiniertes Aggregat in unpolaren Lösungsmittel an, während es in polaren Lösungsmitteln auch monomere bzw. dimere Strukturen ausbildet. Dies könnte durch die variierende Stabilität des anfallenden Kaliummethanolats einen maßgeblichen Einfluss auf das Gleichgewicht nehmen.[303]

Aus diesen Gründen wurden erneut in Anlehnung an die zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen weitere Experimente in THF durchgeführt: Zunächst bei einer Temperatur von –80 °C, anschließend mit der Zugabe des Kaliumalkoxids bei Raumtemperatur. Während bei niedrigeren Temperaturen ausschließlich die Methoxygruppe des Edukts substituiert wird und die gewünschte Bildung des Produkts **224** unter mäßigem Umsatz im Chromatogramm zu erkennen ist, kommt es bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C zur Bildung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** (s. Abbildung 4.3.15).

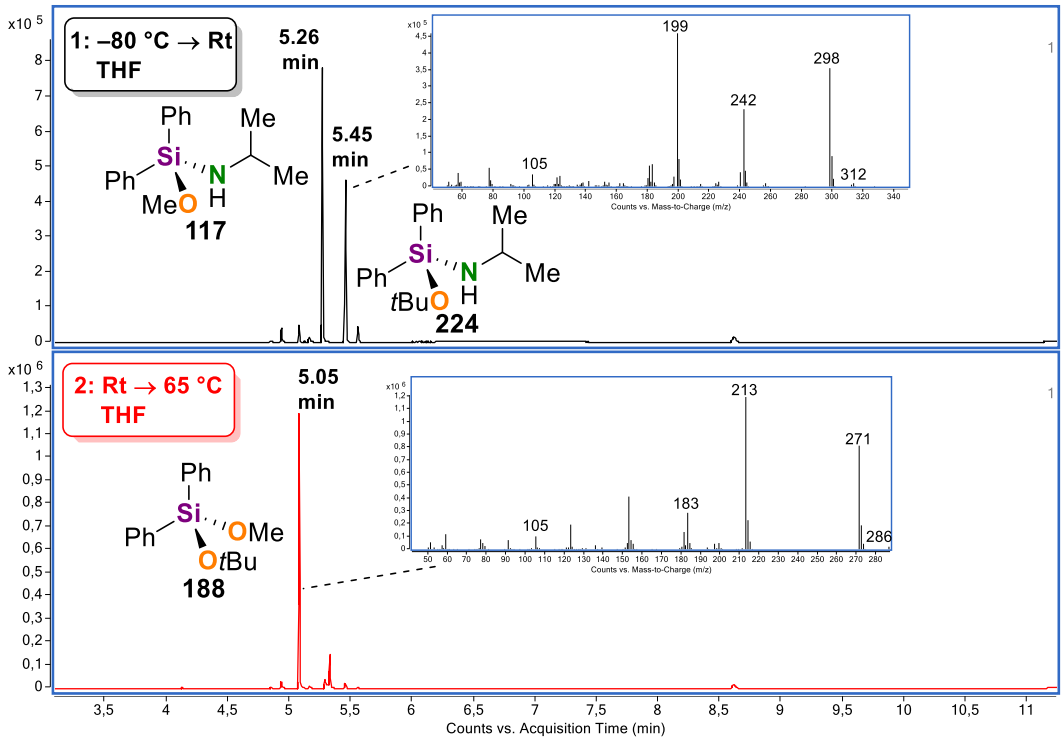


Abbildung 4.3.15 Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektrum der Produkte **224** und **188** nach fünf (oben) bzw. drei (unten) Stunden in THF. Beide Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit THF verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Dies legt die Vermutung nahe, dass die Substitution der jeweiligen funktionellen Gruppen von der Temperatur abhängt. Dies steht im Widerspruch zu dem, was in Kapitel 4.1 und vor allem in Kapitel 4.2.2 untersucht wurde. Durch Vorkoordination einer Methoxygruppe des Silans kommt es in Anwesenheit von aggregierten Lithiumnucleophilen zu einer Annäherung beider Reagenzien, sodass der anschließende nucleophile Angriff am Siliciumzentrum stattfinden kann (s. S_Ni-Mechanismus). Die gesamte Reaktion verläuft unter Retention der Konfiguration und ist somit nicht S_N2-artiger Natur.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen somit, dass die elektronische Struktur des Reagenzes mit der Abgangsgruppe am Silan zusammenhängt. Diese Korrelation scheint die entscheidende Ursache für die selektive Differenzierung im Reaktionsmechanismus zu sein, die auf die

entsprechenden Übergangszustände zurückzuführen sind. Die in Abbildung 4.3.15 visualisierte Bildung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** bei 65 °C ist mit diesem Erklärungskonzept allerdings nicht zu begründen.

Auf Grundlage dieser bislang konsistenten Beobachtungen sollte die Bildung von **188** nicht durch einen Kalium-*tert*-butanolat-induzierten Bindungsbruch der Si–N-Bindung zustande kommen. Die Bildung von **188** sollte aus einer anderen Verbindung bzw. einem Intermediat resultieren. Aus diesem Grund wurde die Reaktion in THF bei 65 °C wiederholt, wobei der Reaktionslösung kontinuierlich eine Probe für GC/EI-MS-analytische Zwecke entnommen wurde (s. Abbildung 4.3.16).

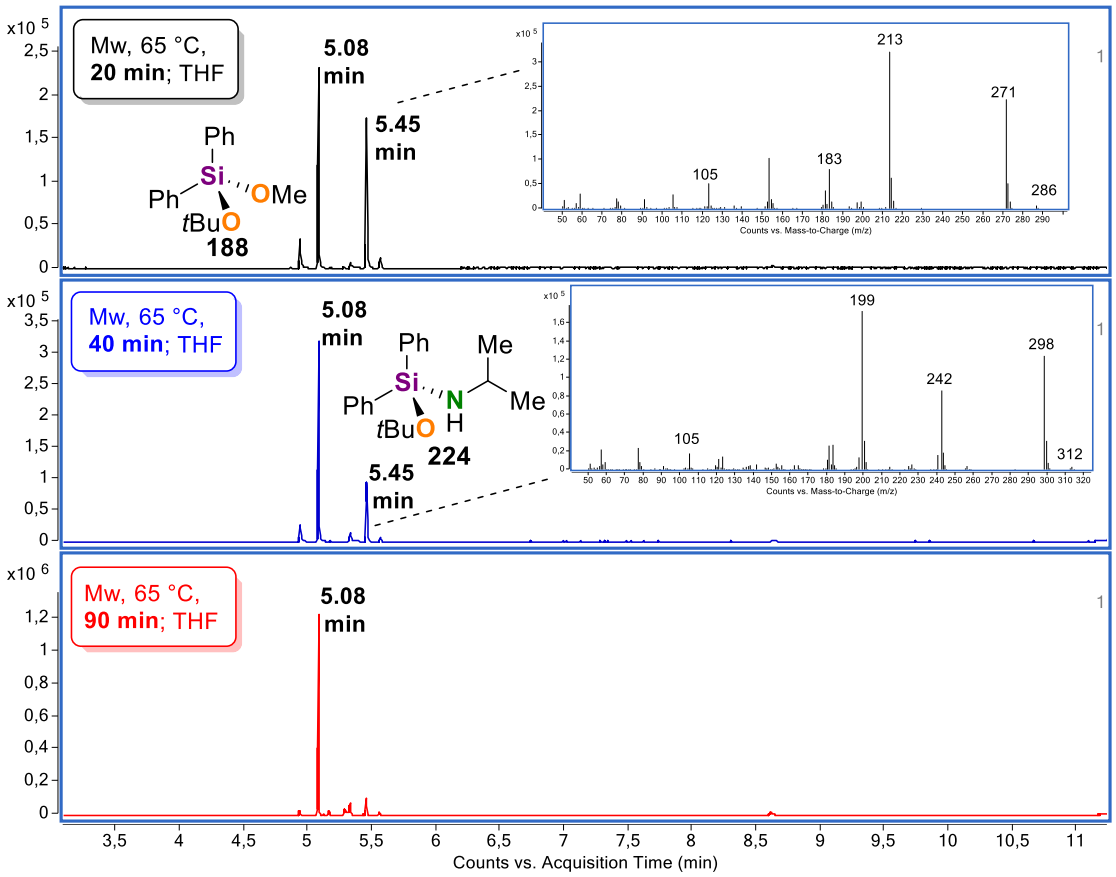
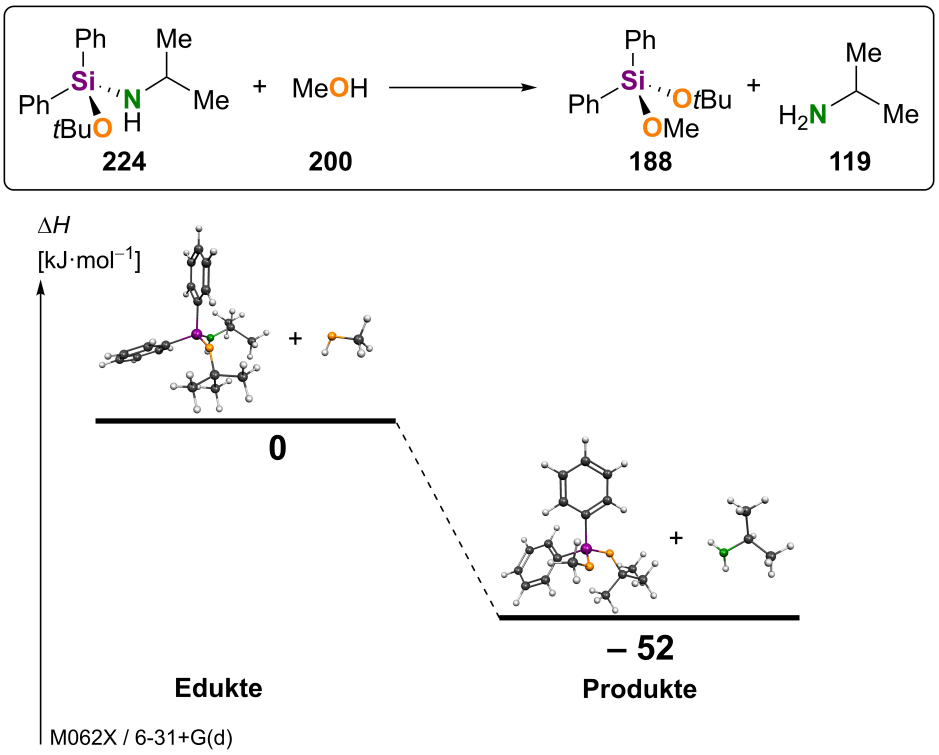


Abbildung 4.3.16 Ausschnitte der Gaschromatogramme inklusive Massenspektrum der Produkte **224** und **188** nach 20, 40 und 90 Minuten in THF. Alle Proben wurden aus der Reaktionslösung abgefüllt, mit THF verdünnt und mittels GC/EI-MS untersucht.

Die zeitlich versetzt aufgenommenen Chromatogramme legen dar, dass die Bildung von **188** aus dem Amino-*tert*-butoxysilan **224** resultiert, was lediglich das kinetische Produkt der Reaktion darstellt. Mit ansteigender Reaktionszeit sinkt das Signal im Chromatogramm von **224**, während gleichzeitig **188** größer wird. Somit kommt es bei höheren Temperaturen zu einer Si–N-Bindungsspaltung, die durch das Koppelprodukt Kaliummethanolat bewirkt werden könnte.

Ergänzend durchgeführte isodesmische DFT-Berechnungen legen dar, dass das *tert*-Butoxymethoxysilan **188** und das korrespondierende *iso*-Propylamin (**119**) im Vergleich zum Amino-*tert*-butoxysilan **224** und zum Methanol signifikant energetisch bevorzugt ist. Mit einer Enthalpiedifferenz von $\Delta H = -52$ kJ·mol^{-1} [M062X / 6-31+G(d)] liegen die entstehenden Produkte bevorzugt vor, sofern experimentell die notwendige Aktivierungsbarriere der Methanolyse überwunden wird. Unter den hier skizzierten Reaktionsbedingungen in der Labormikrowelle ($T = 65$ °C) kann davon ausgegangen werden, dass die notwendige Aktivierungsenergie E_A erbracht wird und sich daher die thermodynamisch bevorzugten Produkte bilden (s. Schema 4.3.18).[i]

Das vereinfachte angenommene Modell aus den Berechnungen berücksichtigt allerdings nicht das in Lösung vorliegende Kalium-*tert*-butanolat bzw. Kaliummethanolat, das die selektive Bildung des Amino-*tert*-butoxysilans **224** bei tiefen Temperaturen überhaupt erst ermöglicht.



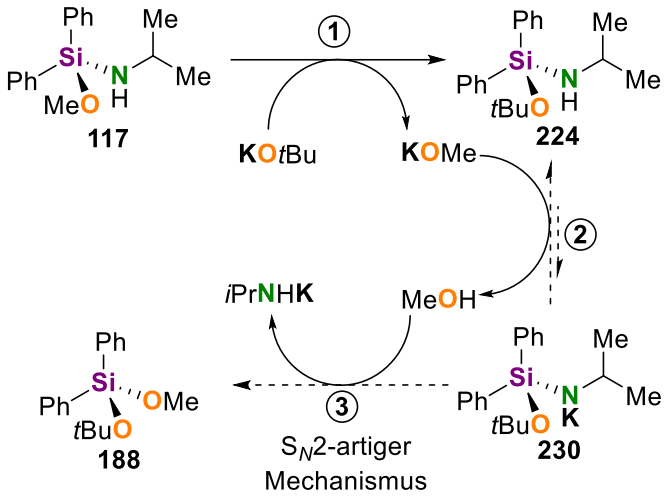
Schema 4.3.18 Isodesmische Berechnungen der Methanolyse vom Amino-*tert*-butoxysilan **224**. Die Enthalpiesumme beider Edukte ΔH wurde auf 0 kJ·mol^{-1} referenziert und als Differenz der Enthalpiesumme der Produkte gegenübergestellt. Die DFT-Berechnungen in der Gasphase erfolgten auf dem M062X / 6-31+G(d)-Niveau.

In Bezug auf das vorgestellte Reaktivitätskonzept aus Kapitel 4.2.2 sollte für die Umwandlung von **224** zu **188** lediglich Methanol als Reagenz für die Alkoholyse der Aminfunktionalität verantwortlich sein, nicht Kaliummethanolat. Allerdings kann es bei höheren Temperaturen gleichermaßen zu

[i] Details dieser DFT-Berechnungen inklusive Angaben der wesentlichen Energien, inklusive SCF-Energien, sind im Experimentalteil (s. Kapitel 6.3) angegeben.

einem Gleichgewicht bzw. einer geringfügigen Deprotonierung der NH-Funktionalität des Silans durch Kaliummethanolat kommen, sodass Methanol in der Reaktionslösung vorliegen würde. Der α-Effekt des Siliciums würde die am Stickstoffatom vorliegende negative Ladung energetisch begünstigen, sodass die hierfür notwendige Barriere bei 65 °C in THF erreicht werden könnte.

Anschließend käme es zur allmählichen Methanolyse, sodass das thermodynamisch begünstigte *tert*-Butoxymethoxysilan **188** entsteht. Dieser komplexe Sachverhalt ist in dem folgenden hypothetischen Reaktionsmechanismus skizziert (s. Schema 4.3.19).



Schema 4.3.19 Vereinfachter möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188**. Nachdem das kinetisch bevorzugte Amino-*tert*-butoxysilan **224** synthetisiert wurde (1), kommt es zu einer Kaliummethanolat-induzierten Deprotonierung von **224**, sodass im Zuge eines Gleichgewichts Methanol entsteht (2). In der daran anschließenden Methanolyse entsteht das in hohen Mengen gebildete und strukturell nachgewiesene *tert*-Butoxymethoxysilan **188** (3).

Die oben dargestellte Mechanismushypothese stellt eine plausible Erklärung für die temperaturabhängige Bildung sowie für die Umwandlung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** aus der entsprechenden Vorläuferverbindung **224** dar. Ein Si-stereogenes Aminomethoxysilan, wie es beispielweise JONATHAN BAUER aus der Arbeitsgruppe herstellte,[173,198] könnte hierbei als stereochemische Sonde dienen. Der erste Reaktionsschritt, initiiert durch Kalium-*tert*-butanolat, dürfte über einen S_Ni-artigen Mechanismus verlaufen, wobei eine Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum zu erwarten ist. Die anschließende postulierte Methanolyse fände in Analogie zu den bislang aufgeklärten Si–N-Bindungsbrüchen mit Phenol unter Inversion der Konfiguration statt.[198] Durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse und die Bestimmung der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum ließen sich somit wertvolle mechanistische Erkenntnisse über die skizzierten postulierten Transformationen gewinnen.

Darüber hinaus sind weitere Studien erforderlich, um eine selektive Isolierung von **224** in hohen Ausbeuten zu ermöglichen. Zwei mögliche Ansätze zur Erzielung dieser höheren Selektivität sollen im Folgenden erläutert werden. Zum einen könnte ein Überschuss an Kalium-*tert*-butanolat dazu führen, dass die Metallierung des intermediären Produkts **230** ebenfalls durch Kalium-*tert*-butanolat erfolgt, wobei das entstehende *tert*-Butanol nicht in der Lage ist, die Si–N-Bindung zu spalten (s. Kapitel 4.2). Zudem ließe sich der bereits vorgeschlagene Reaktionsmechanismus auf die Bildung von Kaliumamid bzw. von *iso*-Propylamin überprüfen, was durch GC/EI-MS-Analytik oder NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden könnte. Eine *in situ* FTIR-spektroskopische oder *in situ* NMR-spektroskopische Analyse dieser Reaktion könnte die wichtigsten kinetischen Parameter der skizzierten Alkoxyaustauschreaktionen mittels Alkalimetallalkoxiden verdeutlichen und wichtige mechanistische Kenntnisse über den Ablauf liefern.

Fazit: *In Kapitel 4.3 wurde gezeigt, dass selektive Methoxyaustauschreaktionen mithilfe von verschiedenen Alkoholen und Alkalimetallalkoxide realisierbar sind. Je nach eingeführter Alkoxyfunktionalität ist darüber hinaus auch eine metallfreie, selektive Substitution möglich, wie am Beispiel der DBU-induzierten Phenolyse demonstriert wurde. Für Ethanolyse- und Propanolyse-Reaktionen wurden ebenfalls metallfreie Reagenzien verwendet, um eine gezieltere Substitution zu ermöglichen.*

Am Beispiel der Synthese des tert-*Butoxymethoxysilans **188** konnte gezeigt werden, dass eine Umsetzung mit substöchiometrischen Mengen an Kalium*-tert-*butanolat in* tert-*Butanol nahezu quantitativ erfolgen kann. Eine Übertragung dieses Verfahrens auf andere Di- und Trimethoxysilane ist ebenfalls möglich. Auch die Differenzierung unterschiedlicher Alkoxygruppen durch den Einsatz unterschiedlicher Lithiumnucleophile konnte nicht nur experimentell bestätigt, sondern auch mechanistisch begründet werden. Darüber hinaus wurden selektive Austauschreaktionen an Si–N,O,C-funktionalisierten Silanen ermöglicht, bei denen unter kontrollierten Reaktionsbedingungen ein gezielter OMe/OtBu-Austausch am Siliciumzentrum erfolgt. Weiterführende kinetische Studien könnten dazu beitragen, die Produktbildung gezielter zu steuern, höhere Ausbeuten zu erreichen und die Wahl sowie die Menge der entsprechenden Alkalimetallalkoxide für die Funktionalisierungen bestmöglich anzupassen.*

5. Zusammenfassung

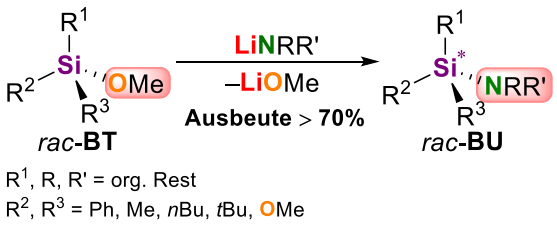
Problemstellung

Molekulare Siliciumverbindungen stellen zentrale Ausgangsverbindungen für Silikone, Klebstoffe oder Beschichtungen dar, um nur einige ausgewählte Anwendungsbereiche zu nennen. Seit dem industriellen Zugang zu Chlorsilanen durch die MÜLLER-ROCHOW-Synthese, die die Basis für Silanfunktionalisierungen bildet, nahmen das Interesse an und die Erforschung von Bindungstransformationen am Siliciumzentrum zu, sodass selektive Synthesen von neuen, insbesondere mehrfachfunktionalisierten Silanen zugänglich wurden. Das Beispiel der Aminomethoxysilane (Si–N,O-funktionalisiert) zeigt allerdings, dass mechanistische Prozesse weitestgehend unaufgeklärt blieben. Mit der zunehmenden Diversifizierung industrieller Anwendungsfelder steigen zugleich die Materialanforderungen an siliciumhaltige Verbindungen, was eine präzise Reaktionskontrolle voraussetzt.

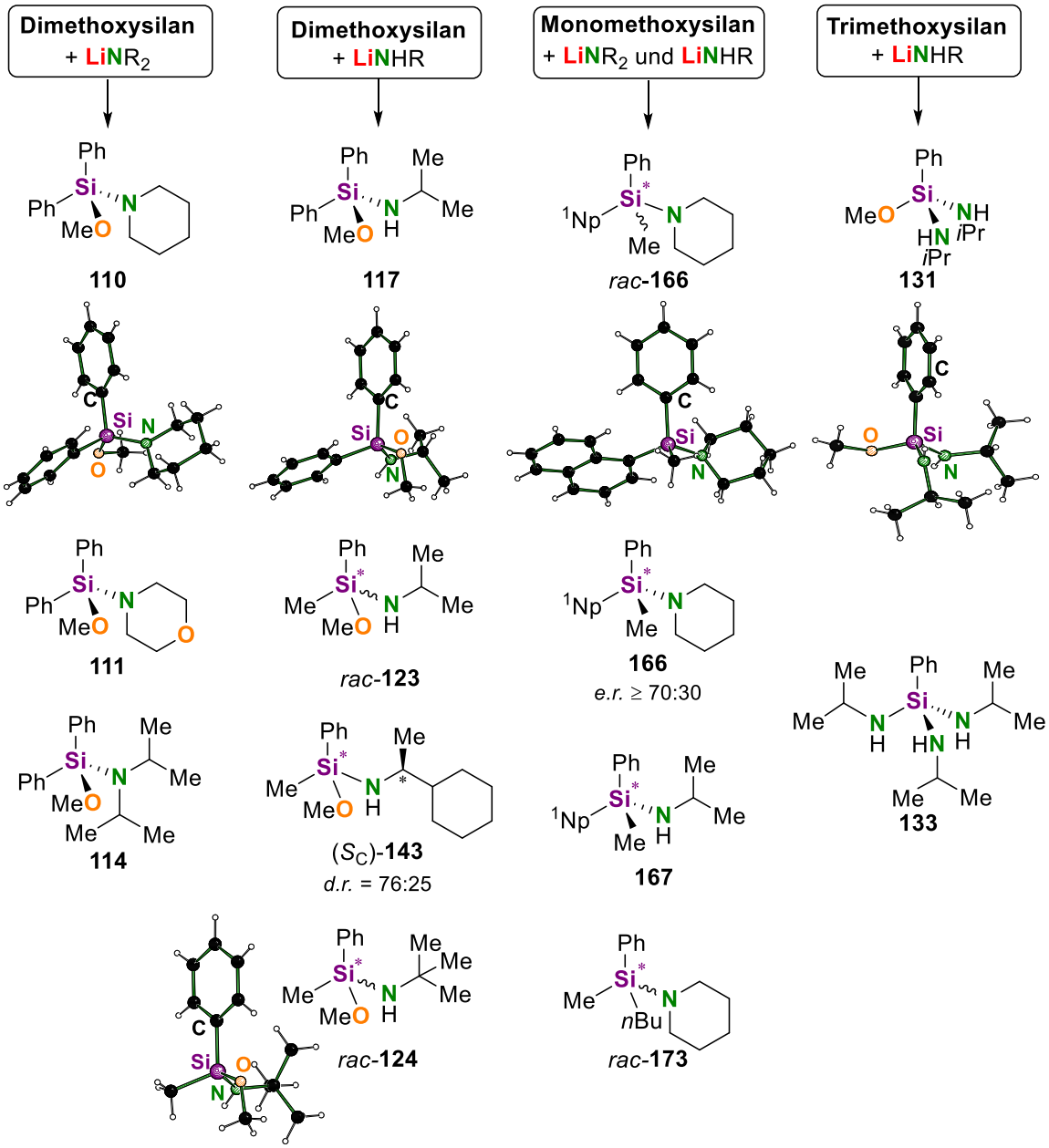
Aufbauend auf den Vorarbeiten von JONATHAN BAUER[172,173,198] und LUKAS ZIBULA[191,193] wurden in dieser Arbeit neue Strategien zur gezielten Einführung von reaktiven Alkoxy- und Aminofunktionalitäten am Siliciumzentrum entwickelt. Die eigenen Beiträge sollen dabei das mechanistische und kinetische Verständnis von Synthese- und Transformationsprozessen an Silanen, exemplarisch untersucht an Aminoalkoxysilanen, vertiefen. Dieses Wissen bietet eine tragfähige Grundlage für die Entwicklung definierter Siliciumverbindungen mit anwendungsspezifischen Funktionalitäten.

Lithiumamidsubstitutionen an Mono-, Di- und Trimethoxysilanen

Der erste Teil der Arbeit richtete den Fokus auf den **Zugang zu neuen Aminomethoxysilanen**, die durch chemoselektive Lithiumamidsubstitutionen an **Mono-, Di-** und **Trimethoxyorganosilanen** realisiert wurden. Hierbei konnte das **Portfolio** solcher Si–N,O-funktionalisierter Verbindungen **umfangreich erweitert** werden. Die in Schema 5.2 dargestellten Verbindungen konnten im Zuge einer Substitution mit **sekundären** bzw. **primären Lithiumamiden**, wie z.B. Lithiumpiperidid oder Lithium-*iso*-propylamid, an Methoxysilanen *rac*-**BT** isoliert und vollständig charakterisiert werden (s. Schema 5.1). Die **Ausbeuten** der dargestellten 13 Aminosilane betrugen hierbei stets **über 70%**.



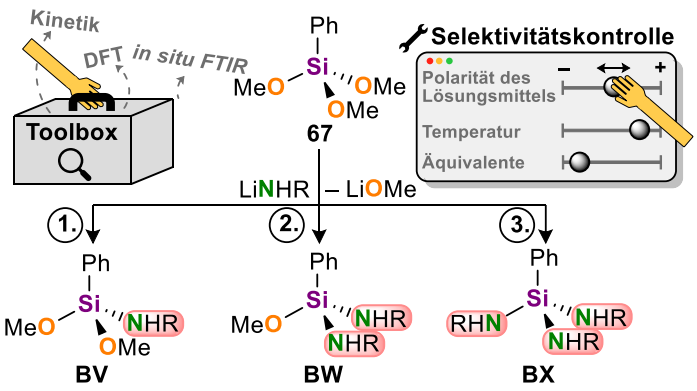
Schema 5.1 Allgemeine Darstellung von Aminosilanen *rac*-**BU** über Methoxysilane *rac*-**BT**. Mithilfe von sekundären und primären Lithiumamiden wird eine Methoxygruppe am Siliciumzentrum substituiert.



Schema 5.2 Übersicht der 13 in dieser Arbeit synthetisierten Aminosilane. Die fünf Verbindungen **110**, **117** *rac*-**166**, **131** und *rac*-**124** konnten kristallisiert und deren Struktur anschließend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Es sind jeweils die molekularen Strukturen im Festkörper dargestellt.

In einem umfangreichen **Reaktionsscreening** stellte sich heraus, dass durch die Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur **selektive Mehrfachsubstitutionen** im Zuge einer ***One-Pot*-Synthese** am **Trimethoxyphenylsilan** (**67**) möglich sind, um die entsprechenden Produkte **BV**, **BW** oder **BX** in hohen Ausbeuten zu synthetisieren (s. Schema 5.3). So war die Herstellung von Phenyltri-*iso*-propylaminosilan (**133**) lediglich durch die Kombination des **Lösungsmittels THF** und einer **Mikrowellenstrahlung**-induzierten Synthese bei hohen Temperaturen (75 °C) möglich. Das analoge Diaminomethoxysilan **131** konnte unter Verwendung von zwei Äquivalenten Lithium-*iso*-propylamid in **unpolarem *n*-Heptan selektiv** in der Labormikrowelle hergestellt und anschließend isoliert werden. Die Verwendung des unpolaren Lösungsmittels *n*-Heptan führte im Gegensatz zur

Reaktion in THF zu einer deutlich geringeren Bildung des Triaminosilans **133**. Somit konnte auch die **Reaktivität gegenüber Mehrfachsubstitutionen** durch die Änderung zum unpolareren Lösungsmittel, das einen **höheren Aggregationsgrad** des Lithiumamids zur Folge hat, erfolgreich modifiziert werden (s. Schema 5.3).



Schema 5.3 Selektive Mono-, Di- und Trisubstitution von Lithiumamiden an Trimethoxyphenylsilan (**67**) in Abhängigkeit ausgewählter Reaktionsparameter.

Die in Schema 5.2 visualisierten Verbindungen **110** und *rac*-**124** kristallisierten in einer so hohen Qualität, dass **hochauflösende Strukturdaten** ($d \approx 0.40$ Å) unter gleichzeitiger **hoher Datengüte** generiert werden konnten. Beide Verbindungen stellen in Kombination mit dem ebenfalls kristallisierten lithiierten **dimeren Silanamid-Diethylether-Komplex 128** die Grundlage für die in Kapitel 4.2.2 durchgeführten **experimentellen Elektronendichtestudien** dar (s. Abbildung 5.1).

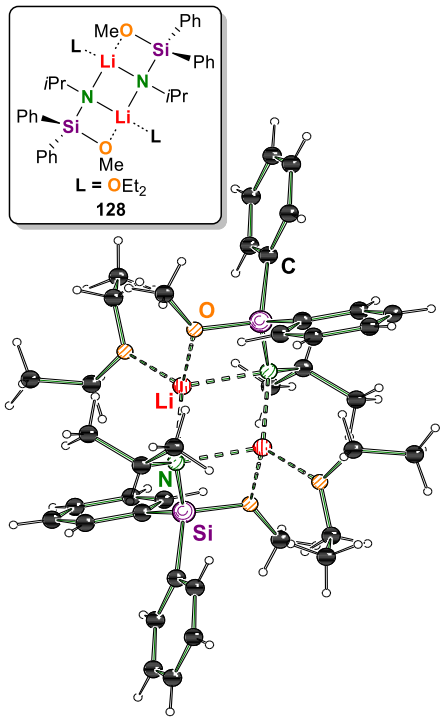


Abbildung 5.1 Molekulare Struktur des Silanamid-Diethylether-Komplexes **128** im Festkörper.

In Analogie zum lithiierten Silanamid-Komplex **128** kristallisierte auch das strukturell verwandte **Silanamid-THF-Strukturanalogon 132** und es konnte erfolgreich strukturell aufgeklärt werden. Die Verbindung wurde im Zuge einer Lithiierung von **Methoxyphenyldi-*iso*-propylaminosilan** (**131**) **reproduzierbar** gebildet. Besonders auffällig war hierbei eine Wasserstoffbrücke (N–H···O_{THF}), die aus der zweiten NH-Funktionalität und aus einem THF-Akzeptormolekül resultierte. Diese stabilisierende Wechselwirkung könnte ein entscheidendes Indiz für die **ausbleibende Reaktivität** in Alkoholysen **von Di- und Triaminofunktionalitäten** darstellen, die lediglich für monoaminosubstituierte Verbindungen beobachtet und diskutiert wurde (s. Abbildung 5.2).

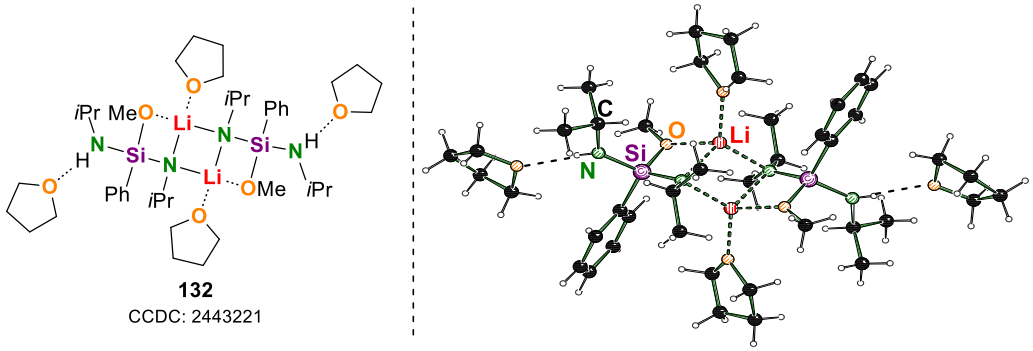


Abbildung 5.2 Molekulare Struktur des Silanamid-THF-Komplexes **132** im Festkörper.

Um **erste Einflüsse** der skizzierten Lithiumamidsubstitutionen besser verstehen zu können, wurden **chirale Reagenzien** eingesetzt. Die daraus resultierenden **Diastereoselektivitäten** dienten dabei als **stereochemische Sonden**, die wiederum mechanistische Rückschlüsse zuließen. In einem umfangreichen Reaktionsscreening wurden hierbei **vier C-stereogene chirale Lithiumamide** mit insgesamt **sieben** prochiralen Dimethoxysilanen umgesetzt, um die Diastereoselektivität in Abhängigkeit des Lösungsmittels und weiterer Reaktionsbedingungen systematisch zu erfassen. Dabei stellte sich heraus, dass sich die **Diastereomerenverhältnisse** besonders bei unterschiedlich großen organischen Resten an den Dimethoxysilanen und in unpolaren Lösungsmitteln vergrößerten (bis zu *d.r.* = 76:24). Somit konnte auf unterschiedliche **aggregationsspezifische Reaktionsmechanismen** in Abhängigkeit des Lösungsmittels geschlossen werden, die die unterschiedlichen stereochemischen Anreicherungen im diastereomeren **geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand** erklären.

Parallel zu diesen **diastereoselektiven Synthesen** wurden **stereochemische Transformationen** analysiert, bei denen **enantiomerenangereicherte Si-stereogene** Verbindungen als Ausgangsverbindungen eingesetzt wurden. Im Fokus standen hierbei die **Konfigurationsstabilität** und mögliche Inversions- oder Retentionsmechanismen während der Reaktion. Als Edukt wurde auf das (–)-Menthol substituierte **SOMMER-Menthoxysilan 92** zurückgegriffen, dessen Diasteromere über **Racematspaltung** und fraktionierte Kristallisation in hohen Ausbeuten sowie in hoher stereochemischer Reinheit gebildet werden können. In diesem Rahmen wurde strukturell untersucht, warum zunächst stets das (S_{Si})-konfigurierte Diastereomer (S_{Si})-**92** kristallisiert. Nach Abtrennung von (S_{Si})-**92** wurde zusätzlich **(R_{Si})-92 erfolgreich angereichert** (s. Kapitel 4.1.6).

Sowohl das (S_{Si})- als auch das (R_{Si})-Diastereomer konnten **nicht nur vollständig charakterisiert**, sondern auch erfolgreich mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Bislang war der synthetische Zugang lediglich auf das (S_{Si})-konfigurierte Diastereomer (S_{Si})-**92** beschränkt**,** da

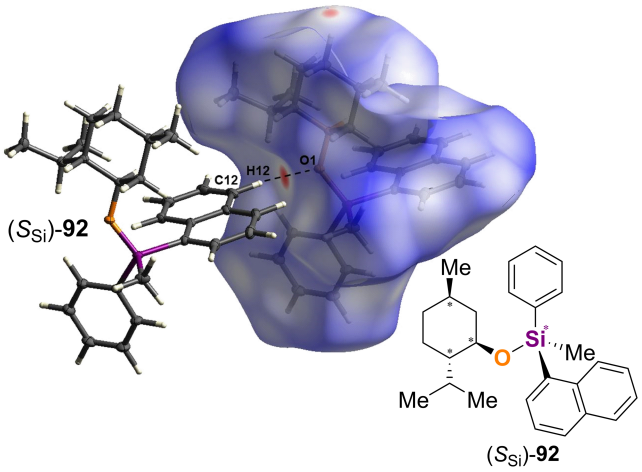
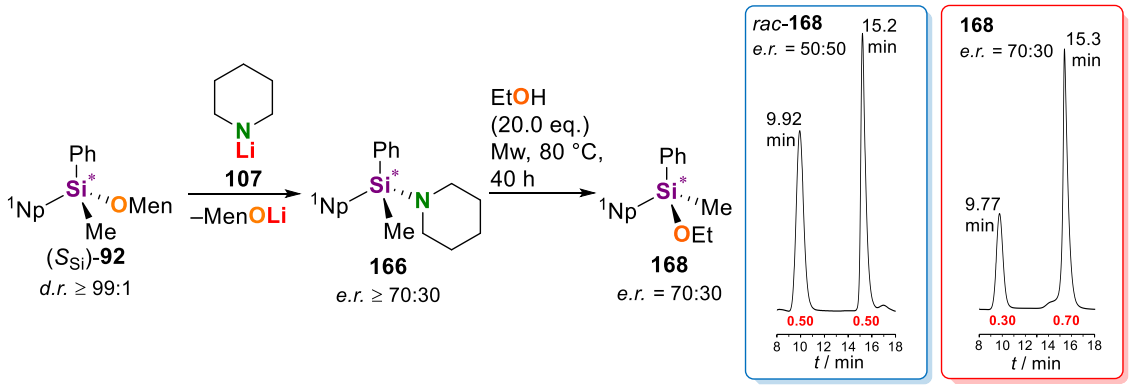


Abbildung 5.3 Vereinfachte Darstellung der Hirshfeld-Analyse des SOMMER-Menthoxysilans (S_{Si})-**92**.

das andere Diastereomer (R_{Si})-**92** nicht angereichert werden konnte. Eine daran anschließende **Hirshfeld-Analyse** zur Aufklärung der **supramolekularen Wechselwirkungen** zeigte, dass (S_{Si})-**92** durch stärkere **Wasserstoffbrücken-bindungen** im Kristall stabilisiert wird. Dies erklärt nicht nur die **schnellere Kristallisation** von (S_{Si})-**92**, sondern bietet gleichzeitig eine Begründung für den um ca. **20 °C höheren Schmelz-punkt** der kristallisierten Spezies (S_{Si})-**92** gegenüber (R_{Si})-**92** (s. Abbildung 5.3).

Bei den nachfolgenden Umsetzungen der Menthoxysilane **92** zeigte sich, dass diese chemoselektiv und stereoselektiv mit Lithiumamiden umgesetzt werden konnten, sodass das **enantiomeren-angereicherte Aminosilan 166** und *rac*-**166** erfolgreich synthetisiert wurden (s. Schema 5.4). Da keine **Enantiomerenanalytik** mittels NMR-Spektroskopie und chiralen **Shift-Reagenzien** sowie **chiraler HPLC-Analytik** möglich war, wurde **166** im Zuge einer Ethanolyse zu **168 derivatisiert**. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Reste am Siliciumzentrum war für eine vollständige Umsetzung eine Reaktionszeit von 40 h unter **Mikrowellenbestrahlung** erforderlich. Mithilfe von chiraler HPLC-Analytik wurde das **Enantiomerenverhältnis** von **168** auf ***e.r.* = 70:30** quantifiziert. Allerdings könnte es bei der langen Reaktionsdauer und hohen Reaktionstemperatur zu einer Racemisierung und zu einer Minderung der Enantiomerenreinheit gekommen sein, sodass **166** vorab in höherer **stereochemischer Reinheit** vorliegen könnte. Die **absolute Konfiguration** von **166** bzw. **168** konnte aufgrund ausbleibender Kristallisation beider Spezies nicht ermittelt werden.



Schema 5.4 Stereoselektive Synthese des Aminosilans **166** ausgehend vom Menthoxysilan (S_{Si})-**92**. Die Bestimmung der stereochemischen Reinheit erfolgte aus dem Ethoxysilan **168** mittels chiraler HPLC.

Mechanistische und kinetische Untersuchungen von Lithiumamidsubstitutionen an Methoxy-funktionalisierten Silanen

Nach der Synthese der mono- und mehrfach-funktionalisierten Aminomethoxysilane sollte die **Lithiumamidsubstitution** in etherischen Lösungsmitteln anhand **kinetischer Parameter** und auch **mechanistischer Aspekte** analysiert werden. Um die **Strukturen** der entsprechenden Zustände in **DFT-Berechnungen** möglichst präzise zum Experiment modellieren und abbilden zu können, wurden mehrere **primäre und sekundäre Amine lithiiert** und es wurde versucht, diese strukturell aufzuklären.

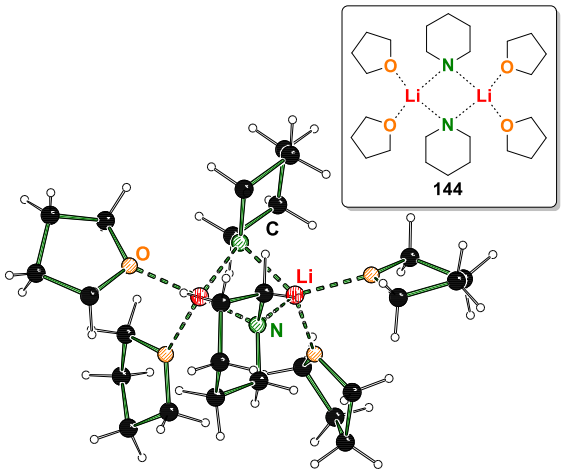
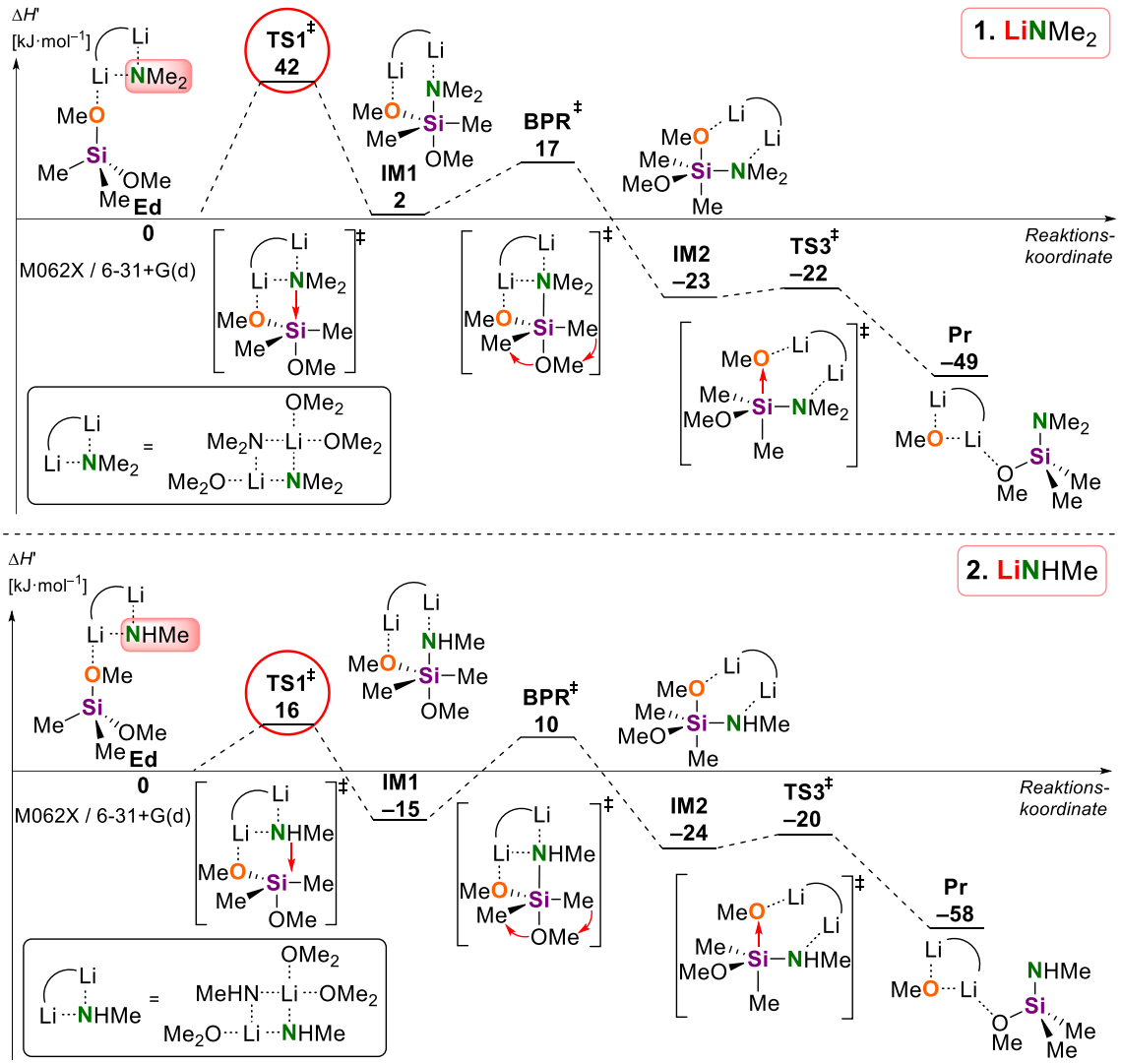


Abbildung 5.4 Molekulare Struktur des dimeren Lithiumpiperidid-THF-Komplexes **144** im Festkörper.

Hierbei wurde u.a. der dimere **Lithiumpiperidid-THF-Komplex 144** mittels Einkristallröntgen-strukturanalyse aufgeklärt (s. Abbildung 5.4). Diese Struktur orientiert sich an aus der Literatur bekannten dimeren Strukturbeispielen von Lithiumamiden in etherischen Lösungsmitteln. Die experimentell beobachtete dimer **aufgebaute Grundstruktur** wurde ebenfalls in den entsprechenden DFT-Berechnungen modelliert. Im nachfolgenden Schema ist der **Reaktionsverlauf sekundärer** ($LiNMe_2$) und **primärer** (LiNMeH)-Lithiumamidsubstitutionen am Dimethoxydimethylsilan zusammengefasst dargestellt (s. Schema 5.5).

Sowohl für angreifende primäre als auch sekundäre Lithiumamide stellte sich heraus, dass der **nucleophile Angriff TS1** insgesamt die **höchste Energiebarriere** aufweist und somit den **geschwindigkeitsbestimmenden** Schritt der Substitution darstellt. Wie auch zuvor experimentell beobachtet, ist die berechnete energetische Barriere für **primäre** Lithiumamide mit $\Delta H \approx 16\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ signifikant niedriger als für **sekundäre** Lithiumamide [$\Delta H \approx 42\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; je M062X / 6-31G+(d)]. Auch für die berechnete **Zweifachsubstitution** zeigt sich ein entsprechender Trend: Die experimentell beobachtete Bildung von Zweifachsubstitutions-produkten unter Verwendung von primären Lithiumamiden korreliert auch hier mit **geringeren energetischen Barrieren**. Darüber hinaus wurden die DFT-Berechnungen auch mit koordinierenden **Diethylether-Lösungsmittelmolekülen** modelliert und optimiert, was wiederum einen geringen Anstieg der Energie im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt **TS1** zur Folge hatte (s. Kapitel 4.1.4).



Schema 5.5 Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen modellierten Zustände der Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid (oben) und Lithiummethylamid (unten) an Dimethoxydimethylsilan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, beide Lithiumatome wurden jeweils vierfach koordiniert.

Bei zusätzlichen Berechnungen, die die Bildung des **Prälithiierungskomplexes Ed** adressierten, stellte sich in mehreren **systematischen Geometrieoptimierungen** entlang eines festgelegten Reaktionskoordinatenpfads heraus, dass die Energie des Übergangszustands **TS0**, der die Bildung des Prälithiierungskomplexes **Ed** beschreibt, unterhalb des nucleophilen Angriffs **TS1** liegen sollte.

Die in **Näherung berechneten Aktivierungsenergien** E_A wurden mithilfe von ***in situ* FTIR-spektroskopischen** Analysen experimentell ermittelt, verglichen und diskutiert. Als **Modellsystem** wurde die *iso*-Propyllithiumamidsubstitution am Dimethoxydiphenylsilan (**109**) untersucht, bei der eine Methoxygruppe am Siliciumzentrum durch eine neue Aminofunktionalität selektiv ausgetauscht wurde. Nachdem der Reaktionsaufbau optimiert wurde, wurde die **Gesamtreaktionsordnung *n* = 2** der Reaktion bestimmt.

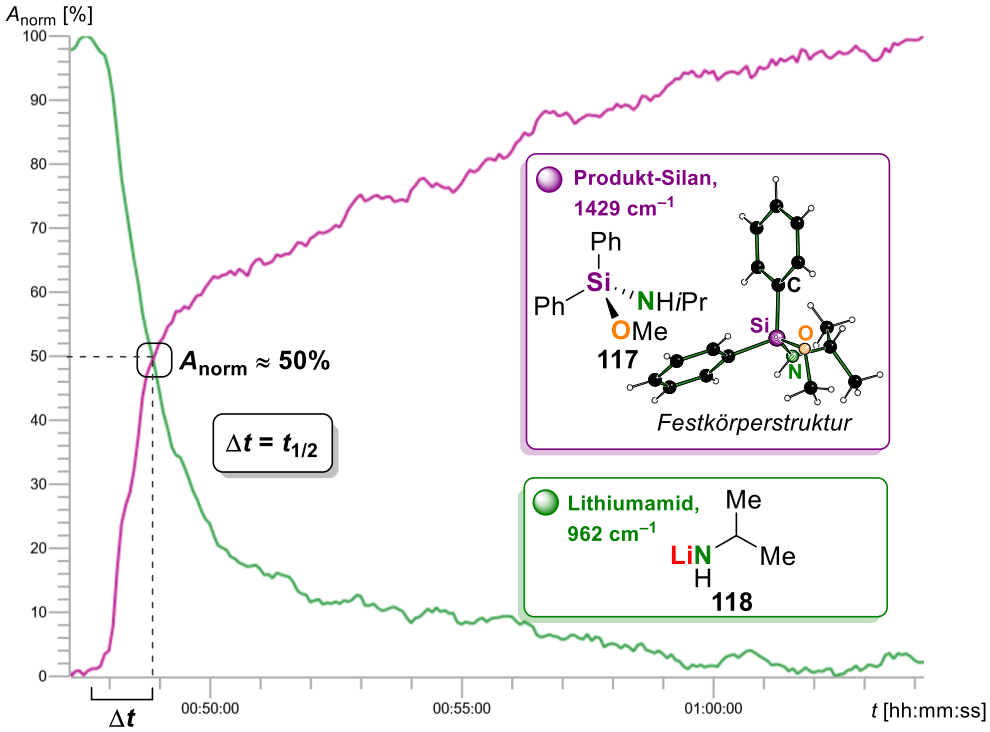
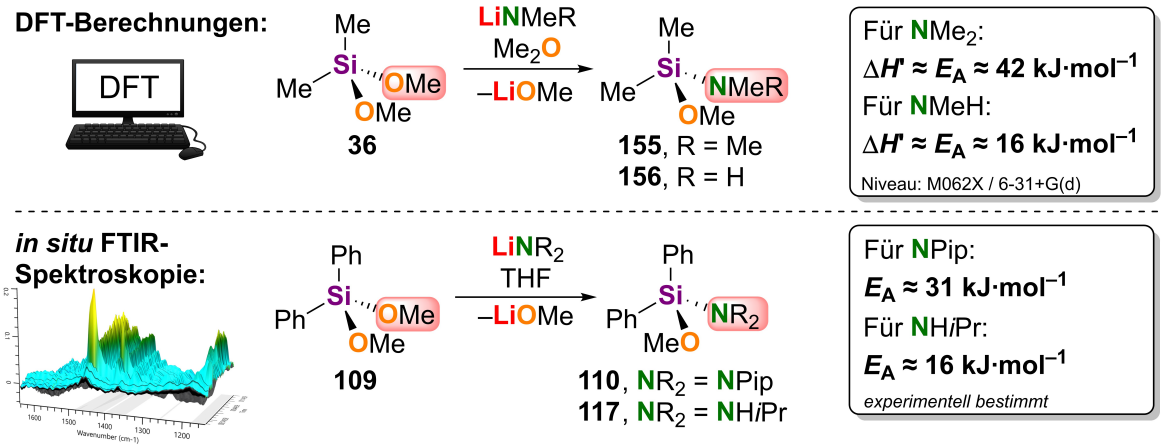


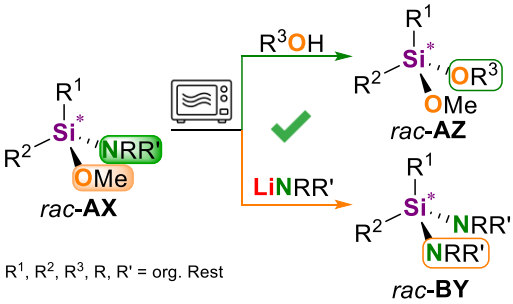
Abbildung 5.5 Ausschnitt des Spektrums der Absorptionsintensitäten A_{norm} der Amid- und Produkt-Silan-Bande, die farbig (grün und violett) in Abhängigkeit der Zeit *t* visualisiert wurden. Der gemeinsame Schnittpunkt der zeitlichen Verläufe entspricht der chemischen Halbwertszeit $t_{1/2}$, die grafisch hervorgehoben wurde.

Hierfür wurde die Methode der **Halbwertszeiten $t_{1/2}$** genutzt, die mithilfe der charakteristischen Banden des Lithiumamids **118** und des Produkt-Silans **117** in **konzentrationsabhängigen** Messreihen quantifiziert wurden (s. Abbildung 5.5). Die Gesamtreaktionsordnung $n = 2$ **bestätigte** sich auch unter Verwendung von Lithiumpiperidid (**107**), wie ein Initialexperiment zeigte. In Analogie hierzu wurde E_A in temperaturabhängigen Messreihen quantifiziert, wobei eine **Kryostat-kontrollierte** Temperatursteuerung eine **hohe Messgenauigkeit** gewährleistete. Für die Substitution mittels **Lithium-*iso*-propylamid** (**118**) wurde eine Aktivierungsenergie $\boldsymbol{E_A \approx 16\ kJ \cdot mol^{-1}}$ bestimmt, während sich bei der **Lithiumpiperidid**-Substitution am gleichen Dimethoxysilan **109** eine Barriere von $\boldsymbol{E_A \approx 31\ kJ \cdot mol^{-1}}$ ergab. Damit bestätigte sich der Trend, der auch zuvor in den DFT-Berechnungen zu beobachten war: **Sekundäre** Lithiumamide weisen **tendenziell** eine **höhere** Aktivierungsenergie $\boldsymbol{E_A}$ auf als **primäre** Lithiumamide. Die **genauen Aktivierungsenergien** aus quantenchemischen Berechnungen und Experimenten lassen sich aufgrund unterschiedlicher Substrate und möglicher systematischer Fehler **nicht direkt vergleichen**; der konsistente Trend stützt jedoch die **mechanistische Plausibilität** (s. Schema 5.6).



Schema 5.6 Vergleich der in Näherung berechneten und experimentell bestätigten Aktivierungsenergien E_A für die skizzierten primären (LiNRH) und sekundären ($LiNR_2$) Lithiumamide an zwei unterschiedlichen Dimethoxysilanen **36** und **109**.

Transformationen von Aminomethoxysilanen – Differenzierung von funktionellen Gruppen



Schema 5.7 Erfolgreiche selektive Si–N- und Si–O-Bindungsspaltung an Aminomethoxysilanen **AX** für unterschiedliche Alkohole (oben) und Lithiumverbindungen (unten).

Nachdem im ersten Teil der Arbeit die Synthese von Aminomethoxysilanen im Fokus stand, lagen im zweiten Teil **Transformationen** dieser **Si–N,O-funktionalisierten Silane** im Blickpunkt. Dabei konnte die in der Zielsetzung formulierte These der **reaktivitätsgesteuerten** Si–N- und Si–O-**Bindungsspaltung** erfolgreich verifiziert werden: Während **Lithiumnucleophile**, wie z.B. Organyle oder Amide, **Methoxygruppen** substituieren, können **Si–N-Bindungen** mithilfe von unterschiedlichen **Alkoholen** gespalten werden. Diese Alkoholysen wurden innerhalb kurzer Reaktionszeiten unter **hoher Selektivität** und **hohen Ausbeuten** in der **Labormikrowelle** für Ethanol, *iso*-Propanol und Phenol realisiert. Diese Bindungstransformationen waren bislang **nur in ersten orientierenden Untersuchungen für Silanole** sowie für **acide** Alkohole wie Phenol ($pK_S \approx 10$) erschlossen und konnten nunmehr **erfolgreich** auf andere Reagenzien **ausgeweitet** werden. Bestehende Alkoxyfunktionalitäten am Siliciumzentrum wurden dabei nicht ausgetauscht, sodass **sieben Alkoxymethoxysilane** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden konnten. Diese **Transformationen** wurden sowohl für **primäre** (**117**) als auch **sekundäre Aminomethoxysilane** (**110**, **111**) angewendet. Gleiches gilt für die Alkoholysen des Piperidinosilans *rac*-**166**, welches erfolgreich zum Ethoxysilan *rac*-**168** und Phenoxysilans *rac*-**180** umgesetzt werden konnte. Zusätzlich konnten die Strukturen der beiden Alkoxysilane im Festkörper mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (s. Abbildung 5.6).

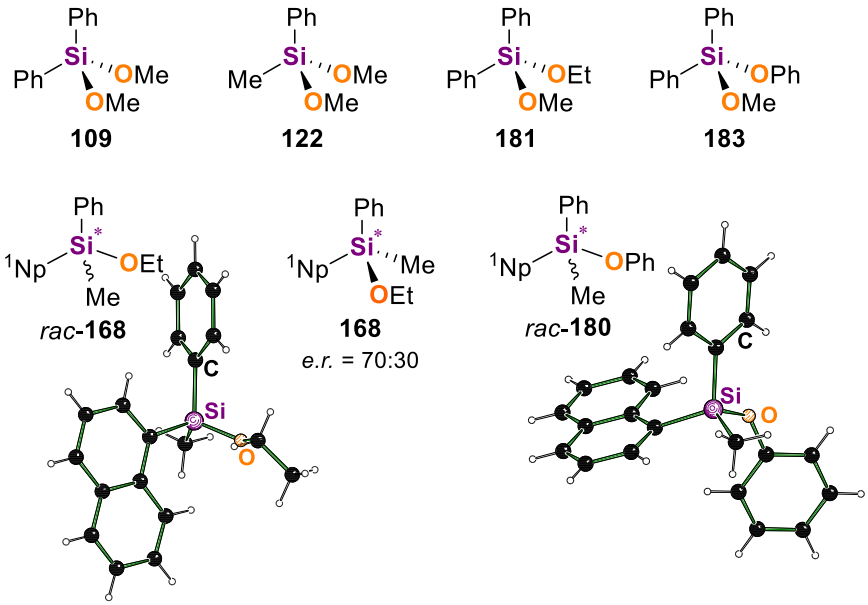


Abbildung 5.6 Übersicht der sieben in dieser Arbeit synthetisierten Alkoxysilane. Die zwei Verbindungen *rac*-**168** und *rac*-**180** konnten kristallisiert und deren Struktur anschließend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Es sind jeweils die molekularen Strukturen im Festkörper dargestellt.

Bei dem Versuch, eine Aminofunktionalität des **Diaminosilans 131** bzw. **Triaminosilans 133** zu **alkoholisieren**, wurde **keine Umsetzung** der entsprechenden Ausgangsverbindungen beobachtet. Grund hierfür könnten die vermehrt auftretenden **Wasserstoffbrückenbindungen** der Si–NH-Einheiten mit THF bzw. mit den entsprechenden Alkohol-Molekülen sein, die in Abbildung 5.2 an der lithiierten Silanamid-THF-Spezies **132** skizziert wurden. Ferner ist auch ein **anderer Reaktionsmechanismus** im Vergleich zu monofunktionalisierten Spezies vorstellbar, der durch direkte **Folgeuntersuchungen** mithilfe von spektroskopischen und DFT-gestützten Untersuchungen zu verifizieren ist.

Topologische BADER-Analysen an Si–N,O-funktionalisierten Silanen

Mithilfe der drei bereits angeführten **hochaufgelösten Festkörperstrukturen** von **110**, *rac*-**124** und **128** wurden im Rahmen eines Kooperationsprojekts **Multipol-Verfeinerungen** zur präzisen Beschreibung der Bindungselektronendichte vorgenommen. Die verfeinerten Strukturdaten wurden anschließend genutzt, um **experimentelle Elektronendichtestudien** im Zuge einer **BADER-Analyse** durchzuführen. Mithilfe der genauen Lokalisierung der bindungskritischen Punkte (BCP), der **Elektronendichte** ρ_{BCP} und der **Laplacian-Werte** $\nabla^2\rho_{BCP}$ wurden die **Si–N**-, **Si–O**- und **Si–C**-Bindungen der unterschiedlichen Verbindungen analysiert. Anschließend wurden die Strukturdaten mit den DFT-berechneten Elektronendichten der Verbindungen verglichen. Bei allen drei analysierten Strukturen **110**, *rac*-**124** und **128** zeigte sich, dass die **Si–O-Bindung** den **höchsten ionischen** Charakter aufweist und weniger gerichtet ist.

Si–N-Bindungen weisen einen ähnlich starken ionischen Anteil auf, der lediglich leicht verringert ist. Der **genaue elektronische Charakter** hängt von der **elektronischen Umgebung** des Stickstoffatoms ab (Si–NR_2, Si–NHR oder Si–NLiR) und wird mithilfe der **experimentellen Daten** im **Vergleich** zu den **DFT-gestützten Daten** in den topologischen Untersuchungen tendenziell präziser dargestellt. Die analysierten **Si–C-Bindungen** weisen den **niedrigsten ionischen** Charakter auf und können als schwach-ionisch eingestuft werden. Diese Trends bestätigten nicht nur die **Konturlinien** der zweidimensionalen Elektronendichte- und Laplacian-Funktionen **qualitativ** (s. Abbildung 5.7), sondern vor allem die **quantifizierten** und diskutierten ρ_{BCP}- und $\nabla^2\rho_{BCP}$-**Werte** (s. Kapitel 4.2.2).

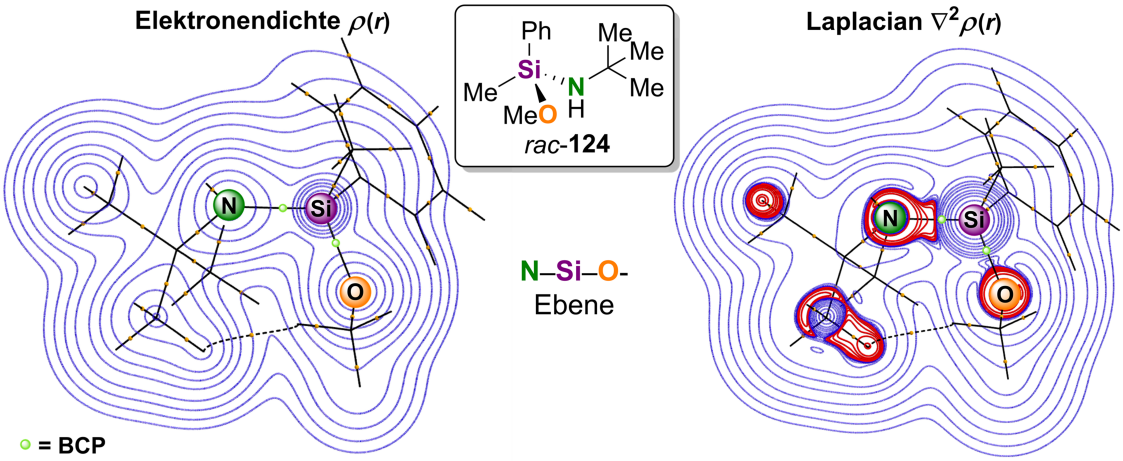


Abbildung 5.7 Elektronendichte $\rho(r)$ und Laplacian der Elektronendichte $\nabla^2\rho(r)$ der N–Si–O-Ebene von *rac*-**124**. Blaue Konturlinien stellen hierbei positive Werte dar, rote Konturlinien bilden negative Werte ab.

Insgesamt zeigen die topologischen Daten aus den MM-verfeinerten und auch DFT-gestützten Daten die **gleichen Trends**, wobei **zwei wesentliche Unterscheidungen** zu konstatieren sind: Zum einen zeigen ähnliche Funktionalitäten in unterschiedlichen Verbindungen in den **experimentellen** Elektronendichtestudien **sensiblere**, **präzisere** Änderungen. Zum anderen werden alle **Si–Element-Bindungen mit berechneten Daten ionischer als mit experimentellen Daten** dargestellt. Ein besonders großer Unterschied ist beim Vergleich des am Siliciumzentrum gebundenen Stickstoffatoms zu konstatieren. Bereits beim primären Aminomethoxysilan *rac*-**124** ist die BADER-Ladung aufgrund des gebundenen Wasserstoffatoms größer als beim sekundären Aminomethoxysilan **110**. Dieser Effekt verstärkt sich bei der Analyse der lithiierten Silanamid-Spezies **128**, sodass eine signifikant **höhere Konzentration an Elektronendichte $\rho(r)$ am Stickstoffatom** lokalisiert ist. Ein Großteil dieser Elektronen wird in Richtung der **Si–N-Bindung** verschoben, was wiederum eine **Verkürzung dieser Bindung** zur Folge hat.

Aufgrund des hohen Grades an Übereinstimmung beider Datenquellen wurden die topologischen Studien auch auf den Prälithiierungskomplex **Ed** und den nucleophilen Angriff **TS1** aus den DFT-Berechnungen angewandt, um neben der Geometrie auch **elektronische Effekte** zu analysieren. Dabei wurde nachgewiesen, dass die **O_{Si}–Li-Bindung** im Übergangszustand **TS1** nicht nur eine wesentliche Verkürzung aufweist, sondern auch signifikant **Elektronendichte $\rho(r)$** ausgehend vom Sauerstoffatom in Richtung des Lithiums doniert wird. Dies stellt ein wichtiges **Indiz für** die **niedrigen beobachteten Aktivierungsenergien** dar, die zuvor quantifiziert worden waren. Die Methode könnte auch auf **andere Modellsysteme** und die elektronische Analyse von Übergangszuständen **transferiert werden**, um Bindungssituationen besser verstehen zu können.

Alkoxyaustauschreaktionen von Di- und Trimethoxysilanen – Synthese und Funktionalisierungen

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden **selektive Austauschprozesse** von Alkoholen mit *in situ* synthetisierten **Alkoxiden** an den **fünf** in Abbildung 5.8 visualisierten **Alkoxysilanen 109**, **122**, **67**, **206** und **188** untersucht. **NMR-spektroskopische Experimente mit deuteriertem Methanol** (CD_3OD) zeigten hierbei , dass die Methoxygruppen der Methoxysilane **109**, **122** und **67** **nur sehr langsam** – über mehrere Tage hinweg – mit deuterierten Methoxygruppen austauschen. Das Diethoxysilan **206** und *tert*-Butoxymethoxysilan **188** zeigten hingegen keinerlei Austausch mit Methanol-d_4 (s. Abbildung 5.8).

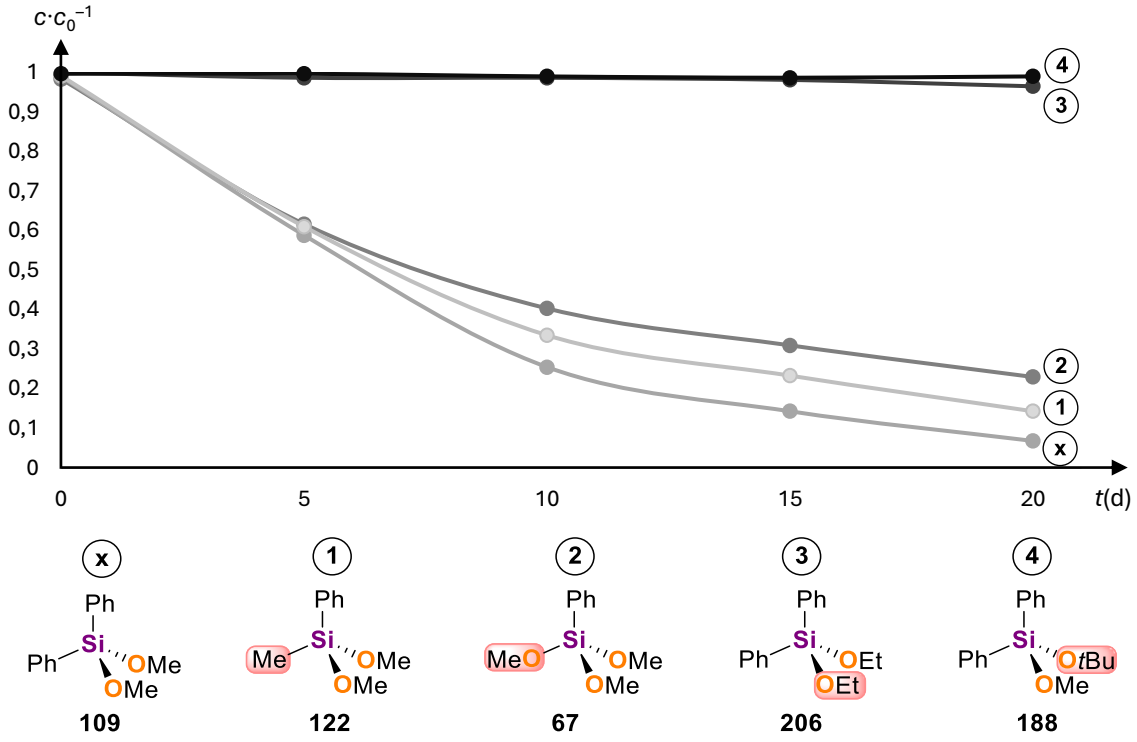
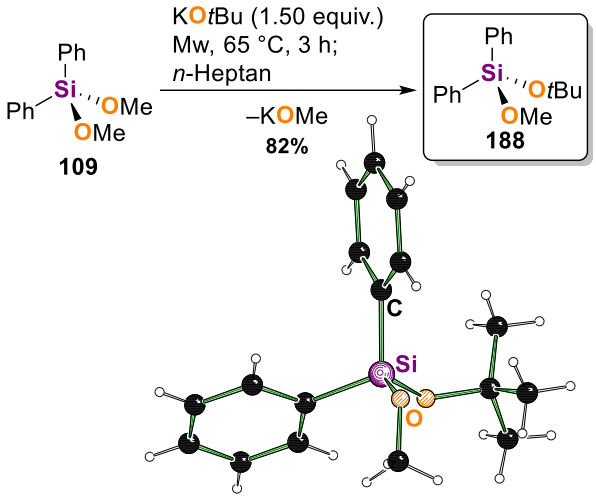


Abbildung 5.8 Verlauf des Konzentrationsquotienten $c \cdot c_0^{-1}$ in Abhängigkeit der Zeit t für die fünf dargestellten Alkoxysilane, die mithilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantifiziert wurden.



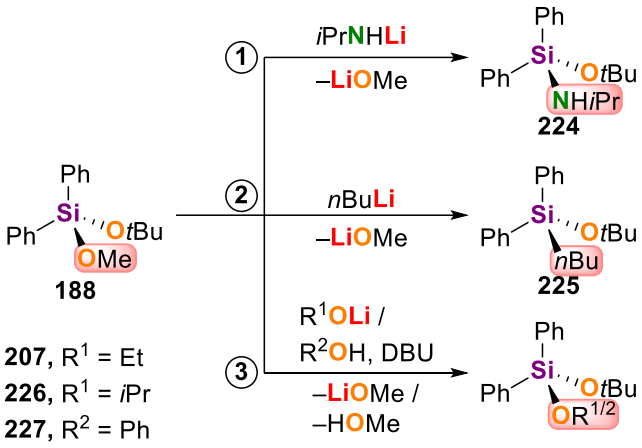
Schema 5.8 Selektive Umsetzung des Dimethoxysilans **109** zum *tert*-Butoxymethoxysilan **188**. Es ist die molekulare Struktur des Produkts im Festkörper visualisiert.

Mithilfe der bis hierhin gewonnenen mechanistischen Erkenntnisse über **Substitutionsreaktionen** an Methoxy-funktionalisierten Silanen war anzunehmen, dass **Alkalimetallalkoxide** analog zu Lithiumamiden und Lithiumorganylen die selektive Substitution einer Methoxygruppe ermöglichen können. Dies konnte exemplarisch bei der **Synthese des *tert*-Butoxymethoxysilans 188** gezeigt werden, die durch **Umsetzung von Kalium-*tert*-butanolat** mit dem Dimethoxysilan **109** unter **Mikrowellenbestrahlung** realisiert wurde. Das Produkt **188** konnte dabei nicht nur in hoher Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert, sondern auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig bestätigt werden (s. Schema 5.8). Dieses Verhalten zeigte sich **nicht nur** an dem hier dargestellten Beispiel **mittels Kalium-*tert*-butanolat**, sondern konnte ebenso für die entsprechenden **Lithium**- und **Natriumanaloga** verifiziert werden.

In einem weiteren **ausführlichen Reaktionsscreening** wurde versucht, diese Synthesestrategie auf weitere Alkohole zu übertragen. Dabei zeigte sich, dass bereits **substöchiometrische Mengen** an *in situ* erzeugten Alkoxiden mit Ethanol bzw. *iso*-Propanol zu **unselektiven Mehrfach-substitutionen** führen. Der **Umsatz** und auch die **Selektivität** waren dabei besonders vom verwendeten Lösungsmittel und dem eingesetzten Äquivalent des Alkoxids abhängig.

Zur selektiven Einführung **weiterer Alkoxygruppen**, wie z.B. der weniger basischen Phenoxygruppe, wurde anstelle eines *in situ* gebildeten Alkoxids die **organische Base DBU** eingesetzt, die wiederum als **Deprotonierungsreagenz von Phenol** fungiert. Auf diese Weise konnte das **Methoxyphenoxysilan 183** erfolgreich synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Dieses erste orientierende Ergebnis ermöglichte die Etablierung einer bislang nicht beschriebenen, selektiven Transformation von Methoxy- zu Alkoxysilanen und bildet damit **einen wichtigen Grundstein für zukünftige Folgearbeiten**.

Darüber hinaus zeigten Folgereaktionen des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** mit unterschiedlich starken Nucleophilen, dass stets die **kleinere Methoxygruppe (OMe)** als **bevorzugte Abgangsgruppe** ausgetauscht wurde. Dieses **Selektivitätsprinzip** konnte sowohl für die Substitution mittels Lithium-*iso*-propylamid als auch unter Verwendung von *n*-Butyllithium gezeigt werden. Die skizzierte Selektivität zeigte sich darüber hinaus auch in drei weiteren **Alkoxid-induzierten Austauschreaktionen** unter Verwendung von Ethanol, *iso*-Propanol und Phenol, wie am **Modellsystem** *tert*-Butoxymethoxysilan **188** nachgewiesen wurde (s. Schema 5.9).



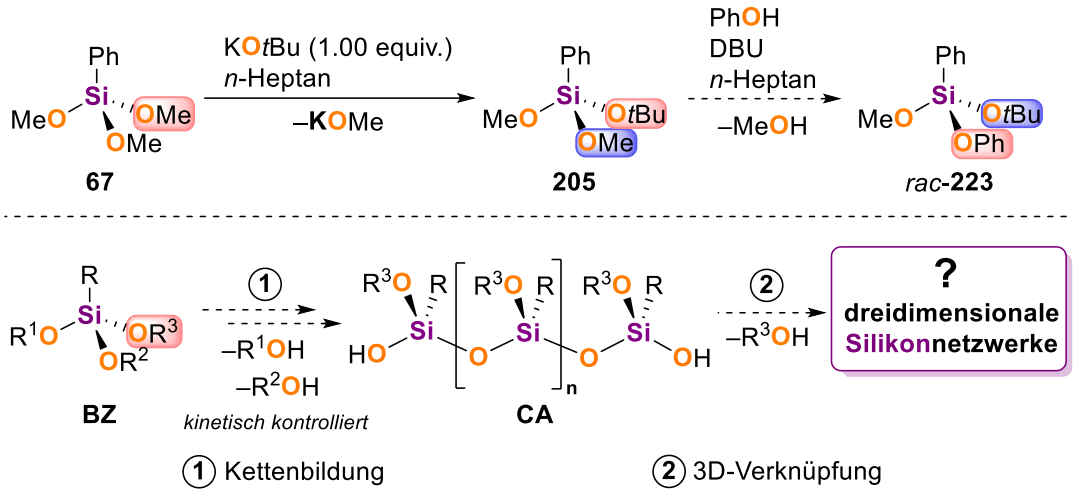
Schema 5.9 Umsetzungen des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** mithilfe unterschiedlicher Reagenzien.

Resümee/Ausblick

Zusammenfassend konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit **neue und relevante Beiträge** zu **selektiven Funktionalisierungen am Siliciumzentrum** erarbeitet werden. Im Fokus stand die **Einführung reaktiver Gruppen**, wie z.B. Si-gebundene Aminofunktionalitäten, die nachfolgend **reagenzspezifische Bindungsbrüche** am Siliciumzentrum eingehen können. Dies ermöglichte eine gezielte **Steuerung der Substitutionsreaktionen** und damit selektive Folgetransformationen. Dabei wurden nicht nur synthetische Herausforderungen realisiert, sondern auch zentrale **mechanistische Aspekte** von Lithiumamidsubstitutionen am Siliciumzentrum mithilfe **IR-spektroskopischer** und **DFT-gestützter Untersuchungen** aufgeklärt.

Anschließende **Transformationen an Aminomethoxysilanen** zeigten, dass sowohl Si–O- als auch Si–N-Bindungen **reagenzspezifisch gespalten** werden können, was **vielseitige Möglichkeiten für anwendungsspezifische** Folgechemie solcher Verbindungen gewährleistet. Diese Ergebnisse wurden durch Elektronendichtestudien gestützt, die auf Basis experimenteller und theoretischer Daten konsistente Trends erkennen ließen: **Si–O**-Bindungen weisen einen **stärker ionischen** Charakter auf als **Si–N**-Bindungen, während **Si–C**-Bindungen ein **schwach ionisches** Verhalten aufzeigen.

Auf Grundlage des **erweiterten mechanistischen Verständnisses** wurde ein **neuer Zugang** zum selektiven Methoxy-Alkoxyaustausch an Di- und Trimethoxyorganosilanen entwickelt. Somit lassen sich gezielt auch Trimethoxysilane mit unterschiedlichen Alkoxygruppen darstellen, die ihrerseits wiederum mit weiteren Alkoholen umgesetzt werden können. Solche Verbindungen **BZ,** wie etwa das Trialkoxysilan *rac*-**223**, könnten einen bedeutenden **synthetischen Zugang für industrielle Silikonausgangsstoffe** darstellen. Insbesondere sterisch anspruchsvolle Alkoxygruppen, wie die skizzierte *tert*-Butoxygruppe in **205** und *rac*-**223**, könnten eine kinetisch kontrollierte Steuerung von Polykondensationen bzw. Polymerisationen ermöglichen. So lassen sich im ersten Schritt definierte, zweidimensionale Polysiloxane erzeugen, die entweder gezielt an Oberflächen binden oder durch Eliminierung der sterisch anspruchsvollen Alkoxyfunktionalität (hier: OR^3) in einem zweiten Schritt zu dreidimensional vernetzten Silikonen umgewandelt werden können (s. Schema 5.10).



Schema 5.10 Oben: Mögliche Darstellung des *tert*-Butoxymethoxyphenoxysilans *rac*-**223** ausgehend vom synthetisierten *tert*-Butoxydimethoxysilan **205**. Unten: Analog könnte ein lineares Polysiloxan **CA** aus dem Trialkoxysilan **BZ** mit sterisch anspruchsvoller Alkoxyfunktionalität synthetisiert werden. Der sterisch anspruchsvolle Rest OR^3 wird im ersten Schritt einer Polykondensation nicht substituiert.

6. Experimentalteil

6.1 Arbeits- und Messtechniken

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Transformationen mit sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien (z.B. Metallorganyle, Chlorsilane) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln und unter einer Schutzgasatmosphäre bestehend aus Argon (Argon 5.0, Schweißargon der Firma *Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand (0.1 mbar) ausgeheizt. Das dafür benötigte Vakuum wurde von einer Drehschieberpumpe der Firma V*acuubrand* (Modell: *RZ 6*) erzeugt.

Für niedrigere Drücke im Ultrahochvakuumbereich (z.B. destillative Aufreinigungen von Feststoffen) wurde eine Turbomolekularpumpe der Firma *Pfeiffer Vacuum* (Modell: *TMH 071 P*) verwendet ($2.3 \cdot 10^{-6}$ mbar, wenn nicht anders angegeben).

6.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen mit Metallorganylen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, THF, MTBE, *n*-Pentan, *n*-Heptan und Toluol wurden über Natrium getrocknet, vor Verwendung destilliert. THF und sowie Diethylether wurden zusätzlich vorab über KOH gelagert sowie durch Zugabe von Benzophenon getrocknet und von Sauerstoff befreit.

Nach Beendigung von Reaktionen wurden organische Lösungsmittel mithilfe von Rotationsverdampfern der Firma *Büchi* (Modell: *Rotavapor*™ *R-210*) und der Firma *Heidolph* (Modell: *LABOROTA 4000*) unter vermindertem Druck bei 40 °C entfernt.

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 Chemie GmbH* und *Acros Organics*. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel waren ein Produkt der Firma *Eurisotop, Deutero* und *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetall GmbH, FLUKA*, *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*, *ABCR* und *Acros Organics*. Das verwendete Wasser war entionisiert.

6.1.1.4 Kugelrohrdestillation

Für einige destillative Aufreinigungen wurde eine Kugelrohrdestille der Firma *Büchi* (Modell: *Glass Oven B-585*) verwendet. Die verwendeten Ofentemperaturen und Drücke sind bei den einzelnen Synthesen angegeben.

6.1.1.5 Synthesemikrowelle

Für die chemischen Reaktionen in der Synthesemikrowelle wurde das Gerät der Firma *CEM GmbH* (Modelle: *Discover SP und Discover 2.0*) verwendet. Es wurden 10 mL und 35 mL Reaktionsgefäße aus Borosilikatglas mit Silikondeckeln inklusive Teflondichtungen genutzt. Es lag jeweils das dynamische Leistungsprogramm zugrunde. Die Regulierung der Leistung erfolgte über eine Temperatursteuerung. Die Parameter Temperatur *T*, Leistung *P*, Zeit *t* sowie die äußere Kühlung mittels Druckluft (PowerMAX) wurden variiert. Die Druckbegrenzung lag bei 17.2 bar und die Rührleistung war auf Stufe „mittel“ eingestellt.

6.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

^{1}H-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD NanoBay* (400 MHz), *Bruker Avance Neo* (500 MHz), *Bruker Avance Neo* (600 MHz), *Bruker Avance III HD* (600 MHz), *Bruker Avance III HD* (700 MHz), *Agilent DD2* (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-d_6 (C_6D_5H, δ = 7.16 ppm), Chloroform-*d* ($CDCl_3$, δ = 7.27 ppm), Toluol-d_8 (C_7D_7H, δ = 2.09, 6.98, 7.00, 7.09 ppm), DMSO-d_6 (C_2D_5HOS, δ = 2.50 ppm), MeOD-d_4 (CD_2HOD, δ = 3.31 ppm), D_2O (DHO, δ = 4.75 ppm); Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Die Signalzuordnungen der ^{1}H-NMR-Spektren wurden durch COSY- und HSQC-Messungen unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

^{13}C-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD NanoBay* (400 MHz), *Bruker Avance Neo* (500 MHz), *Bruker Avance Neo* (600 MHz), *Bruker Avance III HD* (600 MHz), *Bruker Avance III HD* (700 MHz), *Agilent DD2* (500 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-d_6 (C_6D_6, δ = 128.4 ppm), Chloroform-*d* ($CDCl_3$, δ = 77.0 ppm), Toluol-d_8 (C_7D_8, δ = 20.4, 125.5, 128.3, 129.2, 137.9 ppm); Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C.

Alle ^{13}C-NMR-Spektren wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, ^{1}H-breitbandentkoppelt ({^{1}H}) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ^{13}C-NMR-Spektren wurden durch DEPT-135-, HSQC-

und HMBC-Messungen unterstützt. Bei allen Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt:, C_{ortho} = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C_{meta} = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C_{para} = Kohlenstoffatom in *para*-Position, C_{ar} = nicht näher bestimmtes aromatisches Kohlenstoffatom, C_q = quartäres aromatisches Kohlenstoffatom. Die Benennung von Wasserstoffatomen von Phenylsubstituenten erfolgte analog (CH_{ortho}, CH_{meta}, CH_{para}, und CH_{ar}). Bei der Identifizierung von quartären Kohlenstoffatomen wurden DEPT-135-Spektren sowie weitere zweidimensionale NMR-Messmethoden (HSQC, HMBC) hinzugezogen.

^{29}Si-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD NanoBay* (400 MHz), *Bruker Avance III HD* (600 MHz. Locksubstanzen: Benzol-d_6; externer Standard: Tetramethylsilan [$Si(CH_3)_4$, δ = 0.0 ppm]; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 25 °C. Alle ^{29}Si-NMR-Spektren wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als INEPT-NMR-Spektrum aufgenommen. Bei allen Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, formal um Singulettsignale. Die Spektren wurden bei Quantifizierung der diastereomeren Aufspaltungen ohne *Lambertsche* W-Funktion ausgewertet und mit den Ergebnissen der ^{1}H-NMR-Spektren verglichen. Die jeweiligen aufgespalteten Signale der Diastereomeren wurden relativ zueinander integriert.

Alle Spin-Spin-Kopplungskonstanten ($^nJ_{AB}$: Kopplung zwischen Kern A und Kern B über n Bindungen) wurden in Hertz (Hz) angegeben. Die Angaben der chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf die δ-Skala. Die Multiplizitäten der Signale wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, td = Triplett vom Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett, qd = Quintett vom Dublett. Es handelt sich bei allen Signalen, wenn nicht anders angegeben, formal um Singulettsignale. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *ACD/Labs Version 12.01* der Firma *Advanced Chemistry Development, Inc*.

Die Signale der Diastereomerenpaare wurden bei den jeweiligen NMR-Experimenten entsprechend ihrer Intensität als Haupt- und Minderdiastereomerenpaar mit D_{maj} und D_{min} gekennzeichnet.

Die NMR-Spektrometer *Bruker Avance Neo* (500 MHz) und *Bruker Avance Neo* (600 MHz) wurden in Teilen durch die Forschungsgroßgeräte-Initiative der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) unter der Projektnummern 452669591 (500 MHz)[304] und 452669688 (600 MHz)[305] gefördert.

6.1.2.2 Elementaranalysen

Für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzungen von Verbindungen wurde ein Gerät der Firma *elementar* (Modell: *vario MICRO cube*) verwendet. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Massenanteile der jeweiligen Elemente [C (Kohlenstoff), H (Wasserstoff), N (Stickstoff)] in Prozent angegeben.

6.1.2.3 Gaschromatographie mit Elektronenstoß-Ionisationsmassenspektrometrie

GC/EI-MS-Kopplung-Gerät 1:

Gaschromatograph der Firma *Agilent* (Modell*: 7890B*); HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium, injizierendes Spritzenvolumen 1 µL (10 µL Spritze). Folgende Temperaturprogramme lagen zugrunde; Methode A: [80 °C (1.00 min) – 40 °C · min^{-1} – 270 °C (5.50 min), 11.25 min]; Methode B: [50 °C (0.50 min) – 20 °C · min^{-1} – 290 °C (2.00 min), 14.5 min]; Methode C: [80 °C (1.00 min) – 10 °C · min^{-1} – 300 °C (7.50 min), 30.5 min]; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m*/*z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^{1}H, ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O, ^{28}Si). Das größte Fragmentsignal sowie vier weitere Signale wurden stets der entsprechenden Verbindung zugeordnet.

GC/EI-MS-Kopplung-Gerät 2 inklusive quantitativem Flammenionisationsdetektor (FID):

Gaschromatograph der Firma *Agilent* (Modell*: 8890*); HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium; injizierendes Spritzenvolumen 1 µL (10 µL Spritze). Folgende Temperaturprogramme lagen zugrunde; Methode D: [80 °C (1 min) – 40 °C · min^{-1} – 270 °C (5.5 min), 11.25 min]; Methode E: [50 °C (0.5 min) – 20 °C · min^{-1} – 290 °C (2.0 min), 14.50 min]; EI-MS: Mass Selective Detector 5977B der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). FID mit Wasserstoffgenerator Peak Precision Hydrogen SL 100 Man. Den *m*/*z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^{1}H, ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O, ^{28}Si). Das größte Fragmentsignal sowie vier weitere Signale wurden stets der entsprechenden Verbindung zugeordnet.

6.1.2.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Datensammlung erfolgte an zwei *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendete CPAD-Detektoren: Jeweils *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle *IμS* (Gerät 1) und Mikrofokusquelle *IμS* 3.0 (Gerät 2) Molybdän (Mo) bzw. Kupfer (Cu) von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Verwendete Programme zur Sammlung und Verarbeitung der Daten: *APEX 4 Suite* (v.2021.10-0) und *APEX 5 Suite* (v.2023.9-2)[306] und integrierte Programme *SAINT* (v. 8.40A; Integration) sowie *SADABS* (v.2018/7; Absorptionskorrektur)[307] der *Firma Bruker AXS GmbH*. Eine multi-scan-Absorptionskorrektur der Reflexdatensätze wurde bei allen Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mithilfe des Programmes *SHELXT*[308], die Strukturverfeinerung mit *SHEXL*.[309,310] Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte, wenn nicht anders angegeben, mit dem Programm *Olex2* (v.1.5).[273] Alle Wasserstoffatome der gemessenen Verbindungen wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Sofern die Datenqualität es zuließ und die Lage der Wasserstoffatome präzise zu bestimmen war, wurde eine freie Verfeinerung der Wasserstoffatome mit individuellen U_{iso}(H)-Werten durchgeführt.

Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL*-Programms verwendet mit $U_{iso}(H) = -1.2\ U_{eq}(C)$ für CH_2, CH und C_{ar} und mit $U_{iso}(H) = -1.5\ U_{eq}(C)$ für CH_3. Die Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im elektronischen Anhang zu finden. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form:

$$-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U_{11} + \ldots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12}]$$

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen anhand des absoluten Strukturparameters (FLACK-Parameter).[244]

Für die visuelle Darstellung von Einkristallröntgenstrukturen wurde das Programm *Schakal99* genutzt und die jeweiligen Strukturen wurden in der *Schakal*-Darstellung visualisiert. Die Darstellungsfarben der Atome entsprechen dem Farbcode, der am Anfang der Arbeit definiert wurde.

Bei Fehlordnungen wurden die betroffenen Atome der jeweiligen besetzten Pfade mit einem Buchstaben (beginnend bei A) im Suffix der Nummerierung ergänzt. Atome, die durch eine Symmetrieoperation *i* erzeugt wurden, tragen in der Atomnummerierung das Suffix ‘ (z.B. C1 und C1‘).

Die bereits in *peer reviewten* Fachzeitschriftenartikeln veröffentlichten oder eingereichten Festkörperstrukturen sind in der *Cambridge Crystallographic Data Centre* (kurz: CCDC) gelistet.[311] Ein Verweis der jeweiligen Ablagenummern ist in der unten dargestellten Tabelle 6.1 aufgeführt.

Bei besonders hoher Datengüte wurde, sofern in Kapitel 4 erwähnt, eine *NoSpherA2*-Verfeinerung der jeweiligen Struktur vorgenommen.[245] Hierbei wurde die Bindungselektronendichte mithilfe einer zusätzlichen DFT-Berechnung genauer beschrieben und alle Wasserstoffatome wurden anisotrop gesetzt, was das Modell in allen Fällen verbessert hat. Dies wurde mithilfe der implementierten Funktion von *NoSpherA2* in *Olex2* realisiert.

IAM- und MM-Verfeinerung inklusive experimenteller Elektronendichteanalyse

Die Intensitätsdaten für die IAM-Verfeinerung wurden mit dem Programm *APEX 4 Suite* (v.2021.10-0)[306] von *Bruker* integriert. Die Absorptionskorrektur sowie die anschließende Skalierung erfolgten mithilfe des Programms *SADABS* (v.2016/5)[307]. Im Anschluss daran wurden die Datensätze getrennt für die *Independent Atom Model*- (IAM) und die Multipol-Modell-Verfeinerung (MM) aufbereitet. Die IAM-Verfeinerung wurde von ULRICH ENGLERT unter Verwendung von SHELXL[310] durchgeführt. Dabei wurden die ungemittelten Rohdaten verwendet, die Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe sowie die Behandlung systematischer Löschungen erfolgten im Rahmen der SHELXL-Verfeinerung. Negative Intensitäten wurden nicht entfernt.

Die für die MM-Verfeinerung verwendeten Daten wurden zuvor mit SADABS gemittelt, wobei systematische Löschungen entfernt und Reflexe mit negativen Intensitäten ausgeschlossen wurden. Die anschließende Multipolverfeinerung mit *XD2016*[281] sowie die Auswertung der Elektronendichte wurden von RUIMIN WANG durchgeführt.

Tabelle 6.1.1 CCDC Ablagenummern der einkristallröntgenstrukturanalytisch aufgeklärten Verbindungen.

Verbindung	CCDC Ablagenummer
131	2443220[234]
132	2443221[234]
(S_{Si})-**92**	2363296, 2367654, (mit *NoSpherA2*-Verfeinerung)[245, 263]
(R_{Si})-**92**	2363300, 2367642, (mit *NoSpherA2*-Verfeinerung)[245, 263]
191	2170410[287]
192	2248684[288]
193	2323102[289]
194	2364504[290]
195	2210414[291]
196	2214041[292]
197	2270565[293]

6.1.2.5 *in situ* FTIR-Spektroskopie

Die Aufnahme von *in situ* FTIR-Spektren erfolgte mit einem Gerät der Firma *Mettler Toledo* (Modell: *System ReactIR 702L*). Ausgestattet mit einem *DiComp* Diamant Probenkopf und einer AgX Glasfasersonde (6 mm x 1.5 m, Silberhalogenid) wurden die Spektren mithilfe eines *TMECT* Detektors aufgenommen. Der Messbereich liegt zwischen 3000 cm^{-1} und 650 cm^{-1}; die maximale Auflösung beträgt 4 cm^{-1}. Sofern nicht anders angegeben, wurde alle 5 s ein neues Spektrum aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *iC IR Build 7.1.91 SP1*. Das Spektrum des Lösungsmittels wurde am Anfang jeder Messung durch eine Nullpunktkalibrierung mittels Differenzmethode angepasst und für die Auswertung vorbereitet. Die Rührgeschwindigkeit wurde konstant bei 500 rpm eingestellt.

Für temperaturkonstante Messungen wurde zudem ein Kältethermostat der Firma *LAUDA* (Modell: *ECO RE 1050*) verwendet, welches an einen doppelwandigen Reaktionskolben angeschlossen war. Auch über einen längeren Zeitraum konnte die Reaktionstemperatur T_R konstant gehalten werden.

6.1.2.6 Chirale Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

HPLC-Gerät der Firma *Knauer* (Modell: *Smartline Pump 1000*) mit 10 mL Pumpenkopf sowie *Degasser Smartline Manager 5000* Erweiterung; UV-Detektor der Firma *Knauer* (Modell: *Smartline UV-Detector 2600*). Stationäre Phase der Firma *Daicel* (Modell: *Chiralpak IC* 250 · 4.6 mm · 5 µm); Software der Firma *Knauer* (Version: *Clarity Chrom 7.2.0.73*) Die Messtemperaturen, die Zusammensetzungen der mobilen Phasen, die Flussrate, die Messwellenlänge sowie die Retentionszeiten des UV-Detektors sind im Einzelnen jeweils angegeben.

6.1.2.7 Spezifische optische Drehung

Polarimeter der Firma *Krüss Optronic* (Modell: *Polarimeter P8000-T*). Küvettenlänge l = 20.0 cm; Messtemperatur T = 20.0 °C; Lösungsmittel Chloroform (HPLC); Wellenlänge λ = 589 nm (Natrium-D-Linie). Die Stoffmengenkonzentration (mol · L^{-1}) wurde bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

6.1.2.8 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektrometer der Firma *Agilent Technologies* (Modell: *HP 8453 DAD*); Küvettendicke d = 1.00 cm; Messtemperatur T = 22 °C; Wellenlänge: 250 nm bis 800 nm; Messschrittgröße: 1.00 nm; Probenkonzentration c = 1.0 mmol·L^{-1}. Die Lösungsmittel sind bei der entsprechenden Messung angegeben. Es wurde eine Leerwertmessung des Lösungsmittels durchgeführt, um eine anschließende Korrektur des Probenspektrums durchzuführen.

6.1.2.9 Circulardichroismus-Spektroskopie

CD-Spektrometer der Firma *AppliedPhotophyscis* (Modell: *Chirascan™ qCD*); Küvettendicke d = 1.00 cm; Messtemperatur T = 20.0 °C; Wellenlänge: 250 nm bis 800 nm; Messschrittgröße: 1.00 nm; Bandbreite: 0.50 nm; Probenkonzentration c = 1.0 mmol · L^{-1}. Die Lösungsmittel sind bei der entsprechenden Messung angegeben. Es wurde eine Leerwertmessung des Lösungsmittels durchgeführt, um eine anschließende Korrektur des Probenspektrums durchzuführen.

6.1.2.10 Quantenchemische Elektronendichtestudien

Die QTAIM-Analyse (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) nach BADER[276,277] wurde mithilfe der Software *AIMALL Version 10.10.12, Professional* von *TK Gristmill Software* durchgeführt.[280] Die bereits optimierten Strukturen (.wfn-Datei) wurden hierfür in *AIMQB* geladen, um die Dateien in ein geeignetes Format für *AIMStudio* zu überführen und die Elektronendichte aus der Wellenfunktion zu erzeugen. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Standardeinstellungen zur Berechnung der Elektronendichte und der anschließenden topologischen Analyse verwendet. Im Anschluss wurden die jeweiligen zwei- und dreidimensionalen Konturplots bzw. Isoflächen der Elektronendichte und Laplacians im Zuge einer BADER-Analyse in *AIMStudio* berechnet und visualisiert.

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen DFT-Berechnungen

Die Molekülkoordinaten wurden mit dem Interface *Gaussview* Version *6.0.16* erstellt.[312] Bei der Energieoptimierung von Festkörperstrukturen (.cif-Datei) als Startgeometrie wurden diese mithilfe des Programms *Mercury 2021.2.0*[313] in eine von *GaussView* bearbeitbare Datei (.xyz-Datei) konvertiert. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian* Version *G09, Revision E.01*[314] und *G16, Revision A.02*[315] durchgeführt. Diese wurde wiederum auf dem Linux-HPC-Cluster der *Technischen Universität Dortmund* (*LiDO3*) durchgeführt, welcher in Teilen durch die Forschungsgroßgeräte-Initiative der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unter der Projektnummer 271512359 gefördert wurde bzw. wird.[316] Ausgewählte Berechnungen fanden auf einem lokalen *Linux*-Rechen-Cluster statt, wurden allerdings mit der gleichen *Gaussian* Version *09, Revision E.01* durchgeführt, um einen Vergleich der jeweiligen Energien und Zustände zu gewährleisten.

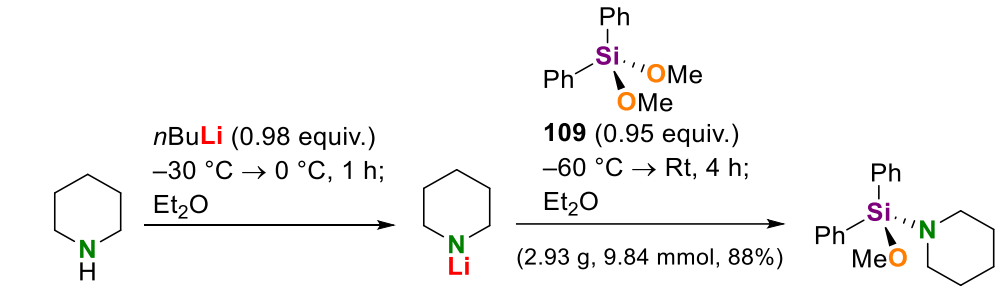
Als Funktionale wurden das Meta GGA Hybridfunktional M062X[283] sowie das GGA Hybridfunktional B3LYP[317] mit d3-Dispersions-korrektur nach GRIMME verwendet[246]; es wurden die Basissätze 6-31+G(d)[318],
6-311+G(d,p)[319] und def2tvzp[320] verwendet. Zudem wurde das PCM-Lösungsmittelmodell (*polarizable continuum model*)[321] für einzelne Berechnungen hinzugezogen. Die entsprechenden quantenmechanischen Methoden wurden bei der Diskussion jeder einzelnen Berechnung bzw. Messreihe genannt. Weitere Informationen zu den quantenchemischen Berechnungen sind im Einzelnen angegeben. Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen. Um die Lage der Übergangszustände zu lokalisieren, wurde die STQN-Methode (*Synchronous Transit-Guided Quasi-NEWTON-Methode*; qst3-Berechnung) genutzt.[251,252] Hierbei lag genau eine imaginäre Frequenz nach abgeschlossener Frequenzrechnung vor.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktkorrekturen (*zero point energy*, kurz: ZPE) umgerechnet und in Hartree sowie $kJ \cdot mol^{-1}$ angegeben. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel V. 4.3* oder wurde der einfacheren Übersicht halber mit vereinfachten LEWIS-Strukturen dargestellt.[247] Die Darstellungsfarben der Atome entsprechenden dem Farbcode, der am Anfang der Arbeit definiert wurde.

6.2 Synthesen und Reaktionsvorschriften

6.2.1 Synthese von Amino- und Aminomethoxysilanen

6.2.1.1 Synthese von Methoxydiphenylpiperidinosilan (110)



108
$C_5H_{11}N$
85.15 g·mol^{-1}

107

110
$C_{18}H_{23}NOSi$
297.47 g·mol^{-1}

Piperidin (**108**, 1.00 g, 11.7 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 80 mL Diethylether gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (4.56 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 11.4 mmol, 0.98 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h[i] auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das Dimethoxysilan (**109**, 2.73 g, 11.2 mmol, 0.95 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 10 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Aminomethoxysilan (**110**, 2.93 g, 9.84 mmol, 88%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (180 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 1.34 [quin, $^3J_{HH}$ = 5.6 Hz, 4H; $N(CH_2CH_2)_2$], 1.45-1.49 [m, 2H; $N(CH_2CH_2)_2CH_2$], 2.96-2.97 [m, 4H; $N(CH_2)_2$], 3.59 (s, 3H; $SiOCH_3$), 7.20-7.25 (m, 6H; 4x CH_{meta} + 2x CH_{para}), 7.83 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 4H; 4x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = 26.1 ($NCH_2CH_2CH_2$), 28.4 (NCH_2CH_2), 47.2 (NCH_2), 51.0 (OCH_3), 128.4 ($C_{meta}H$, überlagert von C_6D_6)[ii], 130.3 ($C_{para}H$), 135.5 (C_q), 135.9 ($C_{ortho}H$) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –24.4 (*Si*) ppm.

[i] Zur besseren Lesbarkeit werden sämtliche Zeitangaben im Experimentalteil in Ziffern angegeben.
[ii] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

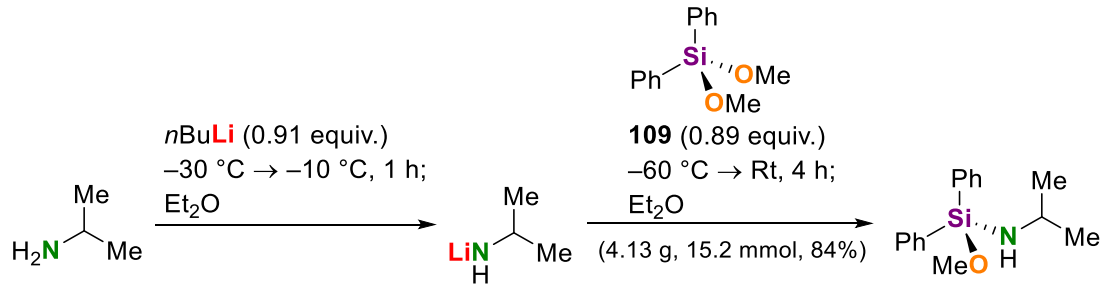
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.10 min); *m/z* (%): 297 (62) [$(M)^{+\cdot}$], 296 (100) [$(M–H)^+$], 213 (56) [$(M–C_5H_{10}N)^+$], 183 (34) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (12) [$(C_6H_5Si)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 79.70%	H: 7.60%	N: 4.22%
exp.:	C: 79.6%	H: 7.4%	N: 4.1 %

Kristallstruktur siehe Kapitel 4.1.1.1; die Verbindung wurde in Diethylether gelöst (0.60 M) und kristallisierte nach 4 Tagen bei –30 °C.

6.2.1.2 Synthese von Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilan (117)



119
C_3H_9N
59.11 g·mol^{-1}

118

117
$C_{16}H_{21}NOSi$
271.44 g·mol^{-1}

iso-Propylamin (**119**, 1.20 g, 20.3 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 100 mL Diethylether gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (7.40 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 18.5 mmol, 0.91 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das Dimethoxysilan (**109**, 4.43 g, 18.1 mmol, 0.89 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 10 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Aminomethoxysilan (**117**, 4.13 g, 15.2 mmol, 84%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (160 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten. Die charakterisierten Daten des Produkts **117** stimmen hierbei mit der Literatur überein.[193]

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.98 [d, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, 6H; NCH(CH_3)$_2$], 1.22 (br. s,1H; N*H*), 3.09-3.17 [m, 1H; NC*H*(CH_3)$_2$], 3.55 (s, 3H; SiOCH_3), 7.21-7.24 (m, 6H; 4x CH_{meta} + 2x CH_{para}), 7.80-7.82 (m, 4H; 4x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = 28.0 [NCH(CH_3)$_2$], 43.5 (NCH(CH_3)$_2$), 50.5 (SiOCH_3), 128.5 (C_{meta}H), 130.4 (C_{para}H), 135.7 (C_{ortho}H), 136.0 (C_q) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –27.1 (*Si*) ppm.

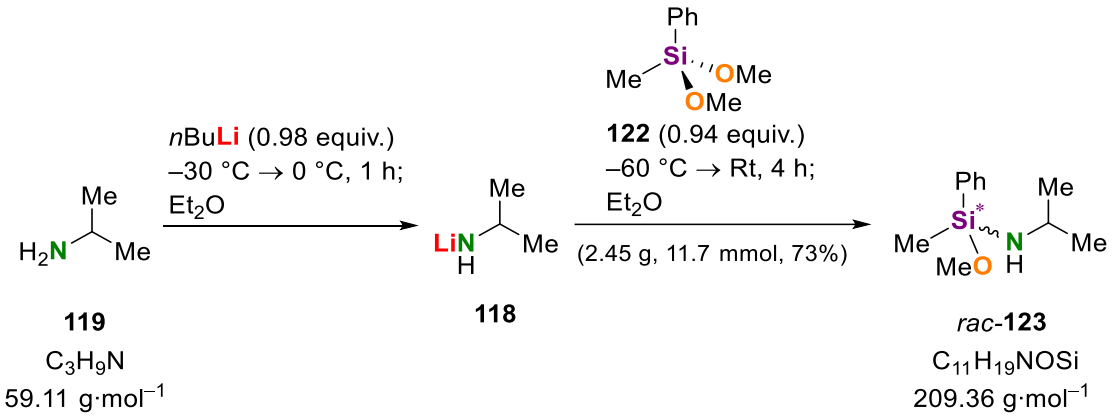
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.30 min); *m/z* (%): 272 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 271 (2) [$(M–H)^+$], 257 (30) [$(M–CH_3)^+$], 256 (100) [$(M–CH_3–H)^+$], 240 (2) [$(M–OCH_3)^+$], 213 (56) [$(M–NC_3H_8)^+$], 194 (2) [$(M–C_6H_5)^+$], 182 (5) [$(C_{12}H_{10}Si)^+$], 137 (4) [$(C_8H_8OSi)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 70.80%	H: 7.80%	N: 5.16%
exp.:	C: 70.9%	H: 7.8%	N: 5.0%

Kristallstruktur siehe Kapitel 4.1.1.2 und 4.2.2; die Verbindung wurde in Diethylether gelöst (0.5 M) und kristallisierte nach 2 Tagen bei –30 °C.

6.2.1.3 Synthese von *rac*-Methoxymethylphenyl-*iso*-propylaminosilan (*rac*-123)



iso-Propylamin (**119**, 1.00 g, 16.9 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 100 mL Diethylether gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (6.51 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 16.3 mmol, 0.98 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das Dimethoxysilan (**122**, 2.91 g, 16.0 mmol, 0.94 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 10 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Aminomethoxysilan (*rac*-**123**, 2.45 g, 11.7 mmol, 73%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (130 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.26 (s, 3H; SiCH_3), 0.84 (br. s, 1H; NCH), 0.96 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.4 Hz, 3H; NCHCH_3), 0.99 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.4 Hz, 3H; NCHCH_3), 3.01-3.10 (m, 1H; NCHCH$_3$), 3.45 (s, 3H; SiOCH_3), 7.22-7.28 (m, 3H; 2x CH_{meta} + 1x CH_{para}), 7.76 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2H; 2x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = –3.1 (SiCH$_3$), 28.0 (NCHCH$_3$), 28.2 (NCHCH$_3$), 43.4 (NCHCH$_3$), 50.1 (SiOCH$_3$), 128.4 (C_{meta}H), 130.2 (C_{para}H), 135.1 (C_{ortho}H), 137.6 (C_q) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –15.7 (*Si*) ppm.

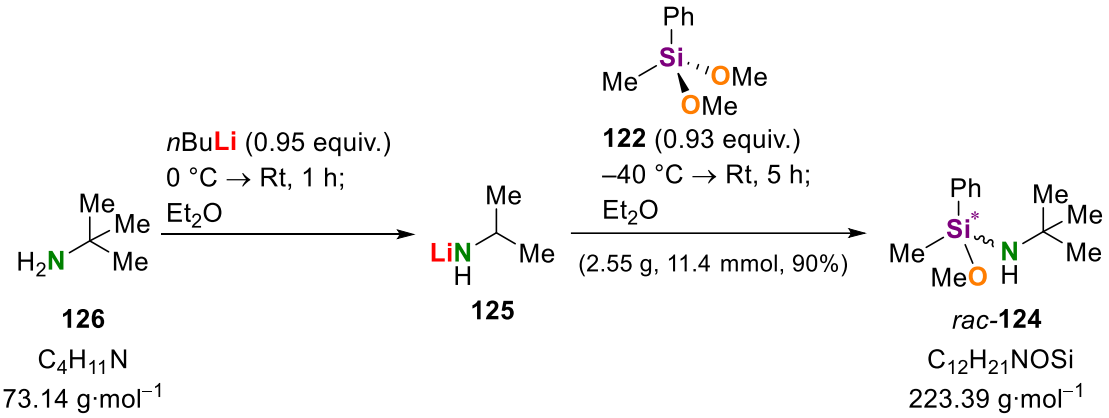
GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 6.97 min); *m/z* (%): 209 (1) [(M)$^{+\cdot}$], 194 (100) [(M–CH$_3$)$^+$], 178 (2) [(M–OCH$_3$)$^+$], 151 (67) [(M–NC$_3$H$_8$)$^+$], 121 (27) [(C$_6$H$_5$OSi)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 63.11%	H: 9.15%	N: 6.69%
exp.:	C: 62.9%	H: 9.2%	N: 6.3%

Festkörperstruktur Trotz mehrfacher Kristallisationsansätze in unterschiedlichen Lösungsmitteln (THF, Et$_2$O und *n*-Pentan) konnten keine Kristalle von *rac*-**123** erzeugt werden.

6.2.1.4 Synthese von *rac*-*tert*-Butylaminomethoxymethylphenylsilan (*rac*-124)



tert-Butylamin (**126**, 1.00 g, 13.7 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 100 mL Diethylether gelöst. Im Anschluss wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium-Lösung (5.22 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 13.0 mmol, 0.95 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf Rt erwärmt. Danach wurde das Dimethoxysilan (**122**, 2.31 g, 12.7 mmol, 0.93 equiv.) bei –40 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 5 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 12 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden

unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Aminomethoxysilan (*rac*-**124**, 2.55 g, 11.4 mmol, 90%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (170 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.29 (s, 3H; SiCH_3), 1.09 (br. s, 1H; NH), 1.12 [s, 9H; C(CH_3)$_3$], 3.46 (s, 3H; SiOCH_3), 7.21-7.27 (m, 3H; 2x CH_{meta} + 1x CH_{para}), 7.76 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2H; 2x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = –1.2 (SiCH_3), 33.9 [C(CH_3)$_3$],, 49.8 [C(CH$_3$)$_3$], 50.0 (SiOCH_3), 128.7 (C$_{meta}$H), 130.0 (C$_{para}$H), 134.9 (C$_{ortho}$H), 139.1 (C$_q$) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –18.0 (*Si*) ppm.

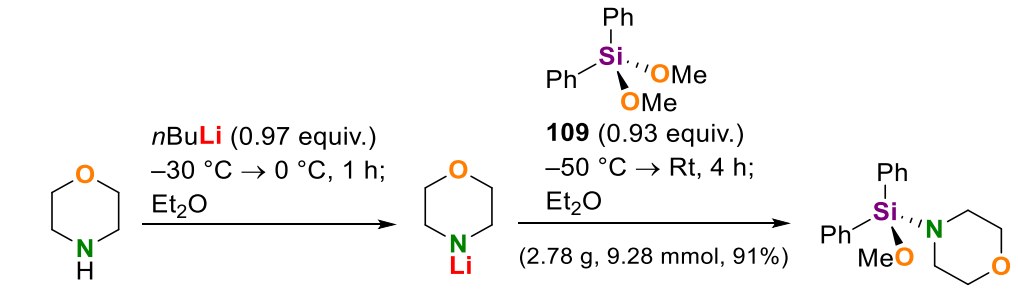
GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 8.00 min); *m/z* (%): 208 (94) [(M–CH$_3$)$^+$], 192 (2) [(M–OCH$_3$)$^+$], 176 (14) [(C$_{10}$H$_{14}$NSi)$^+$], 151 (100) [(M–C$_4$H$_{10}$N)$^+$], 121 (50) [(C$_6$H$_5$OSi)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 64.52%	H: 9.48%	N: 6.27%
exp.:	C: 64.3%	H: 9.7%	N: 6.1%

Festkörperstruktur siehe Kapitel 4.1.1.2 und 4.2.2; die Verbindung wurde in Diethylether gelöst (0.5 M) und kristallisierte nach 3 Tagen bei –30 °C.

6.2.1.5 Synthese von Methoxymethylmorpholinophenylsilan (111)



113
C_4H_9NO
87.12 g·mol^{-1}

112

111
$C_{17}H_{21}NO_2Si$
299.45 g·mol^{-1}

Morpholin (**113**, 0.96 g, 11.1 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 100 mL Diethylether gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (4.22 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 10.5 mmol, 0.97 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das Dimethoxysilan (**109**, 2.50 g, 10.2 mmol, 0.93 equiv.) bei –50 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 10 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt

anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Aminomethoxysilan (**111**, 2.78 g, 9.28 mmol, 91%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (185 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 2.88-2.90 (m, 4H; 2x NCH_2CH$_2$O), 3.44-3.46 (m, 4H; 2x NCH$_2$CH_2O), 3.52 (s, 3H; SiOCH_3], 7.20-7.22 (m, 6H; 4x CH_{meta} + 2x CH_{para}), 7.73-7.76 (m, 4H; 4x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 46.5 (NCH$_2$CH$_2$O), 68.9 (NCH$_2$CH$_2$O), 128.2-128.6 (C_{meta}H, überlagert von C_6D_6)[i], 130.6 (C_{para}H), 134.6 (C_q), 136.0 (C_{ortho}H) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –24.4 (*Si*) ppm.

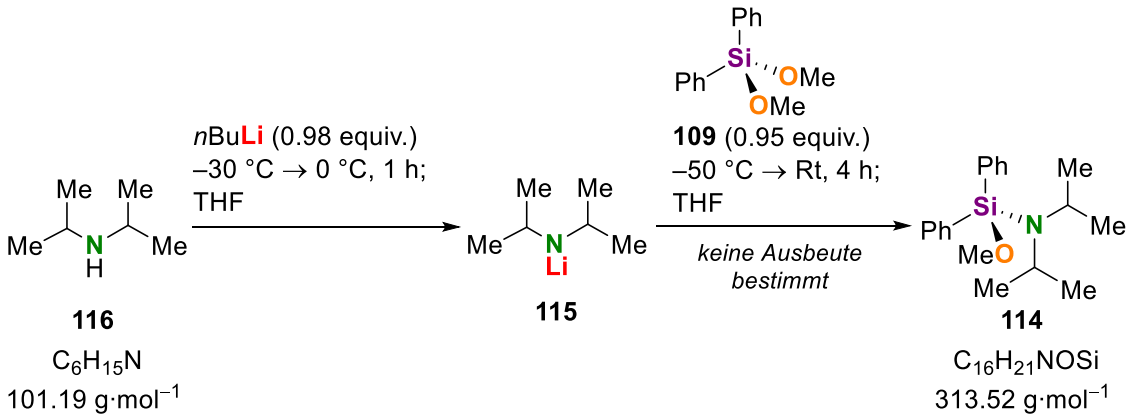
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.09 min); *m/z* (%): 299 (47) [(M)$^{+\cdot}$], 298 (25) [(M–H)$^+$], 268 (8) [(M–OCH$_3$)$^+$], 213 (100) [(M–C$_4$H$_8$ON)$^+$], 183 (42) [(C$_{12}$H$_{11}$Si)$^+$], 105 (5) [(C$_6$H$_5$Si)$^+$].

Elementaranalyse[ii]

theor.:	C: 68.19%	H: 7.07%	N: 4.68%
exp.:	C: 67.2%	H: 7.1%	N: 4.6%

Festkörperstruktur Trotz mehrfacher Kristallisationsansätze in unterschiedlichen Lösungsmitteln konnten keine Kristalle von **111** erzeugt werden.

6.2.1.6 Synthese von Methoxydiphenyldi-*iso*-propylaminosilan (114)



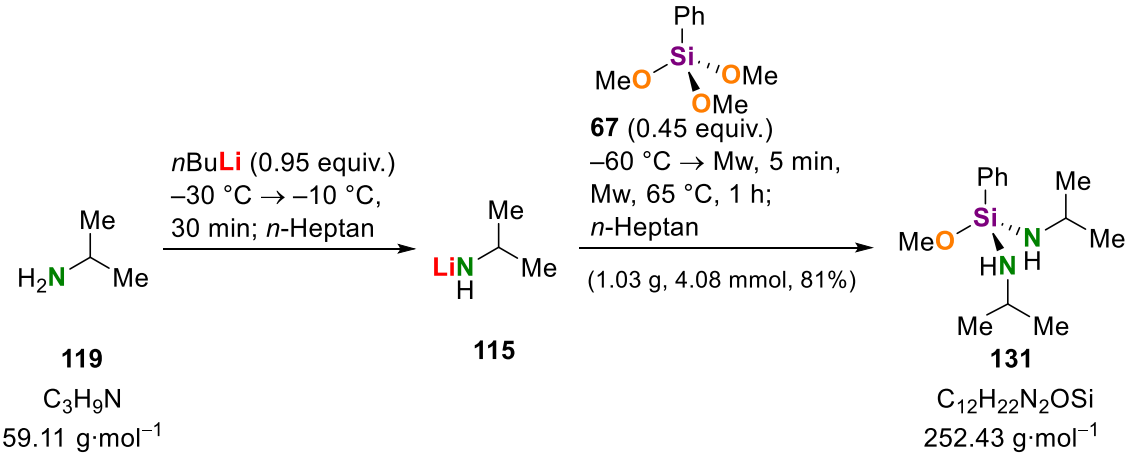
Di-*iso*-Propylamin (**116**, 186 mg, 1.83 mmol, 1.00 equiv.) wurde in ca. 10 mL THF gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.72 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 1.80 mmol,

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.
[ii] Die hohe Abweichung des C-Werts lässt sich durch die Kondensationsempfindlichkeit von Verbindung **111** erklären.

0.98 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das Dimethoxysilan (**109**, 427 mg, 1.75 mmol, 0.95 equiv.) bei –50 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 10 h bei Rt gerührt. Das Aminomethoxysilan **114** wurde anschließend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht und konnte dabei als einzige Verbindung nachgewiesen werden. Es fand keine weitere Aufreinigung des Rohprodukts in der Reaktionslösung statt.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.61 min); *m/z* (%): 313 (3) [$(M)^{+\cdot}$], 298 (2) [$(M–CH_3)^+$], 213 (30) [$(M–C_6H_{14}N)^+$], 182 (4) [$(C_{12}H_{10}Si)^+$], 105 (10) [$(C_6H_5Si)^+$].

6.2.1.7 Synthese von Methoxyphenyldi-*iso*-propylaminosilan (131)



iso-Propylamin (**119**, 1.00 g, 11.1 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 25 mL *n*-Heptan gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (4.24 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 10.6 mmol, 0.95 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 30 Minuten auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das Trimethoxysilan (**67**, 1.00 g, 5.04 mmol, 0.45 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 1 h, T_{soll} = 70 °C, $T_{ist,const.}$ = 65 °C, PowerMax) erhitzt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Diaminomethoxysilan (**131**, 1.03 g, 4.08 mmol, 81%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (95 °C, 0.1 mbar) als farbloses Öl erhalten.[234]

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.75 (br. s, 2H; 2x N*H*), 1.01 [t, $^{3}J_{HH}$ = 6.7 Hz, 12H; 2x NCH(CH_3)$_2$], 3.17-3.24 [m, 3H; 2x NC*H*(CH$_3$)$_2$], 3.52 (s, 3H; SiOCH_3), 7.23-7.26 (m, 1H; 1x CH_{para}), 7.27-7.30 (m, 2H; 2x CH_{meta}), 7.85 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, 2H; 2x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ= 28.2 (NCH*C*H$_3$), 28.3 (NCH*C*H$_3$), 42.9 (N*C*HCH$_3$), 50.0 (SiO*C*H$_3$), 128.3 (*C*$_{meta}$H), 130.0 (*C*$_{para}$H), 135.5 (*C*$_{ortho}$H), 137.5 (*C*$_q$) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ= –38.4 (*Si*) ppm.

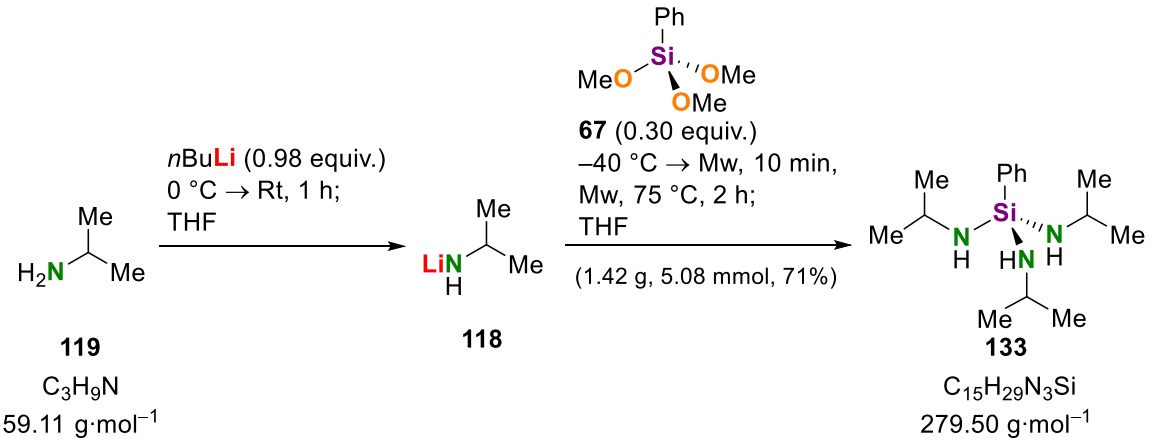
GC/EI-MS+FID Methode D (70 eV, t_R = 5.03 min); *m/z* (%): 252 (18) [(M)$^{+\cdot}$], 237 (100) [(M–CH$_3$)$^+$], 221 (2) [(M–OCH$_3$)$^+$], 194 (79) [(M–NC$_3$H$_8$)$^+$], 162 (19) [(C$_9$H$_{12}$NSi)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 61.86%	H: 9.58%	N: 11.10%
exp.:	C: 61.5%	H: 9.2%	N: 10.7%

Kristallstruktur siehe Kapitel 4.1.1.4; die Verbindung kristallisierte durch Abkühlen der Reinsubstanz bei –30 °C.

6.2.1.8 Synthese von Phenyltri-*iso*-propylaminosilan (133)



iso-Propylamin (**119**, 1.40 g, 23.7 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 15 mL THF gelöst. Im Anschluss wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium-Lösung (9.28 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 23.2 mmol, 0.98 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf Rt erwärmt. Danach wurde das Trimethoxyphenylsilan (**67**, 1.41 g, 7.11 mmol, 0.30 equiv.) bei –40 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 2 h, T_{soll} = 75 °C, T_{ist} = 75 °C, PowerMax) erhitzt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Triaminophenylsilan (**133**, 1.42 g, 5.08 mmol, 71%) wurde

nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (110 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.[234] Die charakterisierten Daten des Produkts **133** stimmen hierbei mit der Literatur überein.[236]

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.65 (br. s, 3H; 3x N*H*), 1.06 [d, $^{3}J_{HH}$ = 6.3 Hz, 18H; 3x NCH(C*H*$_3$)$_2$], 3.21-3.29 [m, 3H; 3x NC*H*(CH$_3$)$_2$], 7.24-7.27 (m, 1H; 1x C*H*$_{para}$), 7.29-7.31 (m, 2H; 2x C*H*$_{meta}$), 7.78 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 8.0 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2H; 2x C*H*$_{ortho}$) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = 28.7 [(NCH(*C*H$_3$)$_2$], 43.8 [(N*C*H(CH$_3$)$_2$], 128.3 (*C*$_{meta}$H), 131.2 (*C*$_{para}$H), 135.7 (*C*$_{ortho}$H), 137.8 (*C*$_q$) ppm.

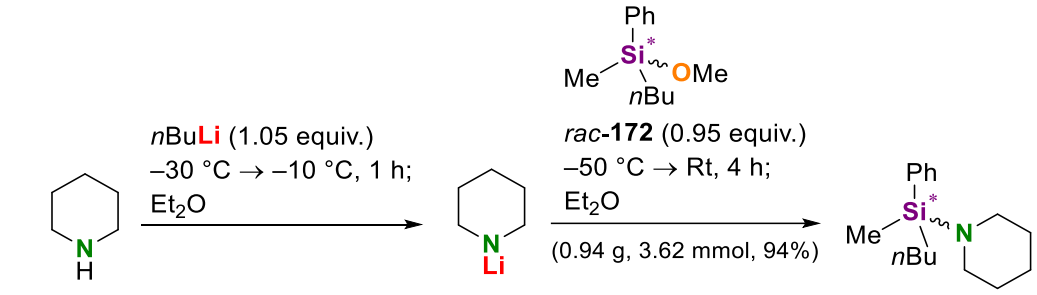
{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –37.4 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS+FID Methode E (70 eV, t_R = 8.70 min); *m/z* (%): 279 (45) [(M)$^{+\cdot}$], 264 (56) [(M–CH$_3$)$^+$], 221 (100) [(M–NC$_3$H$_8$)$^+$], 162 (85) [(C$_9$H$_{12}$NSi)$^+$], 121 (23) [(C$_6$H$_6$OSi)$^+$].

Elementaranalyse[i]

theor.:	C: 64.46%	H: 10.46%	N: 15.03%
exp.:	C: 63.5%	H: 10.1%	N: 14.1%

6.2.1.9 Synthese von *n*-Butylmethylphenylpiperidinosilan (*rac*-173)



108
$C_5H_{11}N$
85.15 g·mol^{-1}

107

rac-**173**
$C_{16}H_{27}NSi$
261.48 g·mol^{-1}

Piperidin (**108**, 0.34 g, 4.03 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 25 mL Diethylether gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (1.69 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 4.22 mmol, 1.05 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das Methoxysilan (*rac*-**172**, 0.80 g, 3.84 mmol, 0.95 equiv.) bei –50 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt

[i] Die hohe Abweichung des C-Werts lässt sich durch die hohe Kondensationsempfindlichkeit von Verbindung **133** erklären, da in Teilen das Silazan (Si–NH–Si) aufgrund gerätebedingter nicht inerter Probenvorbereitung entstanden sein könnte.

erwärmt und weitere 10 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Aminomethoxysilan (*rac*-**173**, 0.94 g, 3.62 mmol, 94%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (190 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.31 (s, 3H; SiCH_3), 0.81-0.91 (m, 5H; SiCH_2 + $SiCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.32-1.40 (m, 8H; 4x CH_2), 1.46-1.52 (m, 2H; CH_2), 2.82-2.84 (m, 4H; 2x NCH_2), 7.23-7.30 (m, 3H; 2x CH_{meta} + 1x CH_{para}), 7.59-7.62 (m, 2H; 2x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = –3.3 (SiCH_3), 14.4 (SiCH_2), 15.1 ($SiCH_2CH_2CH_2CH_3$), 26.3 (CH_2), 26.6 (CH_2), 27.4 (CH_2), 28.5 (NCH_2CH_2), 47.5 (NCH_2), 128.2-128.6 (C_{meta}H, überlagert von C_6D_6)[i], 129.6 (C_{para}H), 134.7 (C_{ortho}H), 140.0 (C_q) ppm.

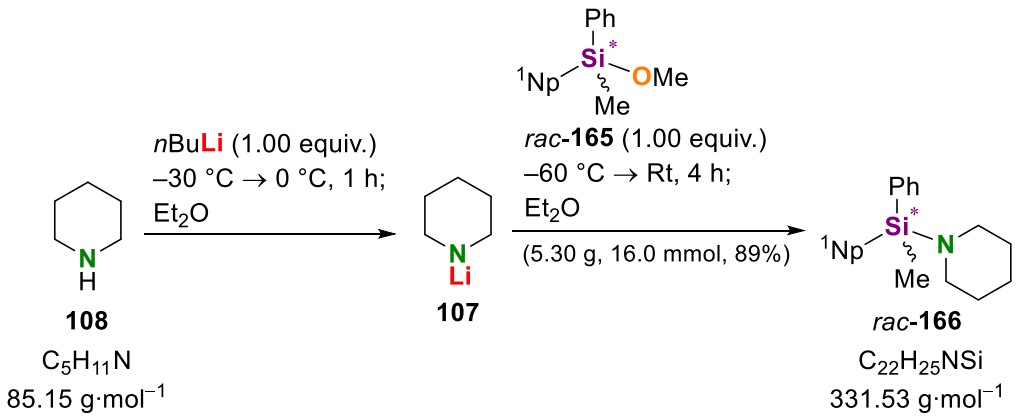
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –2.2 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 6.10 min); *m/z* (%): 261 (11) [$(M)^{+\cdot}$], 246 (3) [$(M–CH_3)^+$], 204 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 190 (34) [$(C_{11}H_{15}NSi)^+$], 121 (64) [$(C_6H_7NSi)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 73.49%	H: 10.41%	N: 5.36%
exp.:	C: 73.1%	H: 10.1%	N: 5.0%

6.2.1.10 Synthese von Methylnaphthylphenyl-*iso*-propylaminosilan (*rac*-166)



Piperidin (**108**, 1.53 g, 18.0 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 200 mL Diethylether gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (7.20 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 18.0 mmol, 1.00 equiv.) der

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das Methoxysilan (*rac*-**165**, 5.01 g, 18.0 mmol, 1.00 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 16 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das racemische Piperidinosilan (*rac*-**166**, 5.30 g, 16.0 mmol, 89%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (190 °C, $1.6 \cdot 10^{-4}$ mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.72 (s, 3H; SiCH_3), 1.33-1.37 [m, 4H; 2x N(CH_2CH_2)$_2$], 1.45–1.59 (m, 2H; $NCH_2CH_2CH_2$), 2.92 [t, $^{3}J_{HH}$ = 5.2 Hz, 4H; N(CH_2)$_2$], 7.23-7.24 (m, 3H; $C_{ar}H$), 7.25-7.28 (m, 2H; $C_{ar}H$), 7.30-7.33 (m, 1H; $C_{ar}H$), 7.65-7.70 (m, 4H; $C_{ar}H$), 7.74 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H; $C_{ar}H$), 8.48 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, 1H; CH_{ar}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = –1.1 (SiCH_3), 26.1 ($NCH_2CH_2CH_2$), 28.4 (NCH_2CH_2), 47.8 (NCH_2), 125.8 (CH_{ar}), 126.1 (CH_{ar}), 126.4 (C_{ar}), 128.7 (C_{ar}H), 129.7 (CH_{ar}), 129.7 (CH_{ar}), 129.9 (CH_{ar}), 131.1 (CH_{ar}), 134.5 (C_{ar}), 135.7 (CH_{ar}), 136.1 (C_{ar}), 136.6 (CH_{ar}), 138.4 (C_{ar}), 138.9 (C_{ar}) ppm.

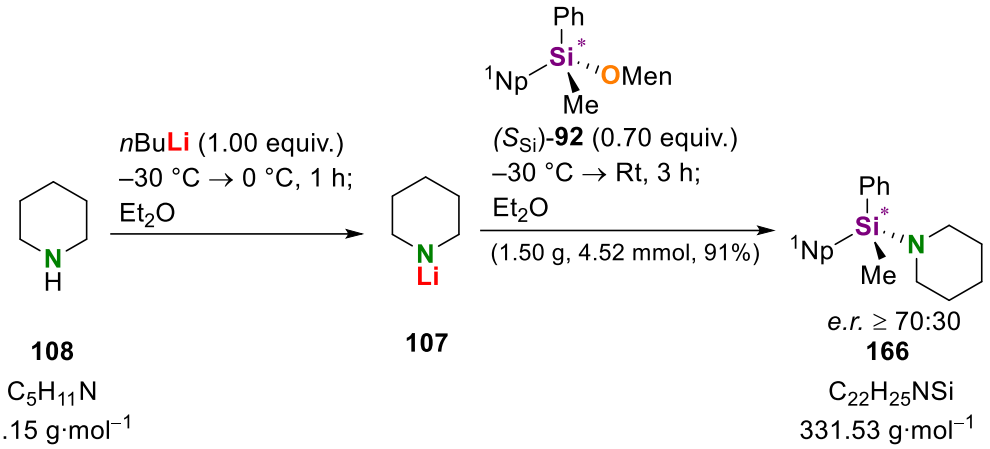
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –6.8 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 8.08 min); *m/z* (%): 331 (89) [$(M)^{+\cdot}$], 330 (100) [$(M–H)^+$], 316 (27) [$(M–CH_3)^+$], 247 (72) [$(C_{17}H_{15}Si)^+$], 105 (19) [$(C_6H_5Si)^+$].

Elementaranalyse				
	theor.:	C: 79.70%	H: 7.60%	N: 4.22%
	exp.:	C: 79.6%	H: 7.4%	N: 4.1%

Kristallstruktur siehe Kapitel 4.1.6.2; die Verbindung wurde in Diethylether gelöst (0.5 M) und kristallisierte nach 2 Wochen bei –30 °C.

6.2.1.11 Synthese von Methylnaphthylphenyl-*iso*-propylaminosilan (166)



108
$C_5H_{11}N$
85.15 g·mol^{-1}

107

e.r. ≥ 70:30
166
$C_{22}H_{25}NSi$
331.53 g·mol^{-1}

Piperidin (**108**, 0.60 g, 7.10 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 50 mL Diethylether gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium (2.84 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 7.10 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das Menthoxysilan [(S_{Si})-**92**, 2.00 g, 4.97 mmol, 0.70 equiv., *d.r.* ≥ 99:1] bei –30 °C der Lösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 3 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 16 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Aminosilan (**166**, 1.50 g, 4.52 mmol, 91%, *e.r.* ≥ 70:30). wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (205 °C, 4.0·10^{-4} mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten Die Bestimmung des Enantiomeren-verhältnisses erfolgte mithilfe von NMR-Spektroskopie,[i] eine Aufklärung der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum ist nicht erfolgt.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.72 (s, 3H; SiCH_3), 1.32-1.37 [m, 4H; N(CH_2CH_2)$_2$], 1.45-1.51 (m, 2H; $NCH_2CH_2CH_2$), 2.92 [t, $^3J_{HH}$ = 5.3 Hz, 4H; N(CH_2)$_2$], 7.22-7.34 (m, 6H; $C_{ar}H$), 7.65-7.71 (m, 4H; $C_{ar}H$), 7.74 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H; $C_{ar}H$), 8.48 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 1H; $C_{ar}H$) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = –1.1 ($SiCH_3$), 26.1 ($NCH_2CH_2CH_2$), 28.4 (NCH_2CH_2), 47.8 (NCH_2), 125.8 (C_{ar}), 126.1 (C_{ar}), 126.4 (C_{ar}), 128.6 (C_{ar}), 129.7 (C_{ar}), 129.7 (C_{ar}), 129.9 (C_{ar}), 131.1 (C_{ar}), 134.5 (C_{ar}), 135.7 (C_{ar}), 136.1 (C_{ar}), 136.6 (C_{ar}), 138.4 (C_{ar}), 139.0 (C_{ar}) ppm.

[i] Für die Quantifizierung der Diastereomerenverhältnisses wurde die anschließende Derivatisierung zum Ethoxysilan **168** herangezogen (s. Kapitel 4.1.6).

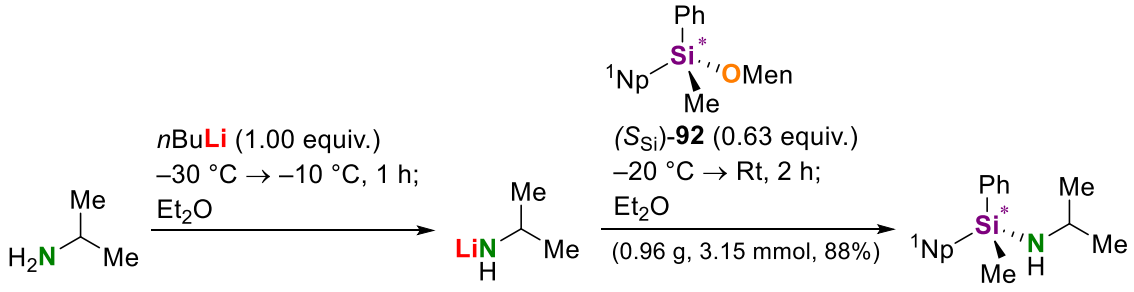
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –6.8 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 8.08 min); *m/z* (%): 331 (87) [$(M)^{+\cdot}$], 330 (100) [$(M–H)^+$], 316 (26) [$(M–CH_3)^+$], 247 (58) [$(C_{17}H_{15}Si)^+$], 105 (15) [$(C_6H_5Si)^+$].

Elementaranalyse	theor.:	C: 79.70%	H: 7.60%	N: 4.22%
	exp.:	C: 79.7%	H: 7.7%	N: 3.9%

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = 12.303° (*c* = 0.03 mol·L^{-1}, Chloroform)

6.2.1.12 Synthese von Methylnaphthylphenyl-*iso*-propylaminosilan (167)



iso-Propylamin (**119**, 0.34 g, 5.76 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 20 mL Diethylether gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (2.30 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 5.76 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das Menthoxysilan [(S_{Si})-**92**, 1.45 g, 3.60 mmol, 0.63 equiv., *d.r.* ≥ 99:1] bei –20 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 2 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 12 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Aminomethoxysilan (**167**, 0.96 g, 3.15 mmol, 88%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (240 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten. Eine Bestimmung der Enantiomerenreinheit sowie der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum von **167** erfolgte nicht.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.73 (s, 3H; SiCH_3), 0.94 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.4 Hz, 3H; NCHCH_3), 0.98 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.4 Hz, 3H; NCHCH_3), 3.01-3.09 (m, 1H; NCHCH$_3$), 7.19-7.21 (m, 3H; CH_{ar}), 7.24-7.26 (m, 2H; CH_{ar}), 7.30 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 6.9 Hz, 1H; CH_{ar}), 7.66-7.69 (m, 3H; CH_{ar}), 7.72 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, 1H; CH_{ar}), 7.85 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H; CH_{ar}), 8.45-8.47 (m, 1H; CH_{ar}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 0.0 (SiCH_3), 28.2 (NCHCH_3), 28.3 (NCHCH_3), 44.3 (NCHCH$_3$), 125.7 (C$_{ar}$H), 126.0 (C$_{ar}$H), 126.2 (C$_{ar}$H), 128.5 (C$_{ar}$H), 129.6 (C$_{ar}$H), 129.8 (C$_{ar}$H), 129.9 (C$_{ar}$H), 131.1 (C$_{ar}$H), 134.5 (C$_q$), 135.4 (C$_{ar}$H), 136.3 (C$_{ar}$H), 136.7 (C$_q$), 138.3 (C$_q$), 139.7 (C$_q$), ppm.

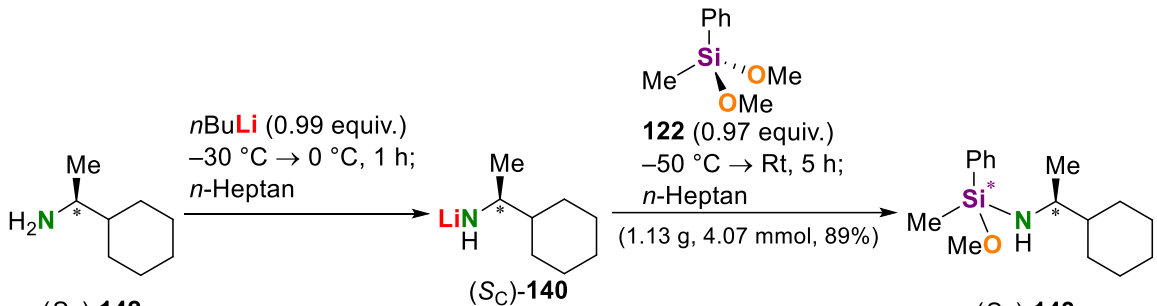
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –11.1 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.61 min); *m/z* (%): 305 (23) [(M)$^{+\cdot}$], 290 (84) [(M–CH$_3$)$^+$], 247 (100) [(M–C$_4$H$_9$)$^+$], 169 (30) [(C$_{11}$H$_{11}$Si)$^+$], 105 (11) [(C$_6$H$_5$Si)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 78.63%	H: 7.59%	N: 4.59%
exp.:	C: 78.5%	H: 7.2%	N: 4.2%

6.2.1.13 Synthese des chiralen Aminomethoxysilans (S_C)-143



(S_C)-**142**
$C_8H_{17}N$
127.23 g·mol^{-1}
e.r. ≥ 99:1

(S_C)-**140**

(S_C)-**143**
$C_{16}H_{27}NOSi$
277.48 g·mol^{-1}
d.r. = 76:24

(S_C)-Cyclohexylethylamin [(S_C)-**142**, 0.60 g, 4.72 mmol, 1.00 equiv.] wurde in 100 mL *n*-Heptan gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (1.87 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 4.67 mmol, 0.99 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das Dimethoxysilan (**122**, 0.83 g, 4.58 mmol, 0.97 equiv.) bei –50 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 5 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 60 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem

entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das chirale Aminomethoxysilan [(S_C)-**143**, 1.13 g, 4.07 mmol, 89%] wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (155 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten. Das Diastereomerenverhältnis *d.r.* = 76:24 wurde mittels ^{1}H- und ^{29}Si-Spektren quantifiziert; die absolute Konfiguration am Siliciumzentrum wurde für keines der beiden Diastereomere aufgeklärt.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.32 (s, 3H; SiCH_3, D_{min}), 0.32 (s, 3H; SiCH_3, D_{maj}), 0.80–0.91 (m, 2H; CH_2), 0.98 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, 3H, CHCH_3, D_{maj}), 1.00 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, 3H, CHCH_3, D_{min}), 1.02-1.22 (m, 4H; 2x CH_2), 1.53-1.73 (m, 5H; 2x CH_2 & NCHCH), 1.72 (s, 1H; NH, überlagert von Multiplett[i]), 2.71-2.77 (m, 1H; NCH), 3.46 (s, 3H; OCH_3), 7.24-7.28 (m, 3H; CH_{meta} & CH_{para}), 7.79 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2H; CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = –3.3 (SiCH$_3$, D_{min}), –3.2 (SiCH$_3$, D_{maj}), 22.9 (CHCH$_3$, D_{min}), 23.1 (CHCH$_3$, D_{maj}), 27.3 (CH$_2$ D_{maj}), 27.3 (CH$_2$, D_{min}), 27.4 CH$_2$, D_{min}), 27.5 (CH$_2$, D_{maj}), 29.5 (CH$_2$, D_{min}), 29.6 (CH$_2$, D_{maj}), 46.9 (CH, D_{min}), 47.0 (CH, D_{maj}), 50.2 (OCH$_3$, D_{maj}), 50.2 (OCH$_3$, D_{min}), 52.0 (NCH, D_{maj}), 52.1 (NCH, D_{min}), 128.5 (C_{meta}H), 130.2 (C_{para}H, D_{min}), 130.2 (C_{para}H, D_{maj}), 135.1 (2x C_{ortho}H, D_{maj}), 135.1 (C_{ortho}H, D_{min}), 137.7 (C_q) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –15.4 (*Si*, D_{maj}), –15.4 (*Si*, D_{min}) ppm.

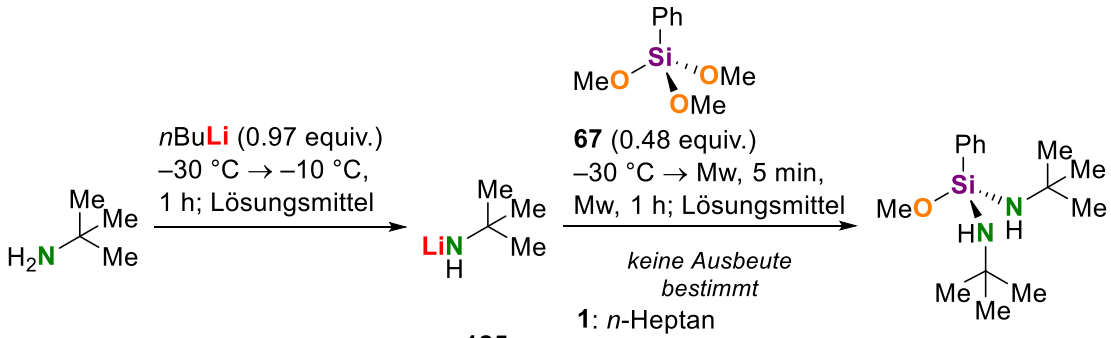
GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 10.53 min); *m/z* (%): 276 (1) [(M–H)$^+$], 262 (4) [(M–CH$_3$)$^+$], 194 (100) [(M–C_6H_{11})$^+$], 151 (67) [(M–$C_8H_{16}N$)$^+$], 121 (27) [(C_6H_5OSi)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 69.26%	H: 9.81%	N: 5.05%
exp.:	C: 69.0%	H: 9.6%	N: 4.8%

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

6.2.1.14 Versuchte Synthese von Dimethoxyphenyldi-*tert*-butylaminosilan (135)



126
$C_4H_{11}N$
73.14 g·mol^{-1}

125

135
$C_{15}H_{28}N_2OSi$
280.49 g·mol^{-1}

tert-Butylamin (**126**, 194 mg, 2.65 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 5 mL Lösungsmittel (*n*-Heptan, Toluol oder MTBE) gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (1.03 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 2.57 mmol, 0.97 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das Trimethoxysilan (**67**, 250 mg, 1.26 mmol, 0.48 equiv.) bei –30 °C der Reaktionslösung hinzugegeben.

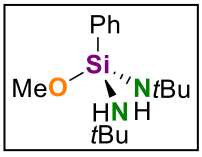
Für **1** (*n*-Heptan): Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 1 h, T_{soll} = 75 °C, T_{ist} = 70 °C, PowerMax) erwärmt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht.

Für **2** (Toluol): Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 300 W, t = 1 h, T_{soll} = 110 °C, T_{ist} = 105 °C, PowerMax) erwärmt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht.

Für **3** (MTBE): Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 100 W, t = 1 h, T_{soll} = 65 °C, T_{ist} = 65 °C, PowerMax) erwärmt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik und NMR-Spektroskopie hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht.

Das Diaminosilan **135** (55%) konnte dabei neben dem Einfachsubstitutionsprodukt **136** (45%) nachgewiesen werden. Das Verhältnis wurde NMR-spektroskopisch mithilfe des ^{1}H-NMR-Spektrums quantifiziert.

Produkt, Diaminosilan 135

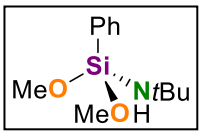


GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 8.83 min); *m/z* (%): 280 (1) [(M)$^{+\cdot}$], 265 (100) [(M–CH_3)$^+$], 249 (2) [(M–OCH_3)$^+$], 208 (29) [(M–$C_4H_{10}N$)$^+$], 192 (64) [($C_{10}H_{14}NOSi$)$^+$].

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.16 [s, 18H; 2x NC(CH_3)], 3.54 (s, 3H; SiOCH_3), 7.20-7.29 (m, 3H; CH_{meta} & CH_{para}), 7.83-7.89 (m, 2H; CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –41.3 (*Si*) ppm.

Nebenprodukt, Monoaminosilan 136

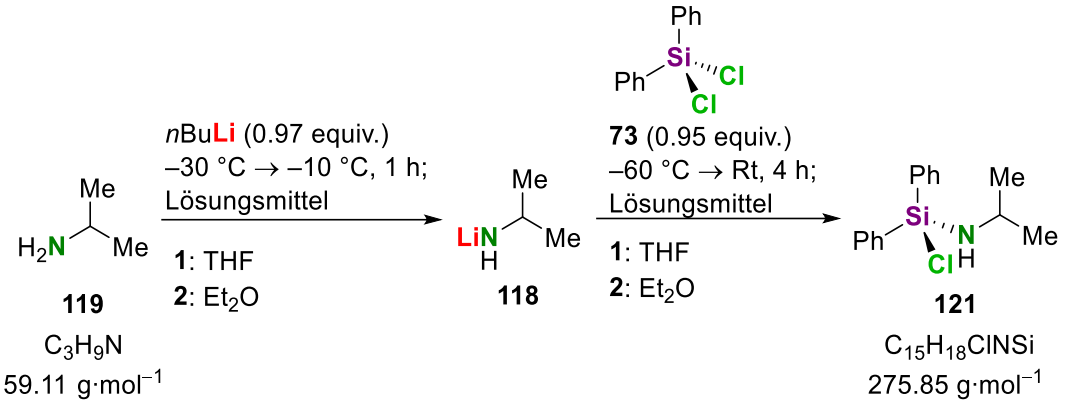


GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 7.70 min); *m/z* (%): 239 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 224 (100) [$(M–CH_3)^+$], 192 (12) [$(C_{10}H_{14}NOSi)^+$], 167 (56) [$(M–C_4H_{10}N)^+$], 105 (4) [$(C_6H_5Si)^+$].

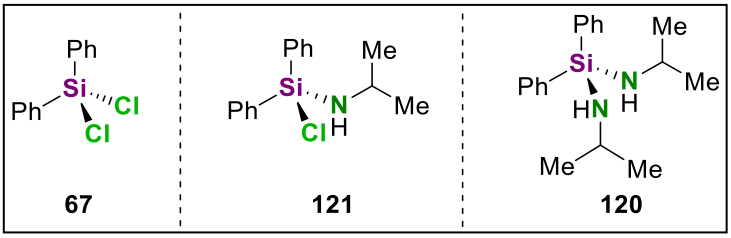
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.14 [s, 9H; NC(CH_3)], 3.48 (s, 6H; 2x SiOCH_3), 7.20-7.29 (m, 3H; CH_{meta} & CH_{para}), 7.83-7.89 (m, 2H; CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –44.5 (*Si*) ppm.

6.2.1.15 Versuchte Synthese des Aminochlorsilans 121 ausgehend von Diphenyldichlorsilan (73)

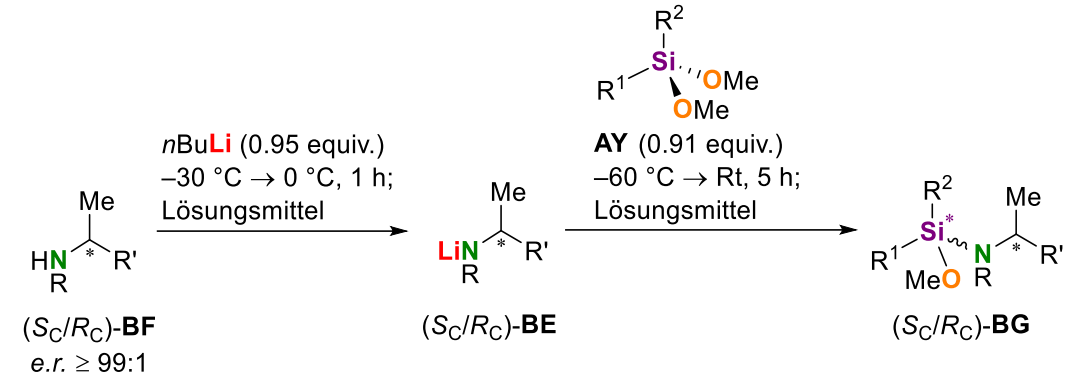


iso-Propylamin (**119**, 48.0 mg, 0.81 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 4 mL des jeweiligen Lösungsmittels (**1**: THF; **2**: Diethylether) gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.32 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.80 mmol, 0.97 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das Dichlorsilan (**73**, 196 mg, 0.77 mmol, 0.95 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 12 h bei Rt gerührt. Unter vermindertem Druck wurden alle flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Dabei konnte das gewünschte Einfachsubstitutionsprodukt, das Aminochlorsilan **121**, nicht selektiv erhalten werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte nicht. Es wurde eine Mischung verschiedener Verbindungen beobachtet (Diskussion, s. Kapitel 4.1).



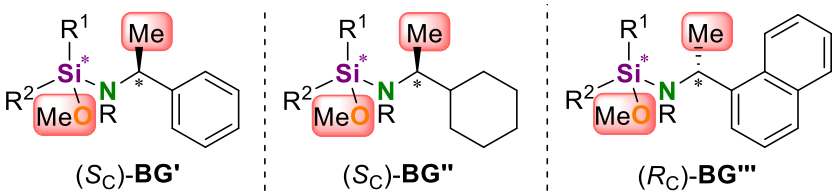
6.2.2 Asymmetrische Induktionen an Dialkoxysilanen mittels chiraler Lithiumamide

6.2.2.1 Allgemeine Reaktionsvorschrift der asymmetrischen Reagenzinduktionen an Dimethoxysilanen



R = org. Rest, H
R', R^1, R^2 = org. Rest

In Analogie zur Synthese des chiralen Aminomethoxysilans (S_C)-**143** wurde zunächst das entsprechende chirale Amin (S_C/R_C)-**BF** im jeweiligen Lösungsmittel (0.5 molare Lösung) gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 0.95 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das entsprechende prochirale Dimethoxysilan **AY** (0.91 equiv.) bei –60 °C hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 5 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 12 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurden der Reaktionsfortschritt sowie die Selektivität der Produktbildung mithilfe von GC/EI-MS-Analytik verfolgt und überprüft. Unter vermindertem Druck wurden alle flüchtigen Substanzen entfernt (0.1 mbar). Das Diastereomerenverhältnis *d.r.* des Rohprodukts wurde mittels ^{1}H- und ^{29}Si-Spektren quantifiziert und miteinander verglichen. Hierbei wurde im ^{1}H-NMR-Spektrum stets die CH_3-Funktionalität des Aminsubstituenten, welche als Dublett aufspaltet, sowie die OMe-Funktionalität der Methoxygruppe (Singulett) für die Analyse genutzt. Sofern keine der beiden Gruppen eine diastereomere Aufspaltung zuließ, wurde eine andere funktionelle Gruppe ausgewählt und im Folgenden angegeben.



Die absolute Konfiguration am Siliciumzentrum wurde für keines der beiden entstehenden Diastereomere aufgeklärt. Eine Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte für die folgenden Reaktionen nicht, um die Diastereomerenverhältnisse nicht zu beeinflussen (Diskussion, s. Kapitel 4.1).

6.2.2.2 Asymmetrische Synthesen von (S_C)-232 und (S_C)-233

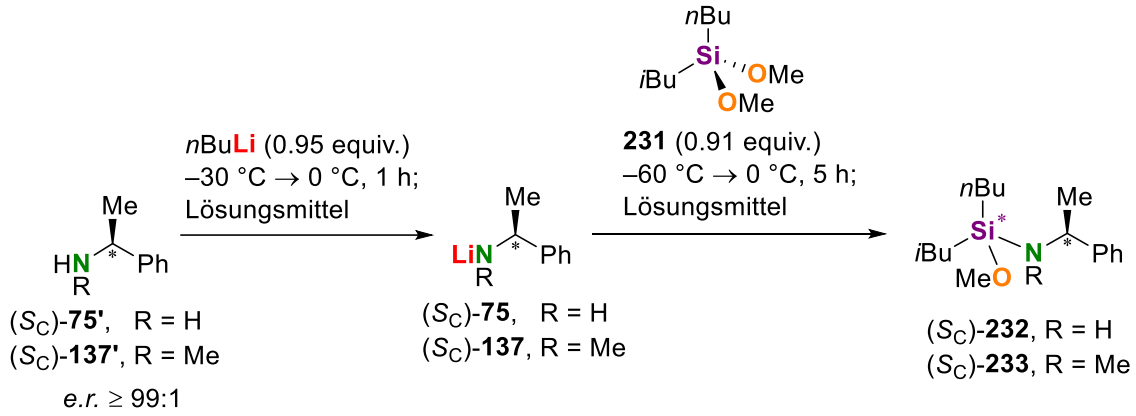


Tabelle 6.2.1 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R	Lösungsmittel	*d.r.*
1		H	Et_2O	**52:48**
2	**(S_C)-75**	H	*n*-Pentan	**51:49**
3		H	THF	**50:50**
4		Me	Et_2O	**52:48**
5	**(S_C)-137**	Me	*n*-Pentan	**51:49**
6		Me	THF	**52:48**

Einträge 1-3, (S_C)-232

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 10.00 min); *m/z* (%): 293 (7) [$(M)^{+\cdot}$], 278 (100) [$(M–CH_3)^+$], 262 (1) [$(M–OCH_3)^+$], 236 (44) [$(M-C_4H_9)^+$], 180 (21) [$(C_9H_{13}NOSi)^+$], 173 (2) [$(C_9H_{21}OSi)^+$], 120 (4) [$(C_8H_{10}N)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 3.28 (s, 3H; SiOCH_3, D_{min}), 3.30 (s, 3H; SiOCH_3, D_{min}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –5.3 (*Si*, D_{maj}), –5.3 (*Si*, D_{min}) ppm.

Einträge 4-6, (S_C)-233

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 10.51 min); *m/z* (%): 307 (6) [$(M)^{+\cdot}$], 292 (100) [$(M–CH_3)^+$], 276 (1) [$(M–OCH_3)^+$], 250 (29) [$(M\text{-}C_4H_9)^+$], 173 (6) [$(C_9H_{21}OSi)^+$], 119 (3) [$(C_8H_8N)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 2.12 (s, 3H; NC*H*$_3$, D_{maj}), 2.13 (s, 3H; NC*H*$_3$, D_{min}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –5.3 (*Si*, D_{maj}), –5.3 (*Si*, D_{min}) ppm.

6.2.2.3 Asymmetrische Synthesen von (S_C)-235 und (S_C)-236

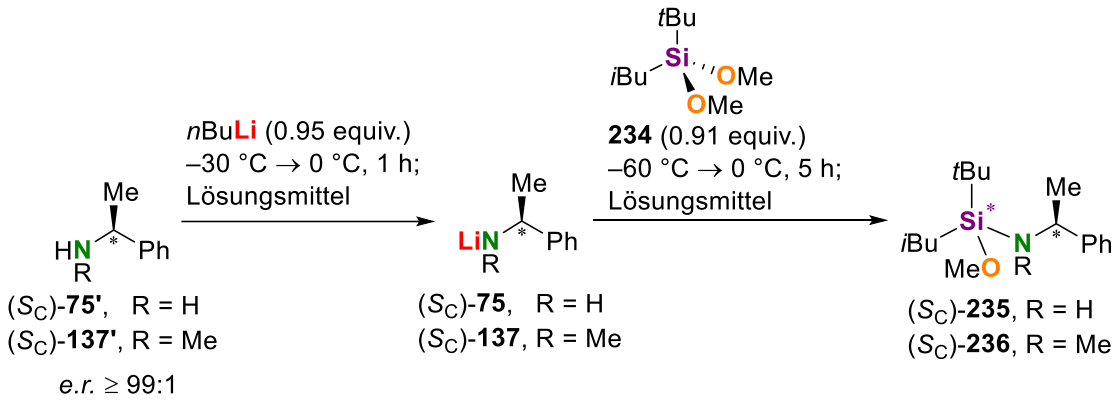


Tabelle 6.2.2 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R	Lösungsmittel	*d.r.*
1		H	Et_2O	**75:25**
2	**(S_C)-75**	H	*n*-Pentan	**60:40**
3		H	THF	**58:42**
4		Me	Et_2O	**/**[i]
5	**(S_C)-137**	Me	*n*-Pentan	**/**[10]
6		Me	THF	**/**[10]

[i] Einträge **4-6** zeigen keine Produktbildung des gewünschten chiralen Aminomethoxysilans. Die entsprechenden NMR-Spektren und GC-MS-Spektren zeigen lediglich einen Verbleib der jeweiligen Edukte; somit fand kein Umsatz statt.

Einträge 1-3, (S_C)-235

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 9.60 min); *m/z* (%) 293 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 278 (2) [$(M–CH_3)^+$], 236 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 180 (53) [$(C_9H_{13}NOSi)^+$], 120 (2) [$(C_8H_{10}N)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 3.32 (s, 3H; SiOCH_3, D_{maj}), 3.34 (s, 3H; SiOCH_3, D_{min}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –6.6 (*Si*, D_{maj}), –6.5 (*Si*, D_{min}) ppm.

6.2.2.4 Asymmetrische Synthesen von (S_C)-215 und (S_C)-237

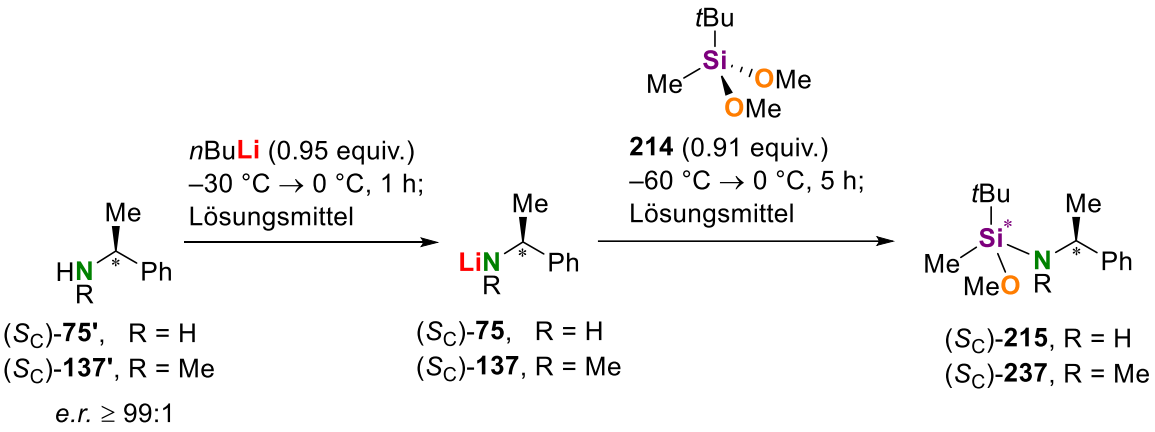


Tabelle 6.2.3 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R	Lösungsmittel	*d.r.*
1	**(S_C)-75**	H	Et_2O	**62:38**
2		H	*n*-Pentan	**65:35**
3	**(S_C)-137**	Me	Et_2O	**62:38**
4		Me	*n*-Pentan	**50:50**

Einträge 1 und 2, (S_C)-215

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 8.47 min); *m/z* (%): 236 (18) [$(M–CH_3)^+$], 194 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 179 (7) [$(M–C_5H_{12})^+$], 162 (7) [$(C_9H_{14}NSi)^+$], 120 (3) [$(C_9H_{14}NSi)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 1.26 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3H; CHCH_3, D_{maj}), 1.29 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3H; CHCH_3, D_{min}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –3.0 (*Si*, D_{maj}), –2.9 (*Si*, D_{min}) ppm.

Einträge 3 und 4[i], (*S*$_C$)-237

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 9.12 min); *m/z* (%): 265 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 250 (21) [$(M–CH_3)^+$], 208 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 173 (2) [$(C_9H_{21}OSi)^+$], 119 (3) [$(C_8H_8N)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 2.12 (s, 3H; NCH_3, D_{maj}), 2.13 (s, 3H; NCH_3, D_{min}) ppm.

6.2.2.5 Asymmetrische Synthesen von (*S*$_C$)-238 und (*R*$_C$)-239

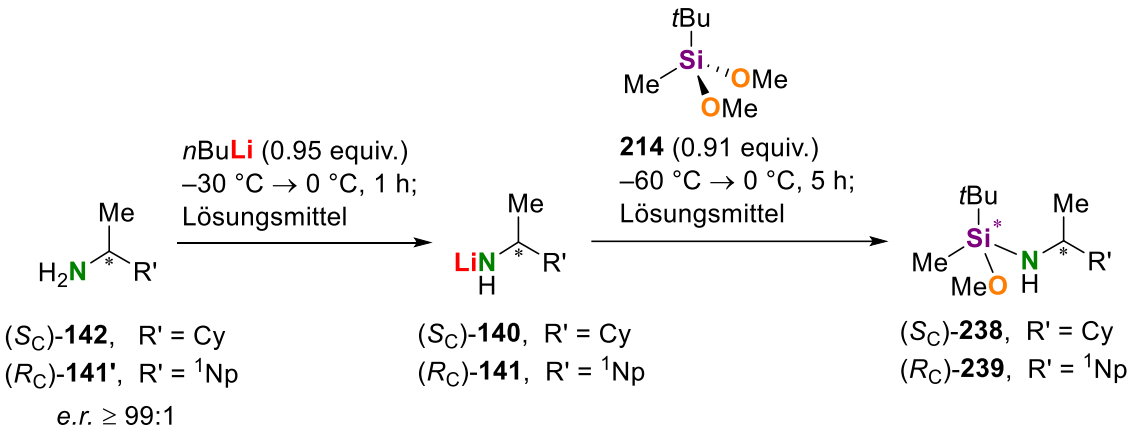


Tabelle 6.2.4 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R‘ sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R‘	Lösungsmittel	*d.r.*
1	**(*S*$_C$)-140**	Cy	Et_2O	**70:30**
2		Cy	*n*-Pentan	**70:30**
3	**(*R*$_C$)-141**	^{1}Np	Et_2O	**70:30**
4		^{1}Np	*n*-Pentan	**78:22**

Einträge 1 und 2, (*S*$_C$)-238

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 8.58 min); *m/z* (%): 256 (1) [$(M–H)^+$], 242 (5) [$(M–CH_3)^+$], 200 (29) [$(M–C_4H_9)^+$], 174 (100) [$(C_8H_{20}NOSi)^+$], 131 (4) [$(C_6H_{15}OSi)^+$].

[i] Im ^{29}Si-NMR-Spektrum ist keine Aufspaltung der beiden synthetisierten Diastereomere erfolgt.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 3.28 (s, 3H; CHC*H*$_3$, D_{maj}), 3.31 (s, 3H; CHC*H*$_3$, D_{min}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –2.9 (*Si*, D_{maj}), –2.8 (*Si*, D_{min}) ppm.

Einträge 3 und 4, (R_C)-239

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.82 min); *m/z* (%): 301 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 286 (30) [$(M–CH_3)^+$], 244 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 228 (12) [$(C_{13}H_{14}NOSi)^+$], 127 (15) [$(C_{10}H_7)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 3.42 (s, 3H; SiOC*H*$_3$, D_{maj}), 3.43 (s, 3H; SiOC*H*$_3$, D_{min}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –3.7 (*Si*, D_{maj}), –3.6 (*Si*, D_{min}) ppm.

6.2.2.6 Asymmetrische Synthesen von (S_C)-241 und (S_C)-242

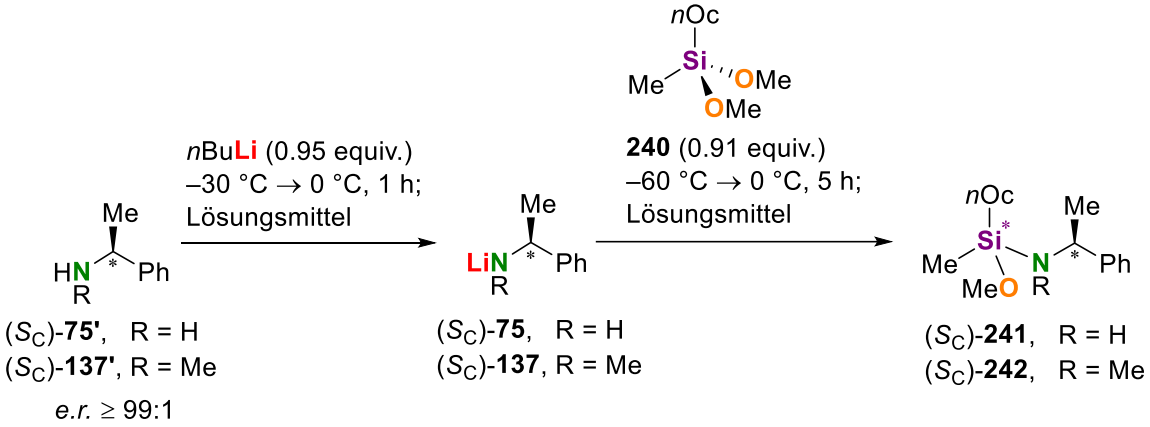


Tabelle 6.2.5 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R	Lösungsmittel	*d.r.*
1	**(S_C)-75**	H	Et_2O	**52:48**
2		H	*n*-Pentan	**53:47**
3	**(S_C)-137**	Me	Et_2O	**60:40**
4		Me	*n*-Pentan	**40:60**

Einträge 1 und 2, (S_C)-241

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 11.01 min); *m/z* (%): 307 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 292 (100) [$(M–CH_3)^+$], 194 (10) [$(M–C_8H_{17})^+$], 187 (3) [$(C_{10}H_{23}OSi)^+$], 120 (4) [$(C_8H_{10}N)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 3.30 (s, 3H; SiOCH_3, D_{min}), 3.30 (s, 3H; SiOCH_3, D_{maj}) ppm.

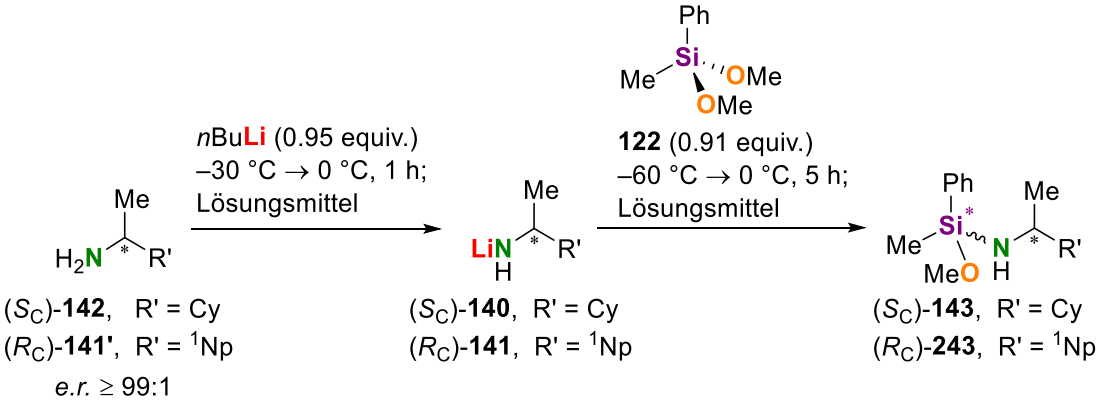
{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –3.8 (*Si*, D_{min}), –3.8 (*Si*, D_{maj}) ppm.

Einträge 3 und 4, (S_C)-242

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 11.53 min); *m/z* (%): 321 (4) [$(M)^{+\cdot}$], 306 (100) [$(M–CH_3)^+$], 208 (7) [$(M–C_8H_{17})^+$], 187 (7) [$(C_{10}H_{23}OSi)^+$], 134 (2) [$(C_9H_{12}N)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 2.25 (s, 3H; NCH_3, D_{min}), 2.25 (s, 3H; NCH_3, D_{maj}), 3.36 (s, 3H; SiOCH_3, D_{min}), 3.36 (s, 3H; SiOCH_3, D_{maj}) ppm.

6.2.2.7 Asymmetrische Synthesen von (S_C)-143 und (R_C)-243



(S_C)-**142**, R' = Cy
(R_C)-**141'**, R' = ^{1}Np
e.r. ≥ 99:1

(S_C)-**140**, R' = Cy
(R_C)-**141**, R' = ^{1}Np

(S_C)-**143**, R' = Cy
(R_C)-**243**, R' = ^{1}Np

Tabelle 6.2.6 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R‘ sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R‘	Lösungsmittel	*d.r.*
1	**(S_C)-140**	Cy	Et_2O	**70:30**
2		Cy	*n*-Pentan	**75:25**
3	**(R_C)-141**	^{1}Np	Et_2O	**63:37**
4		^{1}Np	*n*-Pentan	**67:33**

Einträge 1 und 2, (S_C)-143

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 5.46 min); *m/z* (%): 276 (1) [(M–H)$^+$], 262 (4) [(M–CH_3)$^+$], 194 (100) [(M–C_6H_{11})$^+$], 151 (41) [($C_8H_{11}OSi$)$^+$], 121 (19) [(C_6H_5OSi)$^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.98 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3H; CHC*H*$_3$, D_{maj}), 1.00 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3H; CHC*H*$_3$, D_{min}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –15.5 (*Si*, D_{maj}), –15.4 (*Si*, D_{min}) ppm.

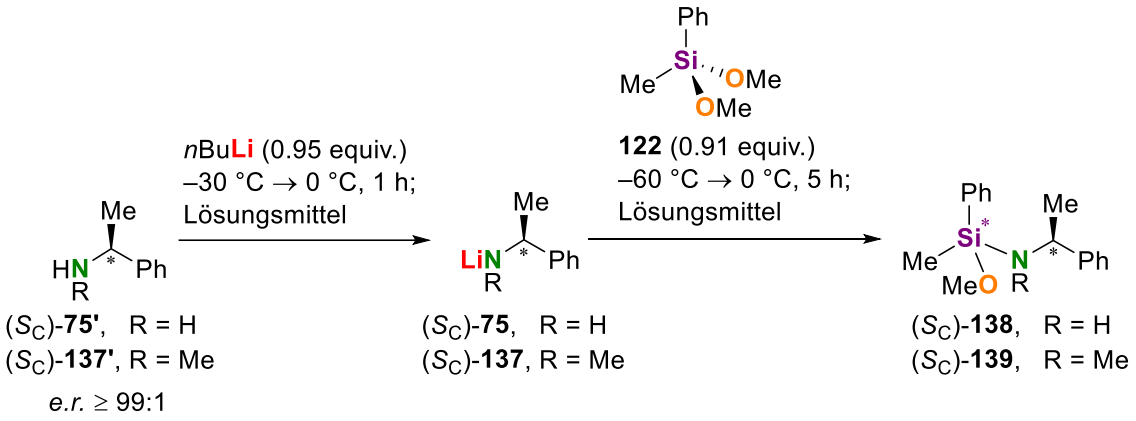
Einträge 3 und 4, (R_C)-243

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.82 min); *m/z* (%): 306 (100) [(M–CH_3)$^+$], 194 (4) [(M–$C_{10}H_7$)$^+$], 170 (16) [($C_{12}H_{12}N$)$^+$], 151 (73) [($C_8H_{11}OSi$)$^+$], 121 (60) [(C_6H_5OSi)$^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 3.28 (s, 3H; SiOC*H*$_3$, D_{maj}), 3.31 (s, 3H; SiOC*H*$_3$, D_{maj}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –2.9 (*Si*, D_{maj}), –2.8 (*Si*, D_{min}) ppm.

6.2.2.8 Asymmetrische Synthesen von (S_C)-138 und (S_C)-139



(S_C)-**75'**, R = H
(S_C)-**137'**, R = Me
e.r. ≥ 99:1

(S_C)-**75**, R = H
(S_C)-**137**, R = Me

(S_C)-**138**, R = H
(S_C)-**139**, R = Me

Tabelle 6.2.7 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R	Lösungsmittel	*d.r.*
1	**(*S*$_C$)-75**	H	Et_2O	**60:40**
2		H	*n*-Pentan	**63:37**
3		Me	Et_2O	**52:48**
4		Me	*n*-Pentan	**75:25**
5		Me	THF	**56:44**
6	**(*S*$_C$)-137**	Me	*n*-Hexan	**76:24**
7		Me	*n*-Heptan	**76:24**
8		Me	Toluol	**63:37**
9		Me	MTBE	**43:57**

Einträge 1 und 2, (*S*$_C$)-138

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.53 min); *m/z* (%): 270 (2) [$(M–H)^+$], 256 (100) [$(M–CH_3)^+$], 151 (72) [$(C_8H_{11}OSi)^+$], 121 (42) [$(C_6H_5OSi)^+$], 120 (3) [$(C_8H_{10}N)^+$].

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.33 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H; CHC*H*$_3$, D_{maj}), 1.39 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H; CHC*H*$_3$, D_{min}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –12.0 (*Si*, D_{maj}), –11.8 (*Si*, D_{min}) ppm.

Einträge 3-9, (*S*$_C$)-139

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.74 min); *m/z* (%): 285 (5) [$(M–H)^+$], 270 (100) [$(M–CH_3–H)^+$], 151 (83) [$(C_8H_{11}OSi)^+$], 134 (2) [$(C_9H_{12}N)^+$], 121 (38) [$(C_6H_5OSi)^+$].

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.34 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H; CHC*H*$_3$, D_{maj}), 1.39 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H; CHC*H*$_3$, D_{min}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –12.1 (*Si*, D_{maj}), –11.9 (*Si*, D_{min}) ppm.

6.2.2.9 Asymmetrische Synthesen von (S_C)-245 und (S_C)-246

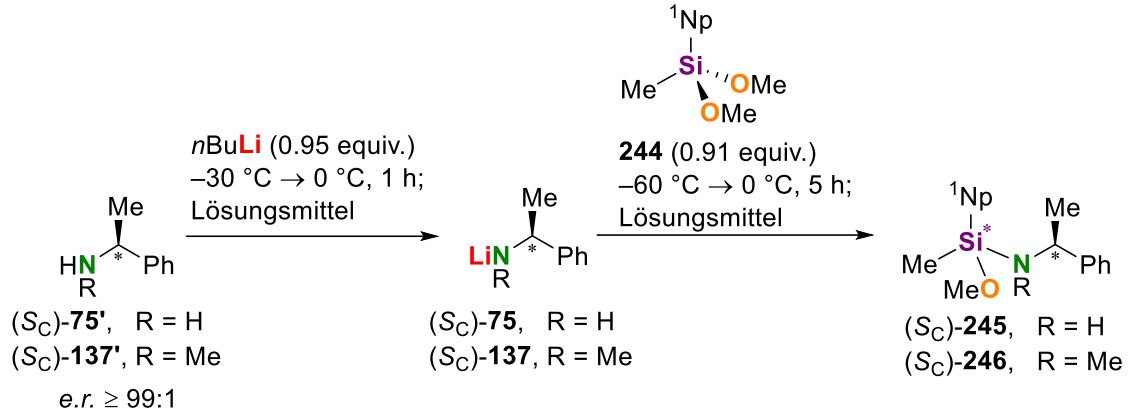


Tabelle 6.2.8 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R	Lösungsmittel	*d.r.*
1	**(S_C)-75**	H	Et_2O	**50:50**
2		H	*n*-Pentan	**55:45**
3	**(S_C)-137**	Me	Et_2O	**70:30**
4		Me	*n*-Pentan	**48:52**

Einträge 1 und 2, (S_C)-245

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.90 min); *m/z* (%): 321 (13) [$(M)^{+\cdot}$], 306 (100) [$(M–CH_3)^+$], 215 (100) [$(C_{12}H_{13}NOSi)^+$], 201 (43) [$(C_{12}H_{13}OSi)^+$], 171 (20) [$(C_{10}H_7OSi)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 3.34 (s, SiOCH_3, D_{min}), 1.39 (s, SiOCH_3, D_{maj}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (120 MHz, C_6D_6): δ = –14.7 (*Si*, D_{min}), –14.4 (*Si*, D_{maj}) ppm.

Einträge 3 und 4, (S_C)-246

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 7.17 min); *m/z* (%): 335 (9) [$(M)^{+\cdot}$], 320 (90) [$(M–CH_3)^+$], 230 (100) [$(C_{13}H_{16}NOSi)^+$], 201 (100) [$(C_{12}H_{13}OSi)^+$], 171 (58) [$(C_{10}H_7OSi)^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 1.31 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H; CHCH_3, D_{min}), 1.42 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H; CHCH_3, D_{maj}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (120 MHz, C_6D_6): δ = –11.5 (*Si*, D_{min}), –11.0 (*Si*, D_{maj}) ppm.

6.2.2.10 Asymmetrische Synthesen von (S_C)-247 und (R_C)-248

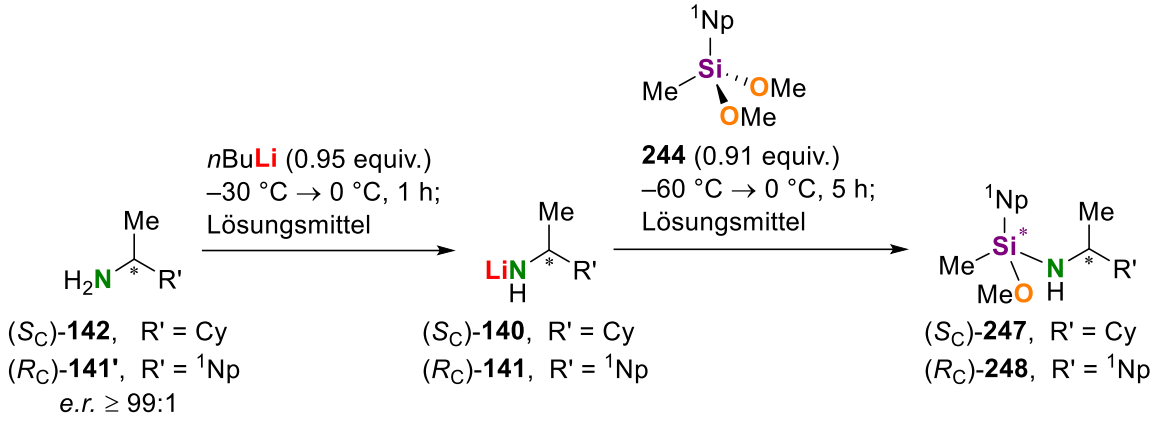


Tabelle 6.2.9 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R‘	Lösungsmittel	*d.r.*[i]
1	**(S_C)-140**	Cy	Et_2O	**55:45**
2		Cy	*n*-Pentan	**55:45**
3	**(R_C)-141**	^{1}Np	Et_2O	**/**
4		^{1}Np	*n*-Pentan	**/**

Einträge 1 und 2, (S_C)-247

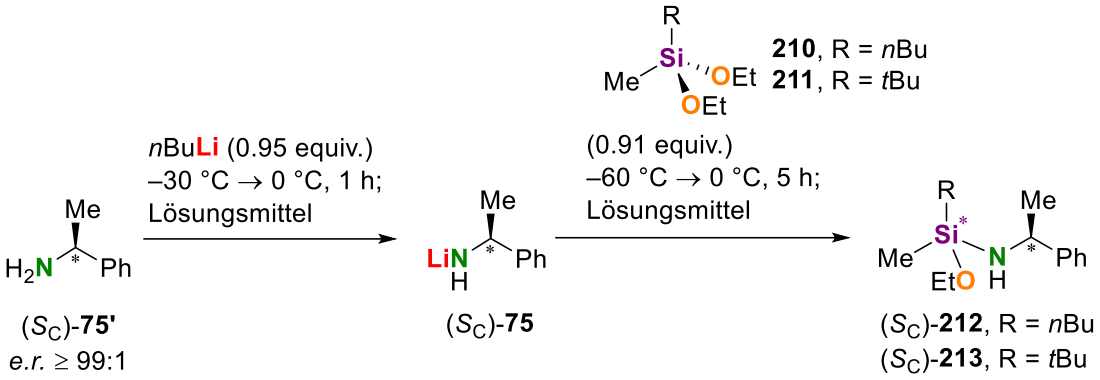
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 11.0 min); *m/z* (%): 244 (100) [$(C_{14}H_{18}NOSi)^+$], 201 (63) [$(C_{12}H_{13}OSi)^+$], 171 (20) [$(C_{10}H_7OSi)^+$], 155 (6) [$(C_{10}H_7Si)^+$], 83 (7) [$(C_6H_{11})^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.97 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3H; CHCH_3, D_{min}), 1.01 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3H; CHCH_3, D_{maj}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (120 MHz, C_6D_6): δ = –14.8 (*Si*, D_{maj}), –14.7 (*Si*, D_{min}) ppm.

[i] Einträge **4** und **5** zeigen keine Produktbildung des gewünschten chiralen Aminomethoxysilans. Die entsprechenden NMR-Spektren zeigen lediglich einen Verbleib der jeweiligen Edukte; somit fand kein Umsatz statt.

6.2.2.11 Asymmetrische Synthesen mittels Diethoxysilanen 210 und 211



In Analogie zu den vorherigen asymmetrischen Synthesen chiraler Aminomethoxysilane wurde zunächst das entsprechende chirale Amin (S_C)-**75'** im jeweiligen Lösungsmittel (0.5 molare Lösung) gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 0.95 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das entsprechende prochirale Diethoxysilan (0.91 equiv.) bei –60 °C hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 5 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 12 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurden der Reaktionsfortschritt sowie die Selektivität der Produktbildung mithilfe von GC/EI-MS-Analytik verfolgt und überprüft. Unter vermindertem Druck wurden alle flüchtigen Substanzen entfernt (0.1 mbar).

Tabelle 6.2.10 Übersicht der mittels ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysierten Diastereomerenverhältnisse *d.r.* der asymmetrischen Synthese in Abhängigkeit des Rests R sowie des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lithiumamid	R	Lösungsmittel	*d.r.*
1	**(*S*C)-75**	*n*Bu	Et_2O	**55:45**
2		*n*Bu	*n*-Pentan	**55:45**
3	**(*S*C)-75**	*t*Bu	Et_2O	**61:39**
4		*t*Bu	*n*-Pentan	**78:22**

Einträge 1 und 2, (S_C)-212

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 8.85 min); *m/z* (%): 264 (1) [(M–H)$^+$], 250 (100) [(M–CH_3)$^+$], 208 (12) [(M–C_4H_9)$^+$], 145 (20) [($C_7H_{17}OSi$)$^+$], 120 (5) [($C_8H_{10}N$)$^+$].

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.04 (s, SiC*H*$_3$, D_{min}), 0.11 (s, SiC*H*$_3$, D_{maj}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –5.7 (*Si*, D_{min}), –5.6 (*Si*, D_{maj}) ppm.

Einträge 3 und 4, (S_C)-213

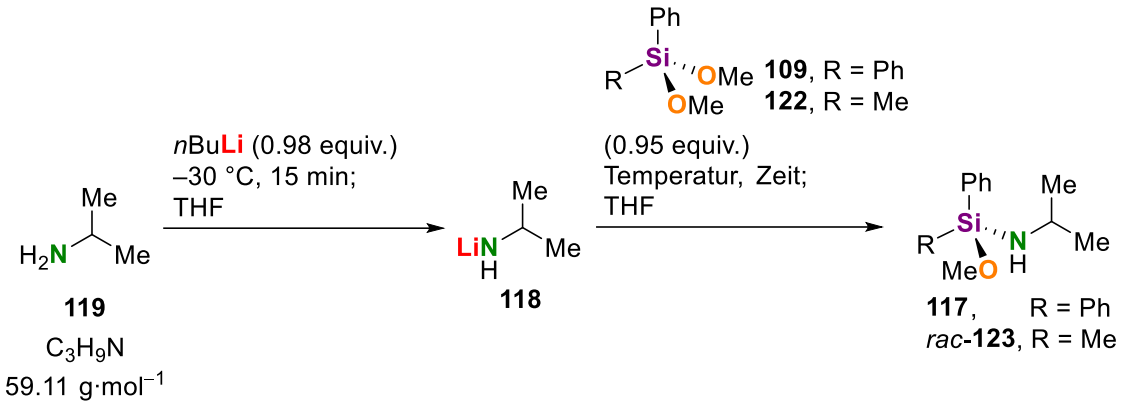
GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 8.37 min); *m/z* (%): 264 (1) [(M–H)$^+$], 250 (11) [(M–CH_3)$^+$], 208 (100) [(M–C_4H_9)$^+$], 145 (3) [($C_7H_{17}OSi$)$^+$], 120 (2) [($C_8H_{10}N$)$^+$].

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = –0.04 (s, SiC*H*$_3$, D_{maj}), –0.01 (s, SiC*H*$_3$, D_{min}), 1.02 [s, SiC(C*H*$_3$)$_3$, D_{maj}], 1.02 [s, SiC(C*H*$_3$)$_3$, D_{min}] ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –4.9 (*Si*, D_{maj}), –4.7 (*Si*, D_{min}) ppm.

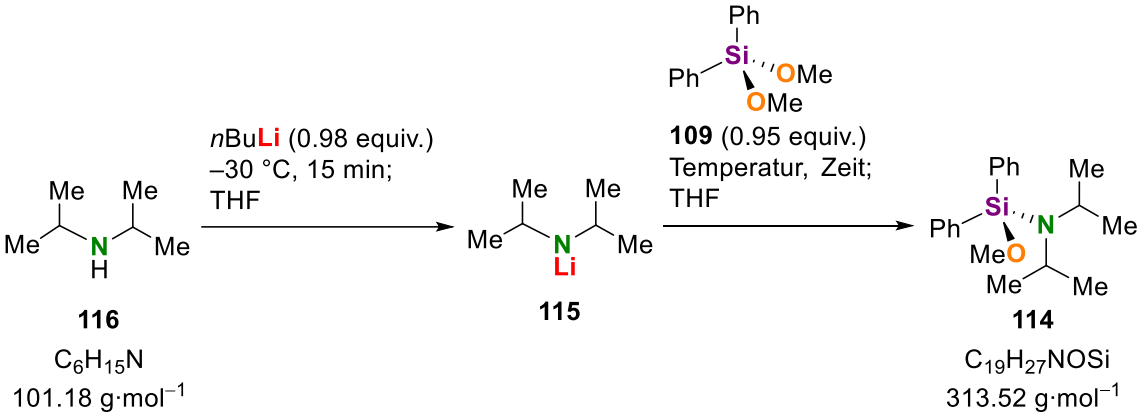
6.2.3 *in situ* FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Lithiumamidsubstitution an Dimethoxysilanen

6.2.3.1 Allgemeine Reaktionsvorschrift der nucleophilen Substitution mittels Lithium-*iso*-propylamid an den Dimethoxysilanen 109 und 122 in THF



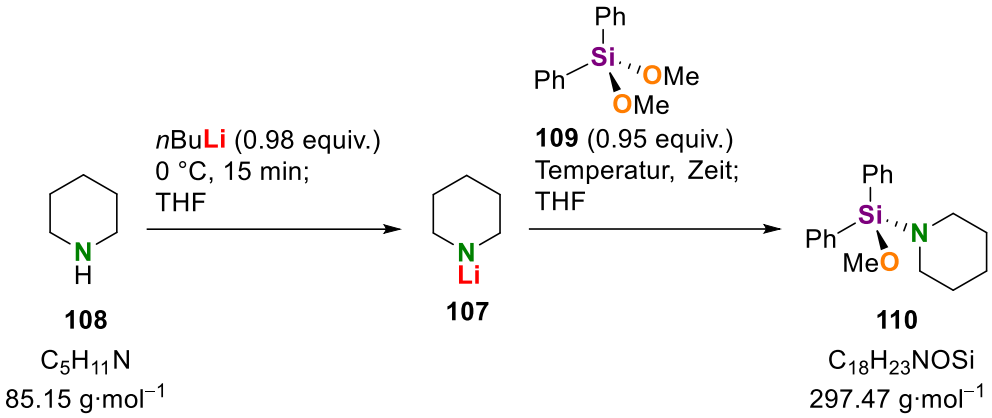
In einem doppelwandigen ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde das entsprechende Volumen an THF gegeben und mithilfe eines Kryostaten auf –30 °C gekühlt. Anschließend wurde die IR-Sonde im Reaktionsgefäß befestigt, sodass der Detektor vollständig im Lösungsmittel eingetaucht war und gleichzeitig den Magnetfisch am Boden des Gefäßes nicht berührte. Der Magnetrührer war auf eine konstante Rührgeschwindigkeit von 500 rpm eingestellt. Die Messung des *in situ* FTIR-Spektrometers wurde gestartet, das Signal des Lösungsmittels wurde einer Nullpunktkorrektur unterzogen. *iso*-Propylamin (**119**, 1.00 equiv.) wurde in der entsprechenden Konzentration in THF gelöst. Im Anschluss wurde *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 0.98 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde für ca. 15 min bei –30 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf die entsprechende Temperatur für die Silanzugabe temperiert und das Dimethoxysilan (0.95 equiv.) hinzugegeben. Der Reaktionsfortschritt wurde in Echtzeit über die kontinuierliche Messung der IR-Banden beobachtet. Zusätzlich wurden der Umsatz sowie die Selektivität der Reaktion mithilfe von GC/EI-MS-Analytik analysiert, welche jeweils im Ergebnisteil weiter diskutiert werden. Die Messung der IR-Banden erfolgte für eine weitere Stunde nach vollständigem Umsatz der Reaktion und wurde anschließend beendet. In einigen Fällen wurde, sofern in der Diskussion angeführt, ein NMR-Spektrum des Rohprodukts vermessen, nachdem alle flüchtigen Substanzen im Hochvakuum (0.1 mbar) entfernt wurden. Die charakteristischen Daten von Verbindungen **117** und *rac*-**123** wurden bereits in Kapitel 6.2.1 dargestellt.[234]

6.2.3.2 Allgemeine Reaktionsvorschrift der nucleophilen Substitution mittels Lithium-di-*iso*-propylamid am Dimethoxysilan 109 in THF



In einem doppelwandigen ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde das entsprechende Volumen an THF gegeben und mithilfe eines Kryostaten auf –30 °C gekühlt. Anschließend wurde die IR-Sonde am Reaktionsgefäß befestigt, sodass der Detektor vollständig im Lösungsmittel eingetaucht war und gleichzeitig den Magnetfisch am Boden des Gefäßes nicht berührte. Der Magnetrührer war auf eine konstante Rührgeschwindigkeit von 500 rpm eingestellt. Die Messung des *in situ* FTIR-Spektrometers wurde gestartet, das Signal des Lösungsmittels wurde einer Nullpunktkorrektur unterzogen. Di-*iso*-Propylamin (**116**, 1.00 equiv.) wurde in der entsprechenden Konzentration in THF gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 0.98 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde für ca. 15 min bei –30 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf die entsprechende Temperatur für die Silanzugabe temperiert und das Dimethoxysilan (**109**, 0.95 equiv.) hinzugegeben. Der Reaktionsfortschritt wurde in Echtzeit über die kontinuierliche Messung der IR-Banden beobachtet. Zusätzlich wurden der Umsatz sowie die Selektivität der Reaktion mithilfe von GC/EI-MS-Analytik analysiert. Die Messung der IR-Banden erfolgte für eine weitere Stunde nach vollständigem Umsatz der Reaktion und wurde anschließend beendet. In einigen Fällen wurde, sofern in der Diskussion angeführt, ein NMR-Spektrum des Rohprodukts vermessen, nachdem alle flüchtigen Substanzen im Hochvakuum (0.1 mbar) entfernt wurden.

6.2.3.3 Allgemeine Reaktionsvorschrift der nucleophilen Substitution mittels Lithiumpiperidid am Dimethoxysilan 109 in THF



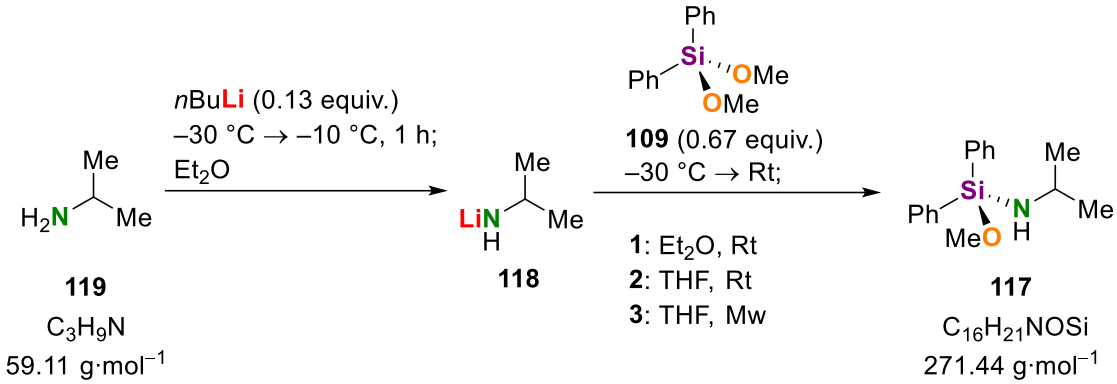
108
$C_5H_{11}N$
85.15 g·mol^{-1}

107

110
$C_{18}H_{23}NOSi$
297.47 g·mol^{-1}

In einem doppelwandigen ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde das entsprechende Volumen an THF gegeben und mithilfe eines Kryostaten auf –30 °C gekühlt. Anschließend wurde die IR-Sonde am Reaktionsgefäß befestigt, sodass der Detektor vollständig im Lösungsmittel eingetaucht war und gleichzeitig den Magnetfisch am Boden des Gefäßes nicht berührt hat. Der Magnetrührer war auf eine konstante Rührgeschwindigkeit von 500 rpm eingestellt. Die Messung des *in situ* FTIR-Spektrometers wurde gestartet, das Signal des Lösungsmittels wurde einer Nullpunktskorrektur unterzogen. Piperidin (**108**, 1.00 equiv.) wurde in der entsprechenden Konzentration in THF gelöst. Im Anschluss wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 0.98 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde für ca. 15 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf die entsprechende Temperatur für die Silanzugabe temperiert und das Dimethoxysilan (**109**, 0.95 equiv.) hinzugegeben. Der Reaktionsfortschritt wurde in Echtzeit über die kontinuierliche Messung der IR-Banden beobachtet. Zusätzlich wurden der Umsatz sowie die Selektivität der Reaktion mithilfe von GC/EI-MS-Analytik analysiert. Die Messung der IR-Banden erfolgte für eine weitere Stunde nach vollständigem Umsatz der Reaktion und wurde anschließend beendet. In einigen Fällen wurde, sofern in der Diskussion angeführt, ein NMR-Spektrum des Rohprodukts vermessen, nachdem alle flüchtigen Substanzen im Hochvakuum (0.1 mbar) entfernt wurden. Die charakteristischen Daten von Verbindung **110** wurde bereits in Kapitel 6.2.1 dargestellt.

6.2.4 Versuchte Lithiumamidsubstitution an Dimethoxydiphenylsilan (109) mit substöchiometrischen Mengen *n*-Butyllithium



iso-Propylamin (**119**, 100 mg, 16.9 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 5 mL des entsprechenden Lösungsmittels (Diethylether oder THF) gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.09 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.23 mmol, 0.13 equiv.) in katalytischen Mengen der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das Dimethoxysilan (**109**, 276 mg, 1.13 mmol, 0.67 equiv.) bei –30 °C der Reaktionslösung hinzugegeben.

Für **1** & **2**: Über einen Zeitraum von 3 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 10 h bei Rt gerührt.

Für **3**: Umgehend nach Zugabe des Dimethoxysilans **109** wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 90 W, t = 1 h, T_{soll} = 75 °C, T_{ist} = 72 °C, PowerMax) erhitzt.

Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung mittels GC/EI-MS-Analytik analysiert, um die Reaktion hinsichtlich Umsatz und Selektivität zu analysieren. Aufgrund unzureichender Produktbildung und eines sehr geringen Umsatzes wurde keine NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts vorgenommen.

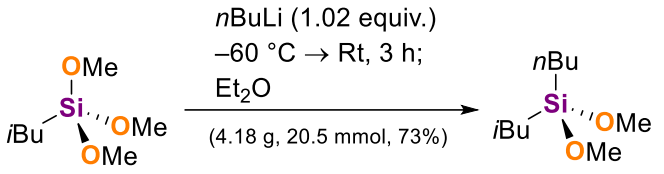
Tabelle 6.2.11 Beobachtungen der versuchten katalytischen Lithiumamidsubstitution in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur nach Silanzugabe und des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Temperatur nach Zugabe des Silans	Lösungsmittel	Beobachtung[i]
1	Rt	Diethylether	Geringe Produktbildung
2	Rt	THF	Geringe Produktbildung
3	Mw	THF	Keine Produktbildung

[i] Die Details der jeweiligen Beobachtungen sind im Ergebnis- und Diskussionsteil (Kapitel 4.2.3) zu finden.

6.2.5 Synthese von Methoxysilanen

6.2.5.1 Synthese von *iso*-Butyl-*n*-butyldimethoxysilan (231)



249
$C_7H_{18}O_3Si$
178.30 g·mol^{-1}

231
$C_{10}H_{24}O_2Si$
204.39 g·mol^{-1}

iso-Butyltrimethoxysilan (**249**, 5.00 g, 28.0 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 200 mL Diethylether gelöst. Danach wurde *n*-Butyllithium-Lösung (11.4 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 28.6 mmol, 1.02 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 3 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Dimethoxysilan (**231**, 4.18 g, 20.5 mmol, 73%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (60 °C, 0.1 mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.67-0.70 (m, 4H; 2x SiC*H*$_2$), 0.90 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 3H; CH_2CH_3), 1.04 [d, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 6H; $CH(CH_3)_2$], 1.33-1.39 (m, 2H; CH_2CH_3), 1.45-1.50 (m, 2H; $SiCH_2CH_2$), 1.94 [sept, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 1H; $CH(CH_3)_2$], 3.40 (s, 6H; 2x $SiOCH_3$) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 13.3 ($SiCH_2CH_2$), 14.4 (CH_3CH_2), 23.2 ($SiCH_2CH$), 24.6 [$(CH_3)_2CH$], 25.9 ($CH_2CH_2CH_2$), 26.6 [$(CH_3)_2CH_2$], 27.1 (CH_3CH_2), 50.4 ($SiOCH_3$) ppm.

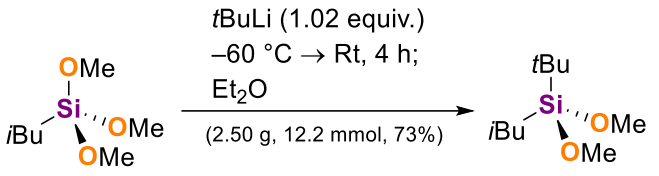
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –4.6 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 5.95 min); *m/z* (%): 204 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 173 (1) [$(M–OCH_3)^+$], 147 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 105 (6) [$(C_3H_9O_2Si)^+$], 91 (42) [$(C_2H_7O_2Si)^+$].

Elementaranalyse[i]	theor.:	C: 58.77%	H: 11.84%
	exp.:	C: 57.6%	H: 11.6%

[i] Die Substanz ist nicht gewichtsstabil, sodass keine erfolgreiche Messung erfolgen konnte.

6.2.5.2 Synthese von *iso*-Butyl-*tert*-butyldimethoxysilan (234)



249
$C_7H_{18}O_3Si$
178.30 g·mol^{-1}

234
$C_{10}H_{24}O_2Si$
204.39 g·mol^{-1}

iso-Butyltrimethoxysilan (**249**, 3.00 g, 16.8 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 125 mL Diethylether gelöst. Danach wurde *tert*-Butyllithium-Lösung (17.6 mL, 1.9 M in *n*-Pentan, 17.2 mmol, 1.02 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Dimethoxysilan (**234**, 2.50 g, 12.2 mmol, 73%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (70 °C, 0.1 mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.66 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H; Si–C*H*2), 1.05 [d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 6H; CH(C*H*$_3$)$_2$], 1.06 [s, 9H; C(C*H*$_3$)$_3$], 1.95-2.04 [m, 1H; C*H*(CH$_3$)$_2$], 3.44 (s, 6H; 2x OC*H*$_3$) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = 20.1 [SiC(CH$_3$)$_3$], 21.1 (SiCH$_2$), 24.8 [CH(CH$_3$)$_2$], 26.8 [CH(CH$_3$)$_2$], 27.0 [SiC(CH$_3$)$_3$], 51.3 (2x OCH$_3$) ppm.

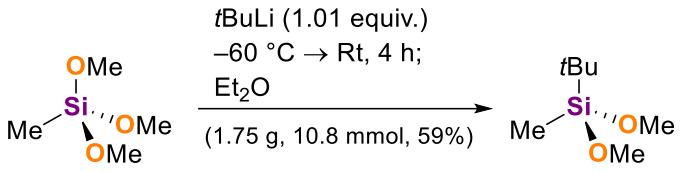
{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –8.3 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 5.95 min); *m/z* (%): 204 (2) [(M)$^{+\cdot}$], 173 (1) [(M–OCH$_3$)$^+$], 147 (100) [(M–C$_4$H$_9$)$^+$], 105 (37) [(C$_3$H$_9$O$_2$Si)$^+$], 91 (95) [(C$_2$H$_7$O$_2$Si)$^+$].

Elementaranalyse[i]			
	theor.:	C: 58.77%	H: 11.84%
	exp.:	C: 57.9%	H: 11.8%

[i] Die Substanz ist nicht gewichtsstabil, sodass keine erfolgreiche Messung erfolgen konnte.

6.2.5.3 Synthese von *tert*-Butyldimethoxymethylsilan (214)



250
$C_4H_{12}O_3Si$
136.22 g·mol^{-1}

214
$C_7H_{18}O_2Si$
162.30 g·mol^{-1}

Trimethoxymethylsilan (**250**, 2.50 g, 18.4 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 100 mL Diethylether gelöst. Danach wurde *tert*-Butyllithium-Lösung (10.0 mL, 1.7 M in *n*-Pentan, 18.9 mmol, 1.01 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 16 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Dimethoxysilan (**214**, 1.75 g, 10.8 mmol, 59%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (60 °C, 1.01 mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.04 (s, 3H; SiCH_3), 1.05 [s, 9H; C(CH_3)$_3$], 3.38 (s, 6H; 2x SiOCH_3) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = –8.6 (SiCH$_3$), 19.3 [SiC(CH$_3$)$_3$], 26.6 [SiC(CH$_3$)$_3$], 51.1 (SiOCH$_3$) ppm.

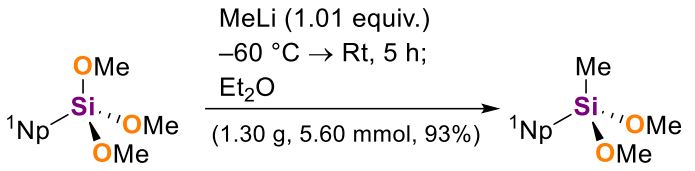
{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –4.2 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 3.62 min); *m/z* (%): 162 (3) [(M)$^{+\cdot}$], 147 (1) [(M–CH$_3$)$^+$], 105 (100) [(M–C$_4$H$_9$)$^+$], 75 (28) [(CH$_3$O$_2$Si)$^+$], 59 (9) [(CH$_3$OSi)$^+$].

Elementaranalyse[i]	theor.:	C: 51.80%	H: 11.18%
	exp.:	C: 51.1%	H: 11.3%

[i] Die Substanz ist nicht gewichtsstabil, sodass keine erfolgreiche Messung erfolgen konnte.

6.2.5.4 Synthese von Methyldimethoxy-1-naphthyl silan (244)



251
$C_{13}H_{16}O_3Si$
248.35 g·mol^{-1}

244
$C_{13}H_{16}O_2Si$
232.35 g·mol^{-1}

Trimethoxy-1-naphthylsilan (**251**, 1.50 g, 6.04 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 50 mL Diethylether gelöst. Danach wurde Methyllithium-Lösung (3.81 mL, 1.6 M in Diethylether, 6.10 mmol, 1.01 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 5 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 16 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Dimethoxysilan (**244**, 1.30 g, 5.60 mmol, 93%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (130 °C, 0.1 mbar) als farbloses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.43 (s, 3H; SiCH_3), 3.42 (s, 6H; 2x OCH_3), 7.28 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 1H; CH_{ar}), 7.33 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H; CH_{ar}), 7.38 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H; CH_{ar}), 7.66-7.67 (m, 1H; CH_{ar}), 7.71 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz,1H; CH_{ar}), 8.09 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H; CH_{ar}), 8.4 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.7 Hz, 1H; CH_{ar}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = –3.1 (SiCH_3), 50.6 (2x OCH_3), 125.8 (C_{ar}H), 126.2 (C_{ar}H), 127.0 (C_{ar}H), 128.8 (C_{ar}H), 129.6 (C_{ar}H), 131.6 (C_{ar}H), 133.1 (C_q), 134.3 (C_q), 135.9 (C_{ar}H), 138.0 (C_q) ppm.

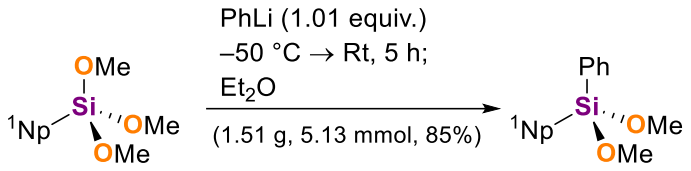
{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –14.0 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 4.90 min); *m/z* (%): 232 (45) [$(M)^{+\cdot}$], 217 (100) [$(M–CH_3)^+$], 187 (17) [$(C_{10}H_7O_2Si)^+$], 127 (28) [$(M–C_{10}H_7)^+$], 75 (13) [$(CH_3OSi)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 67.20%	H: 6.94%
exp.:	C: 67.4%	H: 6.9%

6.2.5.5 Synthese von Dimethoxy-1-naphthylphenylsilan (252)



251
$C_{13}H_{16}O_3Si$
232.35 g·mol^{-1}

252
$C_{18}H_{18}O_2Si$
294.43 g·mol^{-1}

Trimethoxy-1-naphthylsilan (**251**, 1.50 g, 6.04 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 50 mL Diethylether gelöst. Danach wurde Phenyllithium-Lösung (3.21 mL, 1.9 M in Dibutylether, 6.10 mmol, 1.01 equiv.) bei –50 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 5 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 16 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Dimethoxysilan (**252**, 1.51 g, 5.13 mmol, 85%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (180 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten. Die charakterisierten Daten des Produkts **252** stimmen hierbei mit der Literatur überein,[322] KICKELBICK *et al.* konnten die Festkörperstruktur des Dimethoxysilans **252** zudem erfolgreich aufklären.[297]

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 3.47 (s, 6H; 2x OCH_3), 7.13-7.15 (m, 3H; CH_{ar}), 7.18-7.22 (m, 2H; CH_{ar}), 7.35 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H; CH_{ar}), 7.62-7.63 (m, 1H; CH_{ar}), 7.72 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz,1H; CH_{ar}), 7.82- 7.83 (m, 2H; CH_{ar}), 8.30 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H; CH_{ar}), 8.56 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.9 Hz, 1H; CH_{ar}) ppm

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = 51.0 (SiOCH_3), 125.7 (C_{ar}H), 126.3 (C_{ar}H), 127.1 (C_{ar}H), 128.6 (C_{ar}H), 129.1 (C_{ar}H), 129.5 (C_{ar}H), 130.9 (C_{ar}H), 131.2 (C_q), 132.0 (C_{ar}H), 134.2 (C_q), 134.3 (C_q), 135.5 (C_{ar}H), 137.1 (C_{ar}H), 138.2 (C_q) ppm.

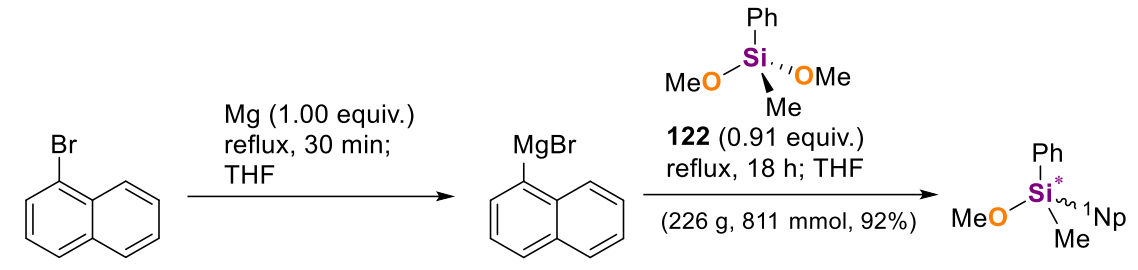
{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –28.0 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.25 min); *m/z* (%): 294 (100) [$(M)^{+\cdot}$], 262 (14) [$(M–O_2C_2H_6)^+$], 217 (40) [$(M–C_6H_5)^+$], 187 (11) [$(C_{10}H_7O_2Si)^+$], 167 (42) [$(M–C_{10}H_7)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 73.43%	H: 6.16%
exp.:	C: 73.5%	H: 6.3%

6.2.5.6 Synthese von *rac*-Methylmethoxy-1-naphthylphenylsilan (*rac*-165)



253
$C_{10}H_7OSi$
207.07 g·mol^{-1}

254
$C_{10}H_7BrMg$
231.38 g·mol^{-1}

rac-**165**
$C_{18}H_{18}OSi$
278.11 g·mol^{-1}

Nach SOMMER *et al.*[213] wurde 1-Naphthylmagnesiumbromid *in situ* mithilfe von 1-Napthylbromid (**253**, 202 g, 974 mmol, 1.00 equiv.) und Magnesiumspänen (23.7 g, 974 mmol, 1.00 equiv.) in 400 mL THF innerhalb von 30 min unter Rückfluss gebildet. Danach wurde Dimethoxymethylphenylsilan (**122**, 162 g, 886 mmol, 0.91 equiv.) bei 60 °C hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mittels wässriger NH_4Cl-Lösung versetzt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan extrahiert (3x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, die flüchtigen Substanzen wurden unter vermindertem Druck entzogen (0.3 mbar). Das racemische Methoxysilan (*rac*-**165**, 226 g, 811 mmol, 92%) wurde nach Aufreinigung mittels mehrmaliger Kugelrohrdestillation (130 °C, 0.3 mbar) als farbloses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): 0.70 (s, 3H; SiCH_3), 3.38 (s, 3H; OCH_3) 7.12-7.18 (m, 3H; CH_{ar}, überlagert von C_6D_6)[i], 7.19-7.22 (m, 2H; CH_{ar}), 7.30 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H; CH_{ar}), 7.63-7.67 (m, 3H; CH_{ar}), 7.72 (d, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz,1H; CH_{ar}), 7.89 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H; CH_{ar}), 8.40-8.42 (m, 1H; CH_{ar}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = –1.8 (SiCH_3), 51.3 (SiOCH_3), 125.7 (C_{ar}H), 126.2 (C_{ar}H), 126.1 (C_{ar}H), 128.6 (C_{ar}H überlagert von C_6D_6)[ii], 129.3 (C_{ar}H), 129.6 (C_{ar}H), 130.4 (C_{ar}H), 131.5 (C_q), 134.4 (C_q), 134.6 (C_q), 135.0 (C_{ar}H), 136.0 (C_{ar}H), 137.4 (C_q), 138.1 (C_q) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ= 0.1 (*Si*) ppm.

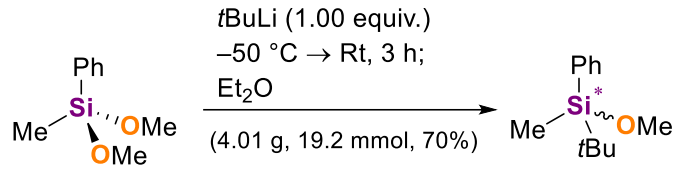
[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe eines zweidimensionalen COSY-Spektrums.
[ii] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

GC/EI-MS Methode C (70 eV, t_R = 13.1 min); *m/z* (%): 278 (45) [$(M)^{+\cdot}$], 263 (100) [$(M–CH_3)^+$], 232 (6) [$(M–OC_2H_6)^+$], 155 (13) [$(C_{10}H_7Si)^+$], 105 (7) [$(C_6H_5Si)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 77.65%	H: 6.52%
exp.:	C: 77.9%	H: 6.5%

6.2.5.7 Synthese von *rac*-*tert*-Butylmethylmethoxyphenylsilan (*rac*-169)



122
$C_9H_{14}O_2Si$
182.29 g·mol^{-1}

rac-**169**
$C_{12}H_{20}OSi$
208.38 g·mol^{-1}

Methyldimethoxyphenylsilan (**122**, 5.00 g, 27.4 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 100 mL Diethylether gelöst. Danach wurde *tert*-Butyllithium-Lösung (14.4 mL, 1.9 M in *n*-Pentan, 27.4 mmol, 1.00 equiv.) bei –50 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 3 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 60 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Methoxysilan (*rac*-**169**, 4.01 g, 19.2 mmol, 70%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (95 °C, 0.1 mbar) als farbloses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ= 0.29 (s, 3H; SiCH_3), 1.00 [s, 9H; SiC(CH_3)$_3$] 3.31 (s, 3H; SiOCH_3), 7.22-7.25 (m, 3H; 2x CH_{meta} + CH_{para}), 7.55-7.58 (m, 2H; 2x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = –7.4 (SiCH_3), 18.9 [SiC(CH_3)$_3$], 26.4 [SiC(CH$_3$)$_3$], 51.4 (SiOCH$_3$), 128.3 (C_{meta}H), 130.1 (C_{para}H), 135.2 (C_{ortho}H), 136.2 (C_q) ppm.

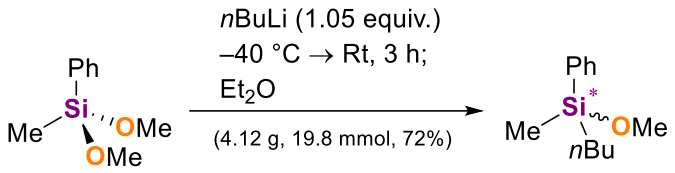
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = 9.2 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 7.08 min); *m/z* (%): 208 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 193 (1) [$(M–CH_3)^+$], 151 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 121 (38) [$(C_6H_5OSi)^+$], 105 (7) [$(C_6H_5Si)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 69.17%	H: 9.67%
exp.:	C: 69.1%	H: 10.0%

6.2.5.8 Synthese von *rac*-*n*-Butylmethylmethoxyphenylsilan (*rac*-172)



122
$C_9H_{14}O_2Si$
182.29 g·mol^{-1}

rac-**172**
$C_{12}H_{20}OSi$
208.38 g·mol^{-1}

Methyldimethoxyphenylsilan (**122**, 5.00 g, 27.4 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 100 mL Diethylether gelöst. Danach wurde *n*-Butyllithium-Lösung (11.5 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 28.8 mmol, 1.05 equiv.) bei –40 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 3 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 60 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Methoxysilan (*rac*-**172**, 4.12 g, 19.8 mmol, 72%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (95 °C, 0.1 mbar) als farbloses Öl erhalten. Die charakterisierten Daten des Produkts *rac*-**172** stimmen hierbei mit der Literatur überein.[267,323]

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.32 (s, 3H; SiCH_3), 0.77-0.89 (m, 5H; 1x CH_2 + 1x CH_3), 1.26-1.42 (m, 4H; 2x CH_2) 3.31 (s, 3H; SiOCH_3), 7.22-7.26 (m, 3H; 2x CH_{meta}+ CH_{para}), 7.57-7.60 (m, 2H; 2x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = –3.7 (SiCH_3), 14.3 (CH_3), 15.5 (CH_2), 26.0 (CH_2), 27.1 (CH_2), 50.9 (SiOCH_3), 128.5 (CH_{meta}), 130.2 (CH_{para}), 134.4 (CH_{ortho}), 137.9 (C_q) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = 7.9 (*Si*) ppm.

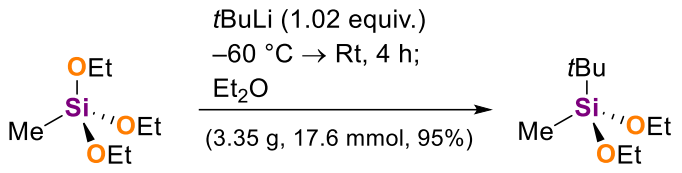
GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 7.58 min); *m/z* (%): 208 (1) [(M)$^{+\cdot}$], 193 (3) [(M–CH$_3$)$^+$], 151 (100) [(M–C$_4$H$_9$)$^+$], 121 (37) [(C$_6$H$_5$OSi)$^+$], 105 (8) [(C$_6$H$_5$Si)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 69.17%	H: 9.67%
exp.:	C: 69.1%	H: 10.0%

6.2.6 Synthese von Alkoxysilanen

6.2.6.1 Synthese von *tert*-Butyldiethoxymethylsilan (211)



255
$C_7H_{18}O_3Si$
178.30 g·mol^{-1}

211
$C_9H_{22}O_2Si$
190.36 g·mol^{-1}

Triethoxymethylsilan (**255**, 3.30 g, 18.5 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 100 mL Diethylether gelöst. Danach wurde *tert*-Butyllithium-Lösung (9.94 mL, 1.9 M in *n*-Pentan, 18.9 mmol, 1.02 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 16 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiumethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Diethoxysilan (**211**, 3.35 g, 17.6 mmol, 95%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (80 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.08 (s, 3H; SiC*H*$_3$), 1.08 [s, 9H; C(C*H*$_3$)$_3$], 1.13 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 6H; 2x SiOCH$_2$C*H*$_3$), 3.69 (qd, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 4H; 2x SiOC*H*$_2$CH$_3$) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = –7.4 (SiCH$_3$), 19.1 (SiOCH$_2$*C*H$_3$), 19.2 [Si*C*(CH$_3$)$_3$], 26.7 [SiC(*C*H$_3$)$_3$], 59.0 (SiO*C*H$_2$CH$_3$) ppm.

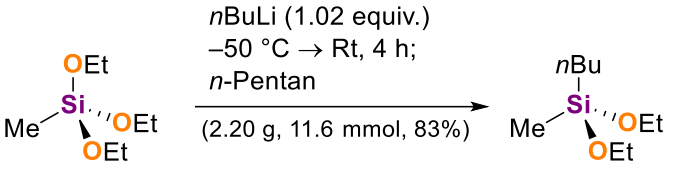
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –7.5 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 4.17 min); *m/z* (%): 190 (1) [(M)$^{+\cdot}$], 175 (1) [(M–CH$_3$)$^+$], 133 (100) [(M–C$_4$H$_9$)$^+$], 105 (17) [(C$_6$H$_5$Si)$^+$], 57 (18) [(C$_4$H$_9$)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 56.79%	H: 11.65%
exp.:	C: 56.6%	H: 11.9%

6.2.6.2 Synthese von *n*-Butyldiethoxymethylsilan (210)



255
$C_7H_{18}O_3Si$
178.30 g·mol^{-1}

210
$C_9H_{22}O_2Si$
190.36 g·mol^{-1}

Triethoxymethylsilan (**255**, 2.50 g, 14.0 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 80 mL *n*-Pentan gelöst. Danach wurde *n*-Butyllithium-Lösung (5.72 mL, 2.5 M in *n*-Pentan, 14.3 mmol, 1.02 equiv.) bei –50 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 16 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiumethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Diethoxysilan (**210**, 2.20 g, 11.6 mmol, 83%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (90 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.14 (s, 3H; SiC*H*$_3$), 0.65-0.70 (m, 2H; SiC*H*$_2$), 0.90 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 3H; SiCH$_2$CH$_2$CH$_2$C*H*$_3$), 1.16 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 6H; 2x SiOCH$_2$C*H*$_3$), 1.30-1.39 (m, 2H; 1x C*H*$_2$), 1.41-1.48 (m, 2H; 1x C*H*$_2$), 3.69 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 4H; 2x SiOC*H*$_2$CH$_3$) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = –4.2 (Si*C*H$_3$), 14.4 (Si*C*H$_2$), 14.5 (SiCH$_2$CH$_2$CH$_2$*C*H$_3$), 19.1 (SiOCH$_2$*C*H$_3$), 26.0 (*C*H$_2$), 27.0 (*C*H$_2$), 58.5 (SiO*C*H$_2$CH$_3$) ppm.

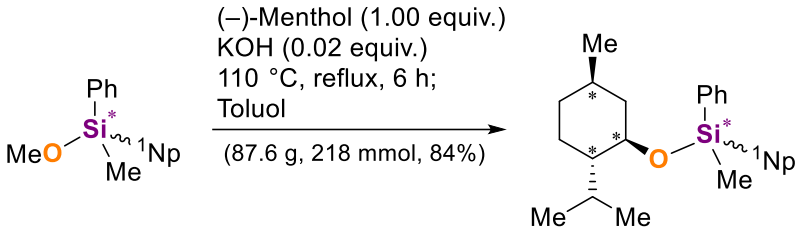
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –5.9 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 4.81 min); *m/z* (%): 190 (1) [(M)$^{+\cdot}$], 175 (7) [(M–CH$_3$)$^+$], 145 (2) [(M–OC$_2$H$_5$)$^+$], 133 (100) [(M–C$_4$H$_9$)$^+$], 105 (12) [(C$_6$H$_5$Si)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 56.79%	H: 11.65%
exp.:	C: 56.4%	H: 11.6%

6.2.6.3 Synthese von (S_{Si})- und (R_{Si})-Menthoxymethyl-1-naphthylphenylsilan [(S_{Si})-92 und (R_{Si})-92]



rac-**165**
$C_{18}H_{18}OSi$
278.73 g·mol^{-1}

92
$C_{27}H_{34}OSi$
402.65 g·mol^{-1}

Nach SOMMER *et al.*[213] wurde *rac*-Methoxymethyl-1-naphthylphenylsilan (*rac*-**165**, 72.0 g, 259 mmol, 1.00 equiv.) in 300 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde (–)-Menthol (40.5 g, 259 mmol, 1.00 equiv.) sowie Kaliumhydroxid in katalytischen Mengen (0.36 g, 6.48, 0.02 equiv.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration des Gemisches wurde das Rohprodukt mithilfe einer Kugelrohrdestillation (230 °C, $3.6 \cdot 10^{-5}$ mbar) aufgereinigt und als gelbes hochviskoses Öl (**92**, 87.6 g, 218 mmol, 84%) erhalten.

GC/EI-MS Methode C (70 eV, t_R = 19.93 min); *m/z* (%): 402 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 387 (2) [$(M–CH_3)^+$], 247 (81) [$(C_{17}H_{15}Si)^+$], 137 (100) [$(C_7H_9OSi)^+$], 128 (32) [$(C_{10}H_8)^+$].

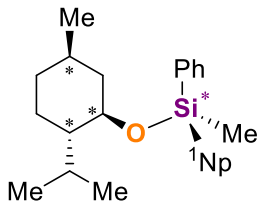
Elementaranalyse			
	theor.:	C: 80.54%	H: 8.5%
	exp.:	C: 80.5%	H: 8.6%

Trennung der beiden Diastereomere (S_{Si})-92 und (R_{Si})-92

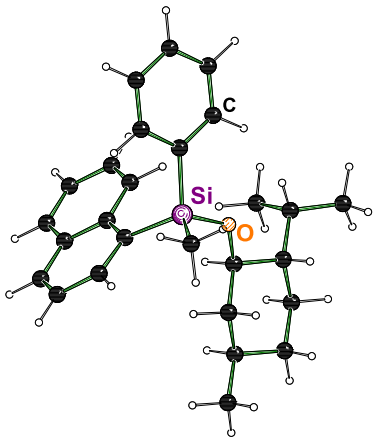
Das Diastereomerengemisch (**92**, 80.8 g, 201 mmol, 1.00 equiv.) wurde mithilfe von fraktionierter Kristallisation getrennt. Das Gemisch wurde hierzu zunächst in 250 mL *n*-Pentan gelöst und für ungefähr eine Woche auf –80 °C gekühlt. Das (S_{Si})-konfigurierte Produkt kristallisierte hierbei nach dreimaliger Rekristallisation und Waschen mit kaltem *n*-Pentan (3x 30 mL) enantiomeren- sowie diastereomerenrein [(S_{Si})-**92**, 34.7 g, 86.4 mmol, 43%, 86% des (S_{Si})-Diastereomers; *d.r.* ≥ 99:1, *e.r.* ≥ 99:1].[263]

Im Anschluss wurde das überschüssige *n*-Pentan unter vermindertem Druck entfernt (0.1 mbar) und das verbleibende Rohprodukt in 150 mL Diethylether gelöst. Die Lösung wurde für ungefähr 2 Wochen bei –30 °C gelagert. Die entstandenen Kristalle des (R_{Si})-Diastereomers wurden nach dreimaligem Waschen mit kaltem Diethylether (3x 30 mL) enantiomeren- sowie diastereomerenrein erhalten [(R_{Si})-**92**, 29.9 g, 74.4 mmol, 37%, 74% des (R_{Si})-Diastereomers; *d.r.* ≥ 99:1, *e.r.* ≥ 99:1].[263]

Charakterisierung des (S_{Si})-konfigurierten Diastereomers (S_{Si})-92



(S_{Si})-**92**



^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.60 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H; CHCHCH_3), 0.75 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3H; CHCH_3), 0.72-0.76 (m, 2H; CHCHCH_2 & CHCH_2CH_2, überlagert von CHCH_3-Signal)[i], 0.81 (s, 3H; SiCH_3), 0.89 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H; CHCHCH_3), 0.96-1.07(m, 1H; CHCH$_3$), 1.26 (td, $^2J_{HH}$ = 12.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.8 Hz, 1H; OCHCH_2), 1.39-1.52 [m, 3H; CHCH(CH$_3$)$_2$ & CHCH_2 & CHCH$_2$CH_2], 1.96-2.01 (m, 1H; OCHCH_2), 2.43-2.54 [m, 1 H; CH(CH$_3$)$_2$], 3.62 (td, $^2J_{HH}$ = 10.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 4.3 Hz, 1H; OCH), 7.14-7.21 (m, 5H; 5x CH_{ar}, überlagert von C_6D_6), 7.36 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H; CH_{ar}), 7.62-7.64 (m, 1H; CH_{ar}), 7.71-7.75 (m, 3H; 3x CH_{ar}), 8.07 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H; CH_{ar}), 8.36 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H; CH_{ar}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 0.0 (SiCH$_3$), 16.2 [CH(CH$_3$)$_2$], 21.9 [CH(CH$_3$)$_2$], 22.8 (s; CHCH$_3$), 23.4 (HCHCH$_2$), 25.9 (OCHCHCH), 32.1 (CH$_3$CHCH$_2$), 35.1 (CH$_3$CHCH$_2$), 46.2 (OCHCH$_2$), 51.1 (OCHCH), 74.3 (OCH), 125.7 (C_{ar}H), 126.1 (C_{ar}H), 126.4 (C_{ar}H), 128.6 (C_{ar}H, überlagert von C_6D_6)[ii], 129.5 (C_{ar}H), 129.8 (C_{ar}H), 130.3 (C_{ar}H), 131.4 (C_{ar}H), 134.4 (C_q), 134.9 (C_{ar}H), 135.7 (C_q), 135.8 (C_{ar}H), 138.0 (C_q), 138.8 (C_q) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –5.4 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode C (70 eV, t_R = 19.9 min); *m/z* (%): 402 (1) [(M)$^{+\cdot}$], 387 (2) [(M–CH$_3$)$^+$], 247 (86) [(C$_{17}$H$_{15}$Si)$^+$], 137 (100) [(C$_7$H$_9$OSi)$^+$], 128 (31) [(C$_{10}$H$_8$)$^+$].

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe eines zweidimensionalen COSY-Spektrums.
[ii] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

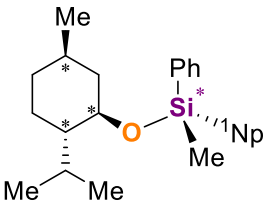
Elementaranalyse theor.: C: 80.54% H: 8.5%
exp.: C: 80.5% H: 8.6%

Schmelzpunkt T_{mp} = 82.2-82.7 °C

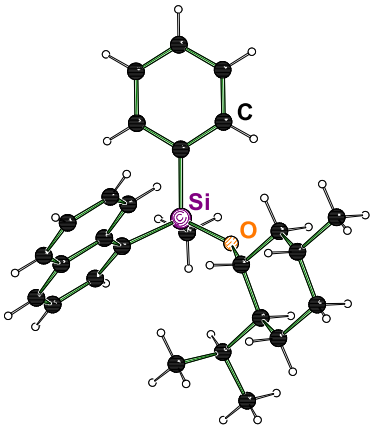
Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = –29.316° (c = 0.03 mol·L^{-1}, *n*-Hexan)

Festkörperstruktur siehe Kapitel 4.1.6.1; die Verbindung kristallisierte in *n*-Pentan –80 °C.

Charakterisierung des (R_{Si})-konfigurierten Diastereomers (R_{Si})-92[263]



(R_{Si})-**92**



^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.66 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H; CHCHCH_3), 0.68 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3H; CHCH_3), 0.73-0.78 (m, 2H; CHCHCH_2 & CHCH_2CH_2), 0.82 (s, 3H; SiCH_3), 0.96 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H; CHCHCH_3), 1.01-1.12 (m, 1H; CHCH$_3$), 1.20 (td, $^2J_{HH}$ = 12.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.6 Hz, 1H; OCHCH_2), 1.39-1.52 [m, 3H; CHCH(CH$_3$)$_2$ & CHCH_2 & CHCH$_2$CH_2], 1.94 (dt, $^2J_{HH}$ = 12.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 4.8 Hz, 1H; OCHCH_2), 2.58 [septd, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H; CH(CH$_3$)$_2$)], 3.62 (td, $^2J_{HH}$ = 10.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 4.3 Hz, 1H; OCH), 7.14-7.21 (m, 5H; 5x CH_{ar}, überlagert von C_6D_6)[i], 7.37 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H; CH_{ar}), 7.63-7.66 (m, 1H; CH_{ar}), 7.70-7.74 (m, 3H; 3x CH_{ar}), 8.10 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H; CH_{ar}), 8.39-8.42 (m, 1H; CH_{ar}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = –0.3 (SiCH_3), 16.3 [CH(CH_3)$_2$], 22.0 [CH(CH_3)$_2$], 22.7 (s; CHCH_3), 23.4 (HCHCH_2), 26.0 (OCHCHCH), 32.1 (CH$_3$CHCH$_2$), 35.1 (CH$_3$CHCH_2), 45.8 (OCHCH_2), 51.2 (OCHCH), 74.2 (OCH), 125.7 (C$_{ar}$H), 126.1 (C$_{ar}$H), 126.3 (C$_{ar}$H), 128.6 (C$_{ar}$H, überlagert von C_6D_6)[ii], 129.5 (C$_{ar}$H),

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe eines zweidimensionalen COSY-Spektrums.
[ii] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

129.9 (C_{ar}H), 130.3 (C_{ar}H), 131.4 (C_{ar}H), 134.4 (C_q), 135.0 (C_{ar}H), 135.6 (C_{ar}H), 136.0 (C_q), 138.0 (C_q), 138.6 (C_q) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –5.7 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode C (70 eV, t_R = 19.9 min); *m/z* (%): 402 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 387 (1) [$(M–CH_3)^+$], 247 (74) [$(C_{17}H_{15}Si)^+$], 137 (100) [$(C_7H_9OSi)^+$], 128 (34) [$(C_{10}H_8)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 80.54%	H: 8.5%
exp.:	C: 80.4%	H: 8.4%

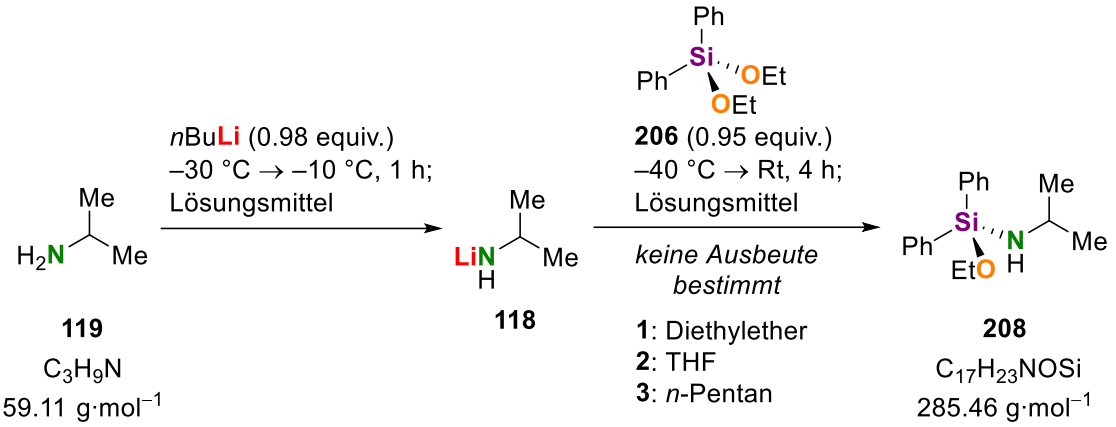
Schmelzpunkt T_{mp} = 62.5-62.8 °C

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = –16.742° (*c* = 0.03 mol·L^{-1}, *n*-Hexan)

Festkörperstruktur siehe Kapitel 4.1.6.1; die Verbindung kristallisierte in Diethylether bei –30 °C.

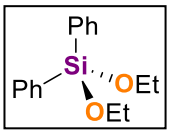
6.2.7 Selektivitätsstudien an Di- und Triethoxysilanen

6.2.7.1 Screening der selektiven Monosubstitution von Lithium-*iso*-propylamid (118) an Diethoxydiphenylsilan (206)



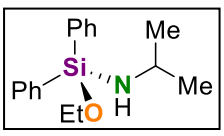
iso-Propylamin (**119**, 50.0 mg, 0.85 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL des entsprechenden Lösungsmittels (Diethylether, THF oder *n*-Pentan) gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.33 mL, 2.5 M in *n*-Pentan, 0.83 mmol, 0.98 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das Diethoxysilan (**206**, 220 mg, 0.81 mmol, 0.95 equiv.) bei –40 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 10 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurde dem Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Die Untersuchung des Umsatzes sowie der Selektivität in Abhängigkeit des Lösungsmittels erfolgte zunächst mithilfe von GC/EI-MS-Analytik und wurde mittels NMR-Spektroskopie genau quantifiziert. Hierfür wurden die ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektren ausgewertet. Eine Isolierung bzw. Charakterisierung des Produkts **208** erfolgte nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.1).

Edukt, Diethoxysilan 206 (in *n*-Pentan)



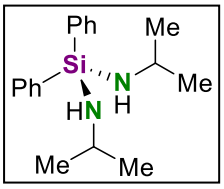
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 4.99 min); *m/z* (%): 272 (6) [$(M)^{+\cdot}$], 227 (12) [$(M–OC_2H_5)^+$], 194 (100) [$(C_{10}H_{14}O_2Si)^+$], 150 (4) [$(C_8H_{10}OSi)^+$], 121 (4) [$(C_6H_5OSi)^+$].

1-fach-Substitutionsprodukt, Aminoethoxysilan 208



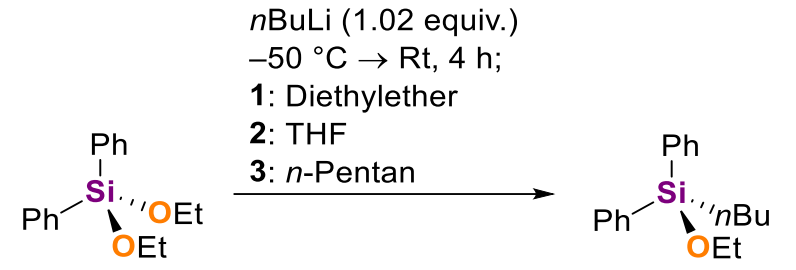
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.30 min); *m/z* (%): 285 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 270 (100) [$(M–CH_3)^+$], 227 (100) [$(M–NC_3H_8)^+$], 197 (4) [$(C_{12}H_{11}NSi)^+$], 121 (4) [$(C_6H_5OSi)^+$].

2-fach-Substitutionsprodukt, Diaminosilan 120 (in THF)



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.30 min); *m/z* (%): 298 (22) [$(M)^{+\cdot}$], 283 (87) [$(M–CH_3)^+$], 240 (87) [$(M–NC_3H_8)^+$], 182 (4) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (50) [$(C_6H_5Si)^+$].

6.2.7.2 Screening der selektiven Monosubstitution von *n*-Butyllithium an Diethoxydiphenylsilan (206)

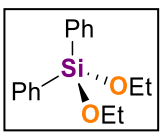


206
$C_{16}H_{20}O_2Si$
272.42 g·mol^{-1}

209
$C_{18}H_{24}OSi$
284.46 g·mol^{-1}

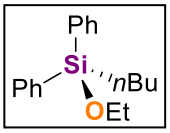
Diethoxydiphenylsilan (**206**, 100 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 2 mL des entsprechenden Lösungsmittels (Diethylether, THF oder *n*-Pentan) gelöst. Danach wurde *n*-Butyllithium-Lösung (0.15 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.37 mmol, 1.02 equiv.) bei –50 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 60 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurden dem Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Die Untersuchung des Umsatzes sowie der Selektivität in Abhängigkeit des Lösungsmittels erfolgte zunächst mithilfe von GC/EI-MS-Analytik und wurde mittels NMR-Spektroskopie genau quantifiziert. Hierfür wurden die ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektren ausgewertet. Eine Isolierung bzw. Charakterisierung des Produkts **209** erfolgte nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.3).

Edukt, Diethoxysilan 206



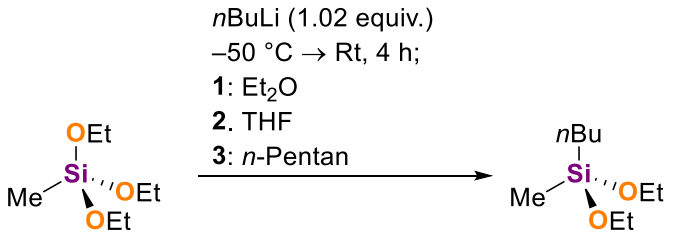
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 4.99 min); *m/z* (%): 272 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 227 (14) [$(M–OC_2H_5)^+$], 195 (100) [$(M–C_6H_5)^+$], 150 (22) [$(C_8H_{10}OSi)^+$], 121 (13) [$(C_6H_5OSi)^+$].

1-fach-Substitutionsprodukt, Ethoxysilan 209



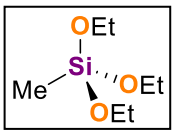
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.45 min); *m/z* (%): 274 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 227 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 227 (100) [$(M–NC_3H_8)^+$], 207 (4) [$(M–C_6H_5)^+$], 183 (63) [$(C_{12}H_{10}OSi)^+$], 121 (3) [$(C_6H_5OSi)^+$].

6.2.7.3 Screening der selektiven Monosubstitution von *n*-Butyllithium an Triethoxymethylsilan (255)



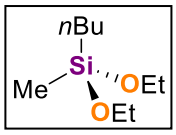
Triethoxymethylsilan (**255**, 100 mg, 0.56 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL des entsprechenden Lösungsmittels (Diethylether, THF oder *n*-Pentan) gelöst. Danach wurde *n*-Butyllithium-Lösung (0.23 mL, 2.5 M in *n*-Pentan, 0.57 mmol, 1.02 equiv.) bei –50 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 16 h bei Rt gerührt. Im Anschluss wurden dem Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Die Untersuchung des Umsatzes sowie der Selektivität in Abhängigkeit des Lösungsmittels erfolgte zunächst mithilfe von GC/EI-MS-Analytik und wurde mittels NMR-Spektroskopie quantifiziert. Hierfür wurden die ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektren ausgewertet. Eine Isolierung bzw. Charakterisierung des Produkts erfolgte bei diesem Ansatz nicht, wurde allerdings erfolgreich durchgeführt (s. Kapitel 6.2.6.2).

Edukt, Triethoxysilan 255 (*n*-Pentan)



GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 3.74 min); *m/z* (%): 178 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 163 (100) [$(M–CH_3)^+$], 133 (43) [$(M–OC_2H_5)^+$], 118 (61) [$(C_8H_{10}OSi)^+$], 105 (15) [$(C_2H_5O_3Si)^+$].

1-fach-Substitutionsprodukt, Diethoxysilan 210

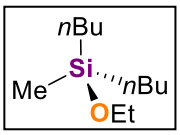


GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 4.84 min); *m/z* (%): 190 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 175 (7) [$(M–CH_3)^+$], 145 (2) [$(M–OCH_3)^+$], 133 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 105 (13) [$(C_2H_5O_3Si)^+$].

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.83 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, 3H; 1x C*H*$_3$), 1.11-1.19 (m, 5H; 1x C*H*$_2$ + 1x C*H*$_3$), 1.28-1.38 (m, 2H; 1x C*H*$_2$), 1.47-1.55 (m, 2H; 1x C*H*$_2$), 3.68 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H; OC*H*$_2$CH$_2$), 7.21-7.23 (m, 6H; 4x C*H*$_{meta}$ + 2x C*H*$_{para}$), 7.69 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 6.3 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 3.0 Hz, 4H; 4x C*H*$_{ortho}$) ppm.

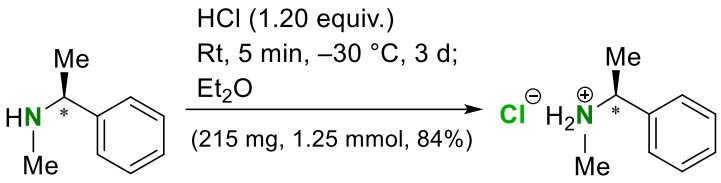
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –4.9 (*Si*) ppm.

2-fach-Substitutionsprodukt, Ethoxysilan 256 (THF)



GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 5.89 min); *m/z* (%): 202 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 187 (2) [$(M–CH_3)^+$], 145 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 88 (4) [$(C_3H_8OSi)^+$], 73 (8) [$(C_2H_5OSi)^+$].

6.2.8 Synthese von (*S*)-*N*-Methyl-1-phenylethyl-1-ammoniumchlorid [S_C-(154)]



(S_C)-**137'**
$C_9H_{13}N$
135.21 g·mol^{-1}
e.r. ≥ 99:1

(S_C)-**154**
$C_9H_{14}NCl$
171.67 g·mol^{-1}
e.r. ≥ 99:1

(*S*)-*N*-methyl-1-phenylethan-1-amin [(S_C)-**137'**, 200 mg, 1.48 mmol, 1.00 equiv.] wurde in 5 mL Diethylether gelöst. Anschließend wurde eine etherische HCl-Lösung (2 M, 1.78 mmol, 1.20 equiv.) tropfenweise bei Rt hinzugegeben. Die Lösung wurde für 3 d bei Rt gelagert. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Substanzen unter vermindertem Druck entfernt (0.1 mbar) und das Rohprodukt mit kaltem *n*-Pentan (1 mL) gewaschen. Das Ammoniumchlorid [(S_C)-**154**, 215 mg, 1.25 mmol, 84%] wurde als kristalliner Feststoff (farblose Platten) erhalten.[243]

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.88 (s, 3H; CHC*H*$_3$), 2.46 (s, 3H; NC*H*$_3$), 1.65-1.80 (br. s, 1H; C*H*CH$_3$), 7.28-7.45 (m, 3H; C*H*$_{para}$ + C*H*$_{meta}$), 7.60 (d, $^3J_{HH}$ = 3.9 Hz, 3H; C*H*$_{ortho}$), 9.78 (br. s, 1H; N*H*···Cl), 10.17 (br. s, 1H; N*H*···Cl) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 20.5 (CHCH$_3$), 31.0 (*C*HCH$_3$), 60.2 (NCH$_3$), 127.9 (*C*$_{ortho}$H), 129.5 (*C*$_{meta}$H), 135.6 (*C*$_{para}$H) ppm.

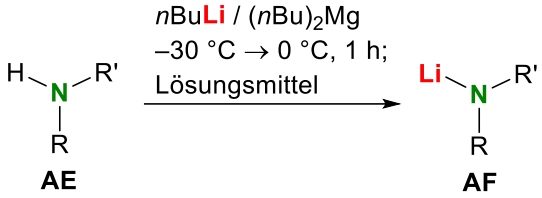
Elementaranalyse

theor.:	C: 62.97%	H: 8.22%	N: 8.16%
exp.:	C: 62.6%	H: 7.9%	N: 7.8%

Festkörperstruktur siehe Kapitel 4.1.3, die Verbindung kristallisierte durch Lagerung bei Rt nach einem Tag.

6.2.9 Kristallisationsansätze von Lithiumamiden in polaren und unpolaren Lösungsmitteln

6.2.9.1 Allgemeine Reaktionsvorschrift der Kristallisationsansätze

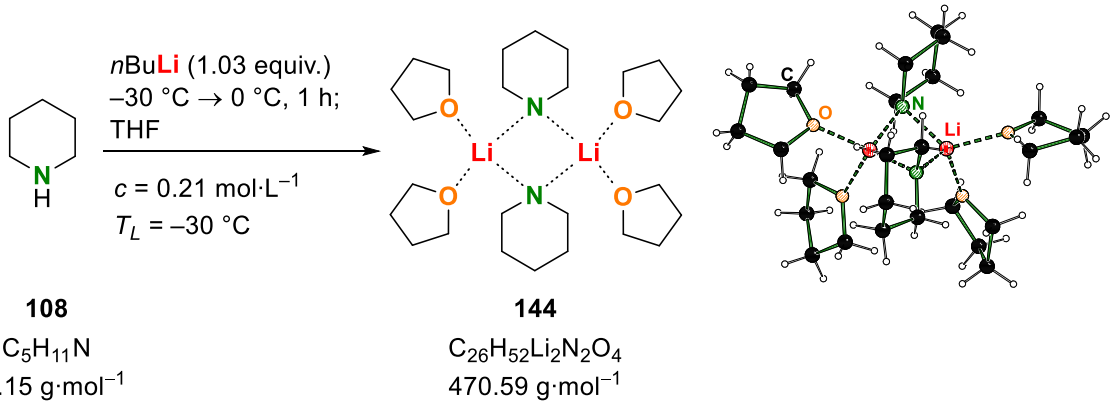


AE **AF**

Das jeweilige Amin (1.00 equiv.) wurde im entsprechenden Lösungsmittel gelöst (0.10-1.00 M). Im Anschluss wurde die Lösung auf –30 °C temperiert und Metallorganyl-Lösung (1.00-1.10 equiv.) hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das Reaktionsgefäß bei –30 °C oder –80 °C gelagert und täglich auf entsprechende Bildung kristalliner Substanzen überprüft.

Im Folgenden ist eine Auflistung aller unterschiedlichen Kristallisationsansätzen zu Metallamid-Strukturen in Lösungen zu finden, wobei die entsprechende Konzentration *c*, die Kristallisations-temperatur T_L und das verwendete Metallorganyl mit jeweiliger Äquivalentmenge angegeben sind. Sofern keine Kristallisation der entsprechenden Verbindung beobachtet werden konnte, wurde der Einfachheit halber keine Aggregation im entsprechenden Reaktionsschema postuliert.

6.2.9.2 Kristallisation des Lithiumpiperidid-THF-Dimers 144

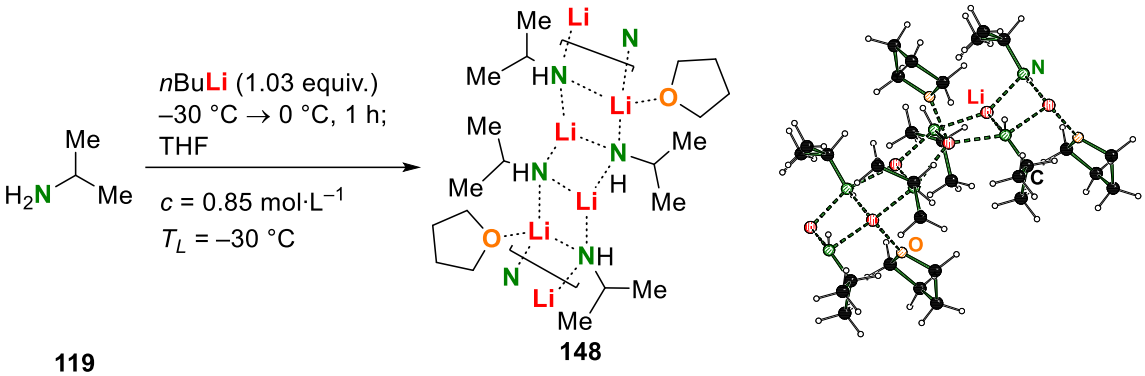


108
$C_5H_{11}N$
85.15 g·mol^{-1}

144
$C_{26}H_{52}Li_2N_2O_4$
470.59 g·mol^{-1}

Nach zwei Tagen Lagerung bei –30 °C wurde eine Kristallbildung beobachtet. Die farblosen Kristalle in Form von kleinen Plättchen wurden einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen; die Festkörperstruktur konnte erfolgreich aufgeklärt werden.

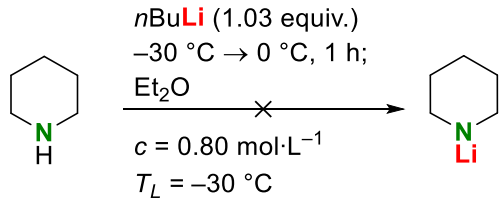
6.2.9.3 Kristallisation des Lithium-*iso*-propylamid-Polymers 148 in THF



119
C_3H_9N
59.11 g·mol^{-1}

Nach einem Tag Lagerung bei –30 °C wurde eine Kristallbildung beobachtet. Die farblosen Kristalle in Form von Blöcken wurden einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen; die Festkörperstruktur konnte erfolgreich aufgeklärt werden.

6.2.9.4 Versuchte Kristallisation des Lithiumpiperidids 107 in Diethylether

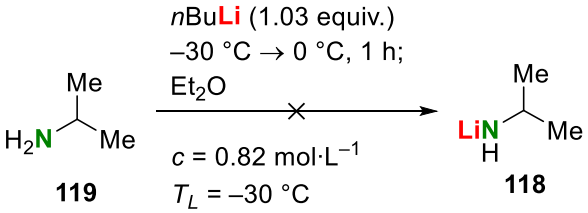


108
$C_5H_{11}N$
85.15 g·mol^{-1}

107

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.9.5 Kristallisation des Lithium-*iso*-propylamids 118 in Diethylether

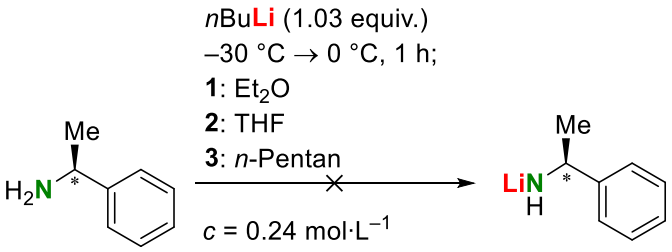


119
C_3H_9N
59.11 g·mol^{-1}

118

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.9.6 Versuchte Kristallisation des (*S*C)-Lithium-1-phenylethylamids [(*S*C)-75]

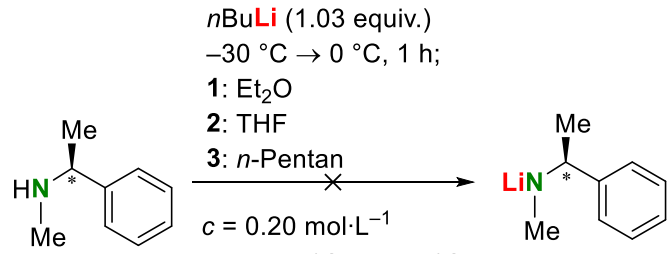


(*S*C)-**75'**
C_3H_9N
121.18 g·mol^{-1}
e.r. ≥ 99:1

(*S*C)-**75**

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.9.7 Versuchte Kristallisation des (*S*C)-Lithium-methyl-1-phenylethylamids [(*S*C)-137]

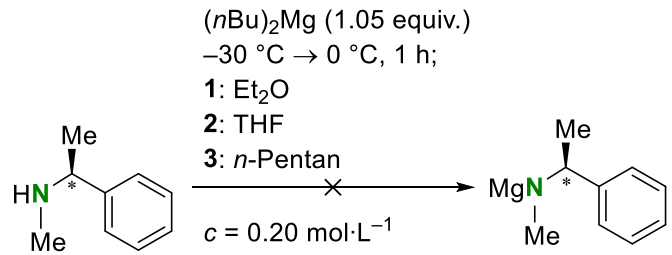


(*S*C)-**137'**
$C_9H_{13}N$
135.21 g·mol^{-1}
e.r. ≥ 99:1

(*S*C)-**137**

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.9.8 Versuchte Kristallisation des (*S*C)-Magnesium-methyl-1-phenylethylamids [(*S*C)-257]

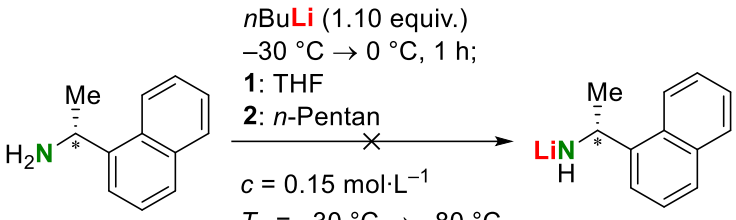


(*S*C)-**137'**
$C_9H_{13}N$
135.21 g·mol^{-1}
e.r. ≥ 99:1

(*S*C)-**257**

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.9.9 Versuchte Kristallisation des (S_C)-Lithium-1-Naphthylethyl-1-amids [(R_C)-141]

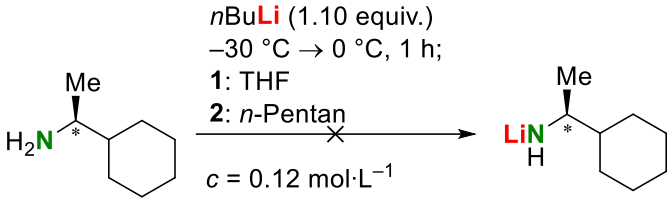


(R_C)-**141'**
$C_9H_{13}N$
135.21 g·mol^{-1}
e.r. ≥ 99:1

(R_C)-**141**

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.9.10 Versuchte Kristallisation des (S_C)-Lithium-1-Cyclohexylethyl-1-amids [(S_C)-140]

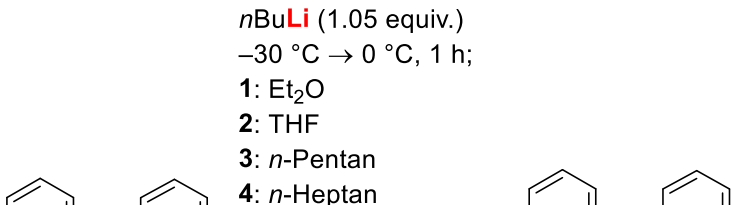


(S_C)-**142**
$C_8H_{17}N$
127.23 g·mol^{-1}
e.r. ≥ 99:1

(S_C)-**140**

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.9.11 Versuchte Kristallisation des Lithiumdiphenylamids 152

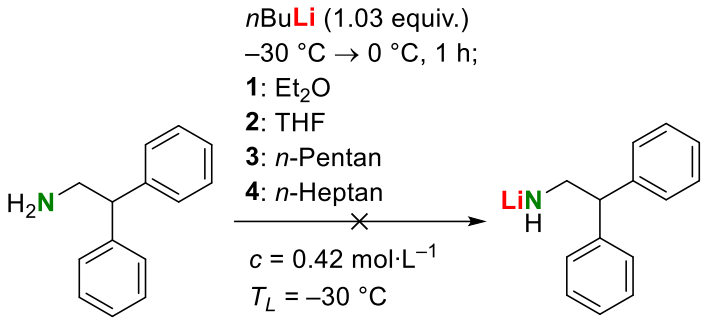


152'
$C_{12}H_{11}N$
169.23 g·mol^{-1}

152

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.9.12 Versuchte Kristallisation des Lithiumdiphenylethylamids 153

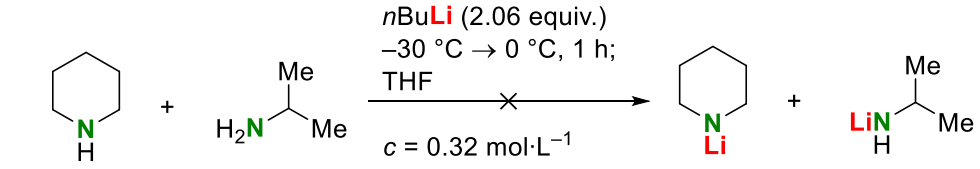


153'
$C_{14}H_{15}N$
197.28 g·mol^{-1}

153

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.9.13 Versuchte Kristallisation des gemisches Lithiumpiperidids 107 und Lithium-*iso*-propylamids 118



108
$C_5H_{11}N$
85.15 g·mol^{-1}

119
C_3H_9N
59.11 g·mol^{-1}

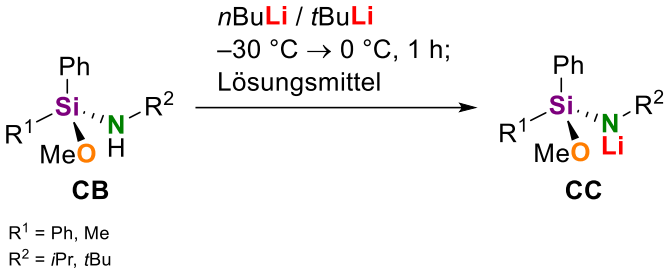
107

118

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.10 Kristallisationsansätze von lithiierten Aminosilanen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln

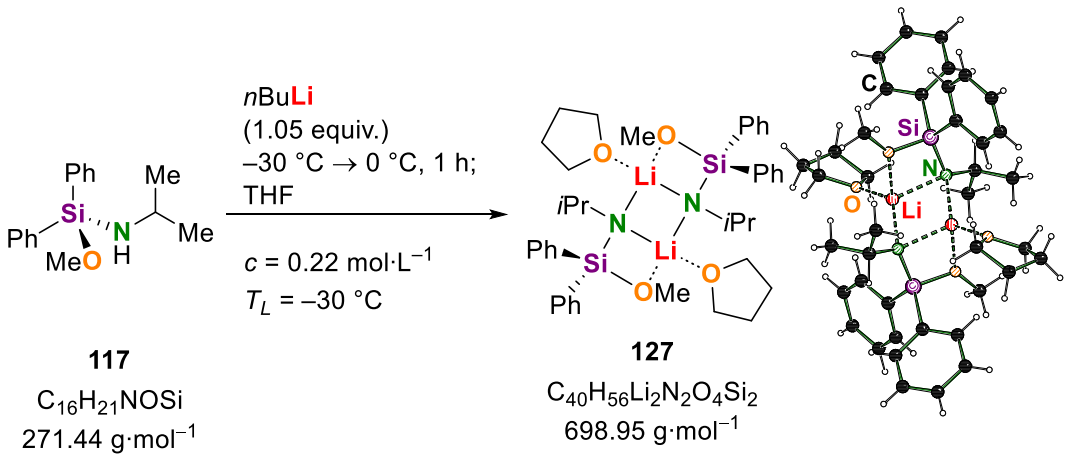
6.2.10.1 Allgemeine Reaktionsvorschrift der Kristallisationsansätze



Das jeweilige Aminomethoxysilan (1.00 equiv.) wurde im entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Im Anschluss wurde die Lösung auf –30 °C temperiert und *n*-Butyllithium-Lösung bzw. *tert*-Butyllithium-Lösung (1.00-1.10 equiv., 2.5 M in *n*-Hexan bzw. 1.9 M in *n*-Pentan) hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das Reaktionsgefäß bei –30 °C oder –80 °C gelagert und täglich auf entsprechende Bildung kristalliner Substanzen überprüft.

Im Folgenden ist eine Auflistung aller unterschiedlichen Kristallisationsansätzen zu lithiierten Lithiumamid-Strukturen in Lösungen zu finden, wobei die entsprechende Konzentration *c*, die Kristallisationstemperatur T_L und das verwendete Metallorganyl mit jeweiliger Äquivalentmenge angegeben sind. Sofern keine Kristallisation der entsprechenden Verbindung beobachtet werden konnte, wurde der Einfachheit halber keine Aggregation im entsprechenden Reaktionsschema postuliert.

6.2.10.2 Kristallisation des Methoxydiphenyl-*iso*-propyllithiumamidsilan-THF-Dimers 127

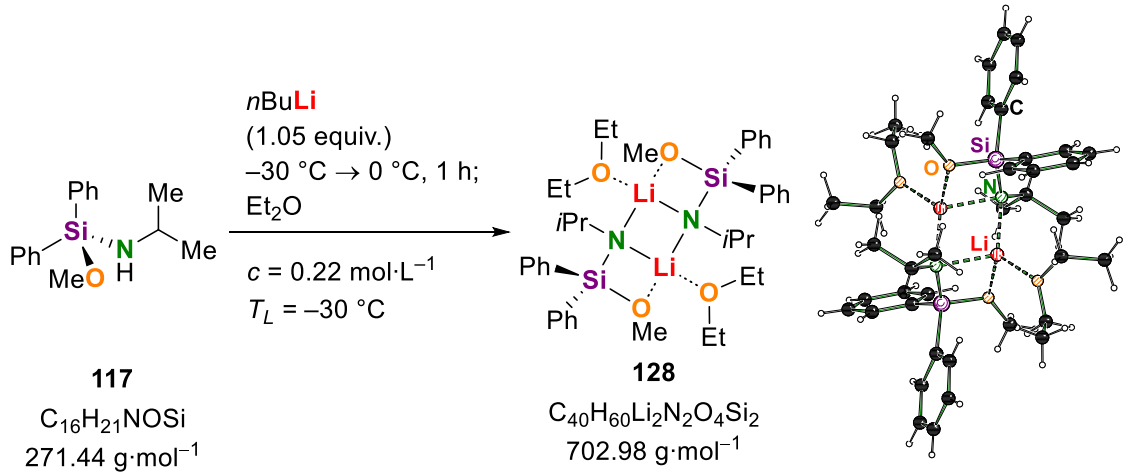


117
$C_{16}H_{21}NOSi$
271.44 g·mol^{-1}

127
$C_{40}H_{56}Li_2N_2O_4Si_2$
698.95 g·mol^{-1}

Nach zwei Tagen Lagerung bei –30 °C wurde eine Kristallbildung beobachtet. Die farblosen Kristalle in Form von kleinen Plättchen wurden einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen; die Festkörperstruktur konnte erfolgreich aufgeklärt werden (siehe Kapitel 4.1.1.3).

6.2.10.3 Kristallisation des Methoxydiphenyl-*iso*-propyllithiumamidsilan-Diethylether-Dimers 128

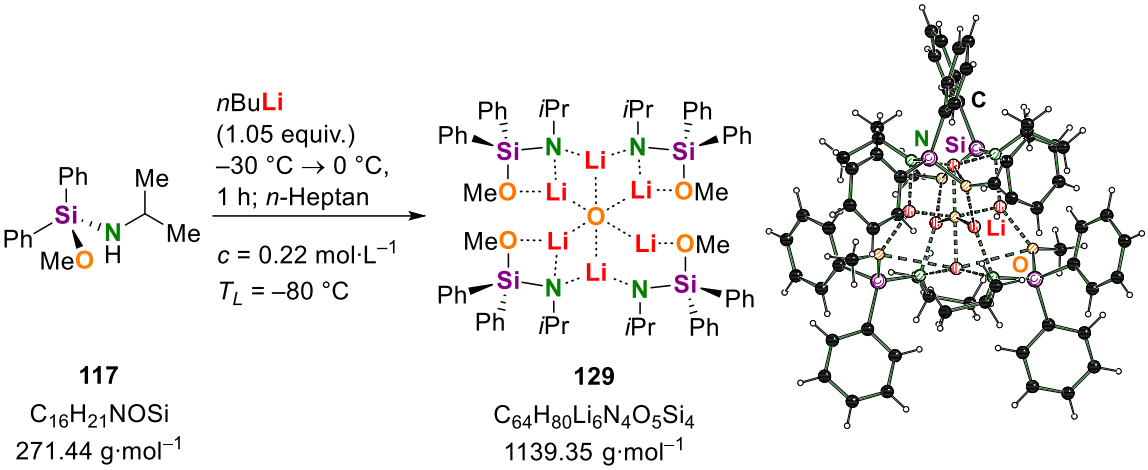


117
$C_{16}H_{21}NOSi$
271.44 g·mol^{-1}

128
$C_{40}H_{60}Li_2N_2O_4Si_2$
702.98 g·mol^{-1}

Nach zwei Tagen Lagerung bei –30 °C wurde eine Kristallbildung beobachtet. Die farblosen Kristalle in Form von großen Blöcken wurden einer hochaufgelösten Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen; die Festkörperstruktur konnte erfolgreich aufgeklärt werden (siehe Kapitel 4.1.1.3 und Kapitel 4.2.2).

6.2.10.4 Kristallisation des Methoxydiphenyl-*iso*-propyllithiumamidsilan-Tetramers co-kristallisiert mit Lithiumoxid 129 in *n*-Heptan

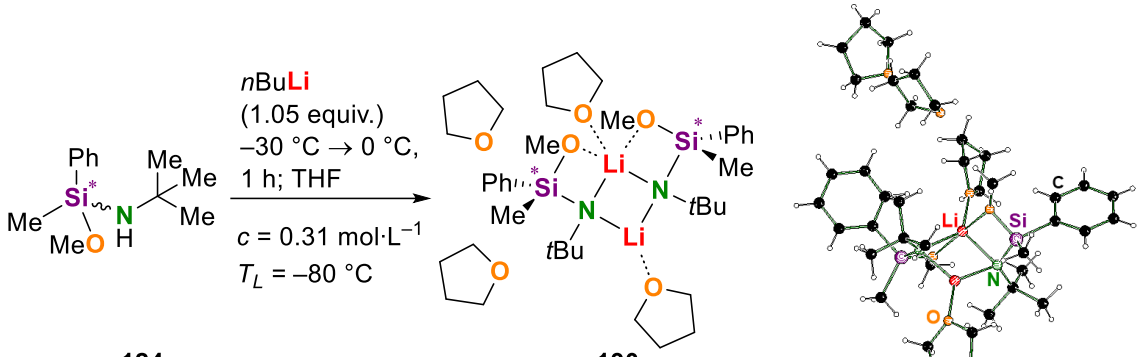


117
$C_{16}H_{21}NOSi$
271.44 g·mol^{-1}

129
$C_{64}H_{80}Li_6N_4O_5Si_4$
1139.35 g·mol^{-1}

Nach sechs Tagen Lagerung bei –80 °C wurde eine Kristallbildung beobachtet. Die farblosen Kristalle in Form von kleinen Nadeln wurden einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen, die Konnektivität der Struktur wurde erfolgreich aufgeklärt. Eine vollständige Verfeinerung konnte aufgrund unvollständiger Daten nicht vorgenommen werden (siehe Kapitel 4.1.1.3).

6.2.10.5 Kristallisation des *iso*-Propyllithiumamidmethoxymethylphenylsilan-THF-Dimers 130

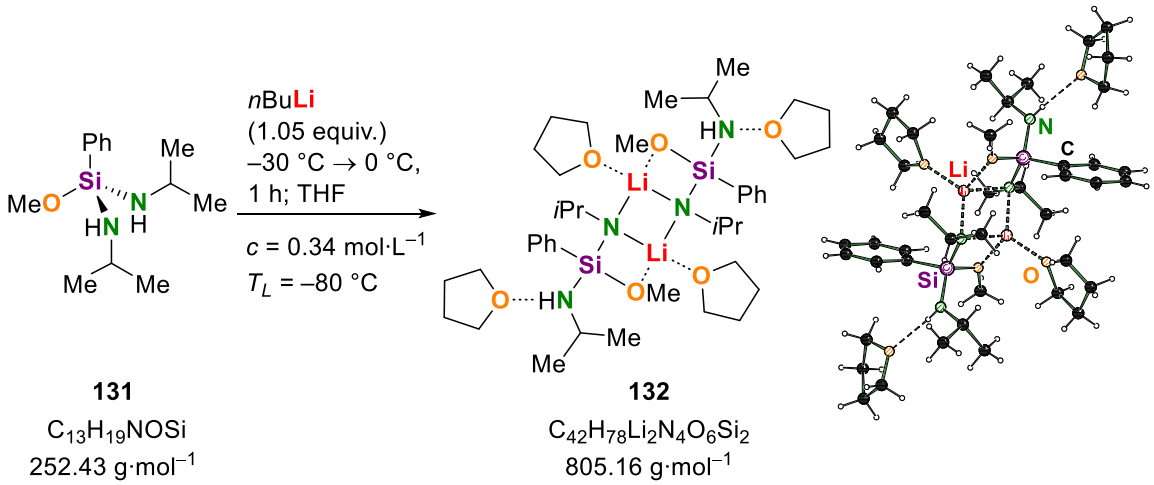


rac-**124**
$C_{12}H_{21}NOSi$
223.39 g·mol^{-1}

130
$C_{40}H_{72}Li_2N_2O_6Si_2$
747.07 g·mol^{-1}

Nach einem Tag Lagerung bei –80 °C wurde eine Kristallbildung beobachtet. Die farblosen Kristalle in Form von kleinen Plättchen wurden einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen; die Festkörperstruktur konnte erfolgreich aufgeklärt werden (siehe Kapitel 4.1.1.3).

6.2.10.6 Kristallisation des Di-*iso*-propyllithiumamidmethoxyphenylsilan-THF-Dimers 132

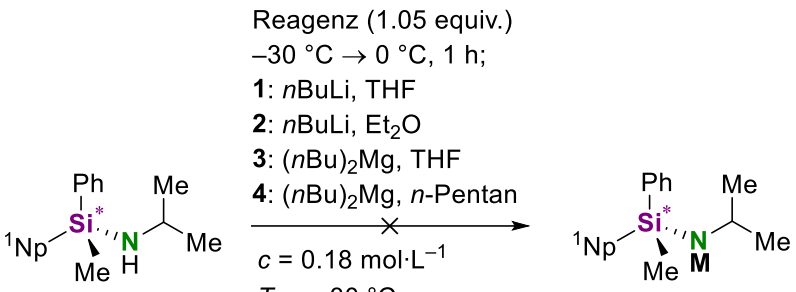


131
$C_{13}H_{19}NOSi$
252.43 g·mol^{-1}

132
$C_{42}H_{78}Li_2N_4O_6Si_2$
805.16 g·mol^{-1}

Nach drei Tagen Lagerung bei –80 °C wurde eine Kristallbildung beobachtet. Die farblosen Kristalle in Form von kleinen Plättchen wurden einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen; die Festkörperstruktur konnte erfolgreich aufgeklärt werden (siehe Kapitel 4.1.1.4).[234]

6.2.10.7 Versuchte Kristallisation des Methylnaphthylphenyl-*iso*-propyllithiumamidsilans und Methylnaphthylphenyl-*iso*-propylmagnesiumamidsilans

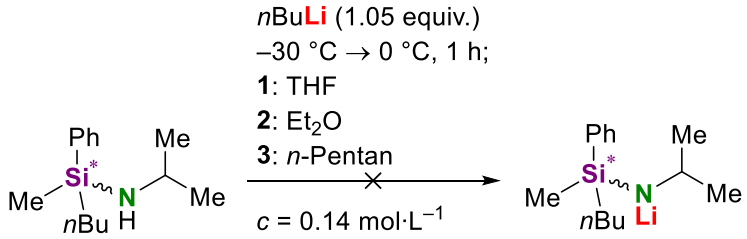


167
$C_{20}H_{23}NSi$
305.50 g·mol^{-1}

258, **M** = Li
259, **M** = Mg

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.10.8 Versuchte Kristallisation des *rac*-*n*-Butylmethylphenyl-*iso*-propyllithiumamidsilans (*rac*-260)

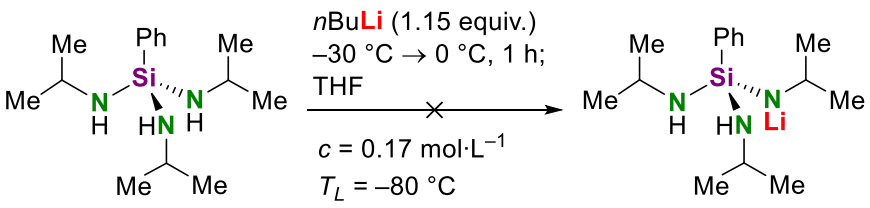


rac-**174**
$C_{14}H_{25}NSi$
235.45 g·mol^{-1}

rac-**260**
$C_{21}H_{36}OSi$
332.60 g·mol^{-1}

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.10.9 Versuchte Kristallisation des Phenyl-tri(*iso*-propyllithiumamid)silans (261)



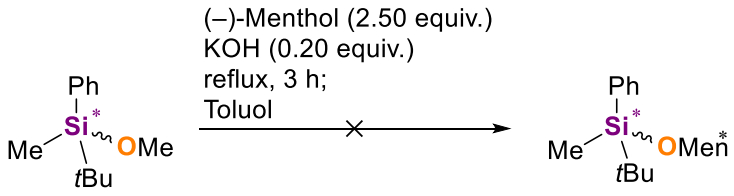
133
$C_{15}H_{29}N_3Si$
279.50 g·mol^{-1}

261
$C_{15}H_{28}LiN_3Si$
285.43 g·mol^{-1}

Es konnten keine Kristalle beobachtet werden, sodass keine Untersuchung der entsprechenden Festkörperstruktur möglich war.

6.2.11 Transformationen an racemischen Monomethoxysilanen

6.2.11.1 Versuchter Alkoxyaustausch von *rac*-*tert*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-169) mittels (–)-Menthol

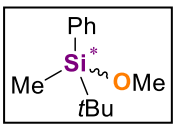


rac-**169**
$C_{12}H_{20}OSi$
208.38 g·mol^{-1}

170
$C_{21}H_{36}OSi$
332.60 g·mol^{-1}

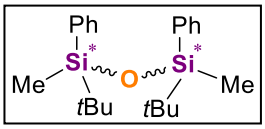
Angelehnt an die Vorschrift von SOMMER *et al.*[213] wurde *tert*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-**169**, 100 mg, 0.48 mmol, 1.00 equiv.) in 5 mL Toluol gelöst. Danach wurde (–)-Menthol (187 mg, 1.20 mmol, 2.50 equiv.) sowie Kaliumhydroxid (5.39 mg, 0.10 mmol, 0.20 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 3 h wurde die Reaktionslösung bei einer Temperatur von 110 °C unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde der Umsatz sowie die Selektivität der Reaktion mithilfe von GC/EI-MS-Analytik analysiert und nicht weiter aufgereinigt, da das erwartete Produkt, das Menthoxysilan **170**, nicht gebildet wurde und hauptsächlich Edukt *rac*-**169** und Siloxan **171** detektiert wurde.[i]

Edukt, Methoxysilan *rac*-170



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 3.44 min); *m/z* (%): 208 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 193 (1) [$(M–CH_3)^+$], 151 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 121 (40) [$(C_6H_5OSi)^+$], 105 (8) [$(C_6H_5Si)^+$].

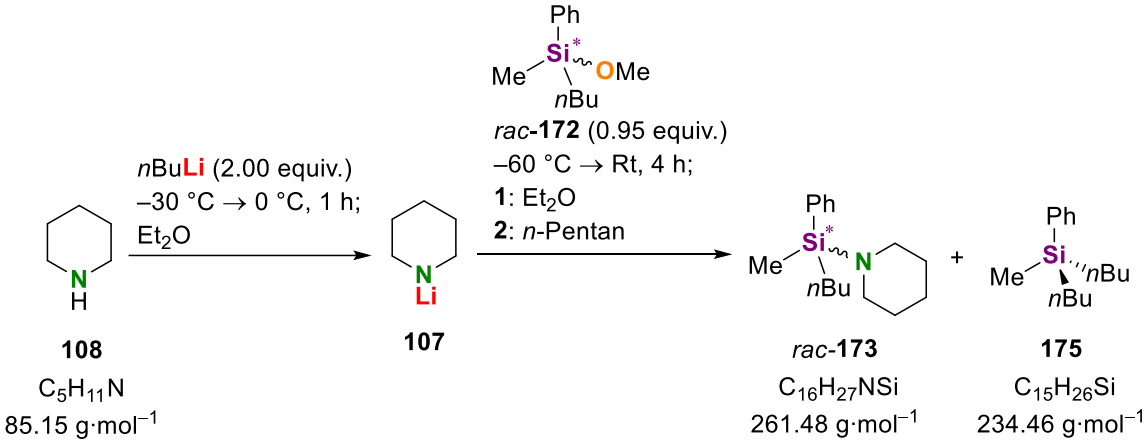
Nebenprodukt, Siloxan 171



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.50 min); *m/z* (%): 370 (3) [$(M)^{+\cdot}$], 355 (5) [$(M–CH_3)^+$], 283 (61) [$(M–2xCH_3,C_4H_9)^+$], 226 (13) [$(M–2xCH_3,2xC_4H_9)^+$], 75 (100) [$(C_2H_7OSi)^+$].

[i] Die Details der Untersuchungen werden in Kapitel 4.1.6 der Arbeit diskutiert.

6.2.11.2 Selektivitätsstudien an *n*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-172) mittels Lithiumnucleophilen



108
$C_5H_{11}N$
85.15 g·mol^{-1}

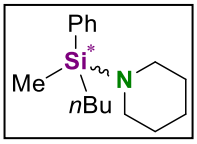
107

rac-**173**
$C_{16}H_{27}NSi$
261.48 g·mol^{-1}

175
$C_{15}H_{26}Si$
234.46 g·mol^{-1}

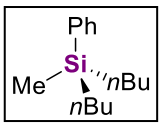
Piperidin (**108**, 53.8 mg, 0.63 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 5 mL Lösungsmittel (Diethylether und *n*-Pentan) gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.51 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 1.26 mmol, 2.00 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmt. Danach wurde das racemische Methoxysilan (*rac*-**172**, 125 mg, 0.60 mmol, 0.95 equiv.) bei –60 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 4 h bei Rt gerührt. Die Reaktionslösung wurde nach Zugabe des Methoxysilans *rac*-**172** mithilfe von GC/EI-MS-Analytik untersucht und hinsichtlich Umsatz sowie Selektivität analysiert.

Produkt, Aminosilan *rac*-173



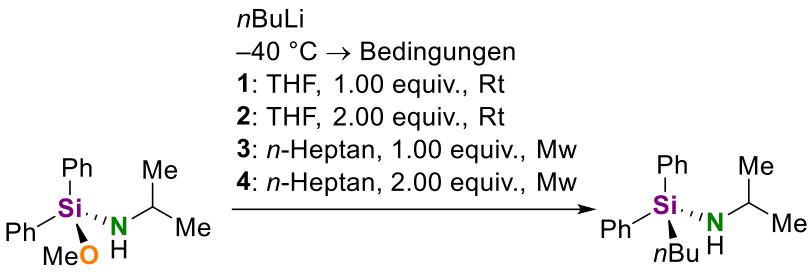
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.16 min); *m/z* (%): 261(21) [$(M)^{+\cdot}$], 260 (13) [$(M–H)^+$], 246 (6) [$(M–CH_3)^+$], 204 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 177 (5) [$(C_{11}H_{17}Si)^+$], 121 (100) [$(C_7H_9Si)^+$].

Produkt, Organosilan 175



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 4.53 min); *m/z* (%): 234 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 219 (1) [$(M–CH_3)^+$], 177 (50) [$(M–C_4H_9)^+$], 121 (100) [$(C_7H_9Si)^+$], 105 (16) [$(C_6H_9Si)^+$],

6.2.12 Versuchte Substitution mittels *n*-Butyllithium an Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilan (117)



117
$C_{16}H_{21}NOSi$
271.44 g·mol^{-1}

262
$C_{19}H_{27}NSi$
297.52 g·mol^{-1}

Methoxydiphenyl-*iso*-propylamino-silan (**117**, 100 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL des entsprechenden Lösungsmittels (THF oder *n*-Heptan) gelöst. Danach wurde *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 1.00 equiv. bzw. 2.00 equiv.) bei –40 °C der Reaktionslösung hinzugegeben.

1 & **2**: Über einen Zeitraum von 3 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 10 h bei Rt gerührt.

3 & **4**: Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 100 W, t = 1 h, T_{soll} = 60 °C, T_{ist} = 60 °C, PowerMax) erhitzt.

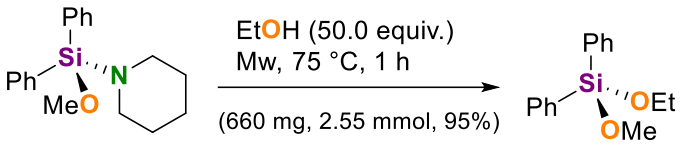
Im Anschluss wurde die Lösung mithilfe von GC/EI-MS-Analytik untersucht und dem Reaktionsgemisch wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Daraufhin wurde aus dem Rückstand ein ^{1}H- sowie ^{29}Si-Spektrum aufgenommen und analysiert. Eine Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte nicht.

Tabelle 6.2.12 Übersicht der mittels GC/EI-MS- und NMR-spektroskopisch analysierten Beobachtungen der versuchten Lithiumalkylsubstitution in Abhängigkeit der genutzten Äquivalente an *n*-Butyllithium und des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Äquivalente an *n*BuLi	Lösungsmittel	Beobachtung mittels GC/EI-MS / NMR
1	1.00 equiv.	THF	Geringer Umsatz von **117** zu **262**
2		*n*-Heptan	
3	2.00 equiv.	THF	Unselektive Substitution
4		*n*-Heptan	Unselektive Substitution

6.2.13 Alkoholysen an Amino- und Aminomethoxysilanen mittels unterschiedlicher Alkohole

6.2.13.1 Synthese von Ethoxymethoxydiphenylsilan (181) mittels Ethanolyse von Methoxydiphenylpiperidinosilan (110)



110
$C_{18}H_{23}NOSi$
297.47 g·mol^{-1}

181
$C_{15}H_{18}O_2Si$
258.39 g·mol^{-1}

Methoxydiphenylpiperidinosilan (**110**, 800 mg, 2.69 mmol, 1.00 equiv.) wurde in EtOH (6.19 g, 134 mmol, 7.85 mL, 50.0 equiv.) bei Rt gelöst. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 50 W, t = 1 h, T_{soll} = 75 °C, T_{ist} = 75 °C, PowerMax) für 1 h erhitzt. Im Anschluss wurden dem Rohprodukt unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Ohne weitere Aufreinigung wurde das Ethoxymethoxysilan (**181**, 660 mg, 2.55 mmol, 95%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.14 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H; OCH_2CH_3), 3.47 (s, 3H; OCH_3), 3.78 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H; OCH_2CH_3), 7.19-7.21 (m, 6H; 4x CH_{meta} + 2x CH_{para}), 7.83 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.4 Hz, 4H; 4x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 18.8 (OCH_2CH_3), 51.0 (OCH_3), 59.4 (OCH_2CH_3), 128.5 ($C_{meta}H$, überlagert von C_6D_6)[i], 130.9 ($C_{para}H$), 133.9 (C_q), 135.7 ($C_{ortho}H$) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –35.9 (Si) ppm.

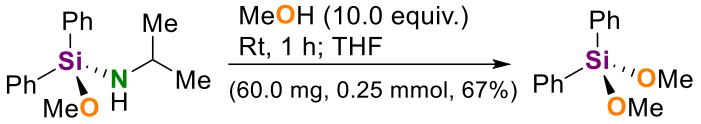
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 4.98 min); m/z (%): 258 (10) [$(M)^{+\cdot}$], 213 (23) [$(M–OCH_2CH_3)^+$], 181 (100) [$(M–C_6H_5)^+$], 104 (44) [$(C_3H_8O_2Si)^+$], 77 (31) [$(C_6H_5)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 69.73%	H: 7.02%
exp.:	C: 70.1%	H: 7.2%

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

6.2.13.2 Synthese von Dimethoxydiphenylsilan (109) mittels Methanolyse von Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilan (117)



117
$C_{16}H_{21}NOSi$
271.44 g·mol^{-1}

109
$C_{14}H_{16}O_2Si$
244.36 g·mol^{-1}

Methoxydiphenyl-*iso*-propylamino-silan (**117**, 100 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL THF gelöst. Anschließende wurde Methanol (118 mg, 3.68 mmol, 0.15 mL, 10.0 equiv.) bei Rt hinzugegeben. Die Reaktion wurde innerhalb von einer Stunde mittels *in situ* FTIR-spektroskopischen Untersuchungen untersucht.[i] Im Anschluss wurden dem Rohprodukt unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Ohne weitere Aufreinigung wurde das Dimethoxysilan (**109**, 60.0 mg, 0.25 mmol, 67%) als farblose Flüssigkeit erhalten. Die charakterisierten Daten des Produkts **109** stimmen hierbei mit der Literatur überein.[324]

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 3.47 (s, 6H; 2x OCH_3), 7.18-7.21 (m, 6H; 4x CH_{meta} + 2x CH_{para}), 7.79-7.82 (m, 4H; 4x CH_{ortho}) ppm.

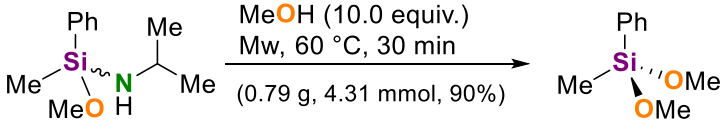
{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 51.0 (OCH_3), 128.6 (C_{meta}H, überlagert von C_6D_6)[ii], 130.9 (C_{para}H), 133.4 (C_q), 135.7 (C_{ortho}H) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –29.4 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 4.78 min); *m/z* (%): 244 (28) [$(M)^{+\cdot}$], 213 (5) [$(M–OCH_3)^+$], 167 (100) [$(M–C_6H_5)^+$], 136 (7) [$(C_7H_8OSi)^+$], 105 (10) [$(C_6H_5Si)^+$].

Elementaranalyse	theor.:	C: 68.81%	H: 6.60%
	exp.:	C: 68.7%	H: 6.70%

6.2.13.3 Synthese von Dimethoxymethylphenylsilan (122) mittels Methanolyse von *rac*-Methoxymethylphenyl-*iso*-propylaminosilan (*rac*-123)



rac-**123**
$C_{11}H_{19}NOSi$
209.36 g·mol^{-1}

122
$C_9H_{14}O_2Si$
182.29 g·mol^{-1}

[i] Die entsprechenden Details der jeweiligen Beobachtungen sind im Ergebnis- und Diskussionsteil zu finden.
[ii] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

rac-Methoxymethylphenyl-*iso*-propylaminosilan (*rac*-**123**, 1.00 g, 4.78 mmol, 1.00 equiv.) wurde in Methanol (1.53 g, 47.8 mmol, 1.93 mL, 10.0 equiv.) bei Rt gelöst. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 50 W, t = 30 min, T_{soll} = 60 °C, T_{ist} = 58 °C, PowerMax) für 30 min erhitzt. Im Anschluss wurden dem Rohprodukt unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Ohne weitere Aufreinigung wurde das Dimethoxysilan (**122**, 0.79 g, 4.31 mmol, 90%) als farblose Flüssigkeit erhalten. Die charakterisierten Daten des Produkts **122** stimmen hierbei mit der Literatur überein.[325]

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.30 (s, 3H; SiCH_3) , 3.39 (s, 6H; 2x OCH_3), 7.21-7.24 (m, 3H; 2x CH_{meta} + 1x CH_{para}), 7.70-7.72 (m, 2H; 2x CH_{ortho}) ppm.

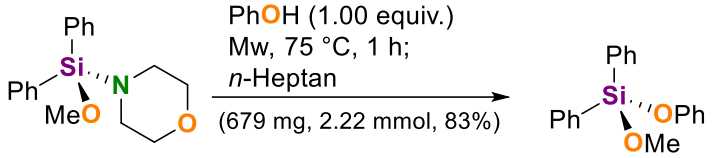
{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = –4.5 (SiCH_3) 50.6 (OCH_3), 128.6 (C_{meta}H, überlagert von C_6D_6)[i], 130.7 (C_{para}H), 134.8 (C_{ortho}H), 135.1 (C_q) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –15.4 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 5.78 min); *m/z* (%): 182 (10) [$(M)^{+\cdot}$], 167 (100) [$(M–CH_3)^+$], 151 (3) [$(M–OCH_3)^+$], 137 (29) [$(C_6H_5O_2Si)^+$], 105 (10) [$(M–C_6H_5)^+$].

Elementaranalyse	theor.:	C: 59.3%	H: 7.74%
	exp.:	C: 59.3%	H: 7.9%

6.2.13.4 Synthese von Methoxyphenoxydiphenylsilan (183) mittels Phenolyse von Methoxydiphenylmorpholinosilan (111)



111
$C_{17}H_{21}NO_2Si$
299.45 g·mol^{-1}

183
$C_{19}H_{18}O_2Si$
306.44 g·mol^{-1}

Methoxydiphenylmorpholinosilan (**111**, 800 mg, 2.67 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 12 mL *n*-Heptan bei Rt gelöst. Anschließend wurde Phenol (252 mg, 2.67 mmol, 1.00 equiv.) bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 1 h, T_{soll} = 80 °C, $T_{ist,const.}$ = 75 °C, PowerMax) für 1 h erhitzt. Im Anschluss wurden dem Rohprodukt unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das Phenoxymethoxysilan

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

(**183**, 679 mg, 2.22 mmol, 83%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (250 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 3.46 (s, 3H; OCH_3), 6.78 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 1H; 1x CH_{ar}), 6.99-7.03 (m, 2H; 2x CH_{ar}), 7.10-7.17 (m, 8H; 8x CH_{ar}, überlagert von C_6D_6)[i], 7.82-7.84 (m, 4H; 4x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 51.4 (OCH_3), 120.4 (C_{ar}H), 122.6 (C_{ar}H), 128.7 (C_{ar}H, überlagert von C_6D_6)[ii], 130.2 (C_{ar}H), 131.2 (C_{ar}H), 132.9 (C_q), 135.7 (C_{ortho}H), 155.4 (C_q), ppm.

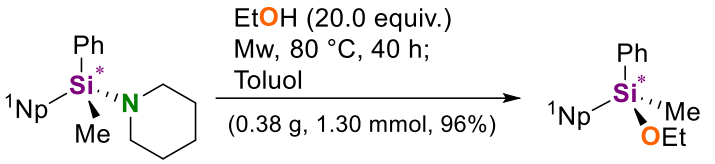
{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –33.1 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.14 min); *m/z* (%): 306 (100) [$(M)^{+\cdot}$], 275 (4) [$(M–OCH_3)^+$], 229 (30) [$(M–C_6H_5)^+$], 213 (100) [$(M–OC_6H_5)^+$], 121 (12) [$(C_6H_5OSi)^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 74.47%	H: 5.92%
exp.:	C: 74.1%	H: 6.1%

6.2.13.5 Synthese von Ethoxymethylnaphthylphenylsilan (168) mittels Alkoholyse von Methylnaphthylphenyl-*iso*-propylaminosilan (166)



166
e.r. ≥ 99:1
$C_{22}H_{25}NSi$
331.53 g·mol^{-1}

168
e.r. = 70:30
$C_{19}H_{20}OSi$
292.45 g·mol^{-1}

Das Si-stereogene Aminosilan **166** (0.45 g, 1.36 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 12 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde Ethanol (1.25 g, 27.2 mmol, 1.58 mL, 20.0 equiv.) hinzugegeben. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 1 h, T_{soll} = 85 °C, $T_{ist,const.}$ = 80 °C, PowerMax) für 40 h erhitzt. Im Anschluss wurden dem Rohprodukt unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar).

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.
[ii] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

Das Ethoxysilan (**168**, 0.38 g, 1.30 mmol, 96%, *e.r.* = 70:30) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (115 °C, $4.6 \cdot 10^{-5}$ mbar) als farbloses hochviskoses Öl erhalten.[i] Die Enantiomerenreinheit wurde mithilfe von chiraler HPLC-Analytik quantifiziert, wobei keine Bestimmung der absoluten Konfiguration des Si-stereogenen Produkts erfolgte.[ii]

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.72 (s, 3H; SiCH_3), 1.11 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.9 Hz, 3H; CH_2CH_3), 3.61-3.69 (m, 2H; OCH_2), 7.13-7.18 [m, 3H; $C_{ar}H$ (überlagert von C_6D_5H)], 7.19-7.23 (m, 2H; $C_{ar}H$), 7.32 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1H; $C_{ar}H$), 7.63-7.66 (m, 1H; $C_{ar}H$), 7.66-7.69 (m, 2H; $C_{ar}H$), 7.72 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.9 Hz, 1H; $C_{ar}H$), 7.92 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H; $C_{ar}H$), 8.42-8.45 (m, 1H; $C_{ar}H$) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = –1.2 (SiCH$_3$), 18.9 (OCH_2CH_3), 59.6 (OCH_2), 125.7 (C_{ar}H), 126.2 (C_{ar}H), 126.7 (C_{ar}H), 128.6 (C_{ar}H), 128.7 (C_{ar}H), 129.5 (C_{ar}H), 129.5 (C_{ar}H), 130.3 (C_{ar}H), 131.5 (C_{ar}H), 134.4 (C_{ar}), 135.0 (C_{ar}H), 135.9 (C_{ar}H), 137.8 (C_{ar}), 138.1 (C_{ar}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = –2.3 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.37 min); *m/z* (%): 292 (73)) [$(M)^{+\cdot}$], 277 (100) [$(M\text{-}CH_3)^+$], 247 (17) [$(C_{17}H_{15}Si)^+$], 232 (89) [$(C_{16}H_{12}Si)^+$], 127 (36) [$(C_{10}H_7)^+$], 77 (17) [$(C_6H_5)^+$].

Chirale HPLC Chiralpak IC 250, *n*-Heptan/EtOH = 99:1, Q = 0.6 mL·min^{-1}, T = 15 °C, l = 225 nm; t_R = 9.77 min [**168**, 30.0%], 15.38 [*ent*-**168**, 70.0%].

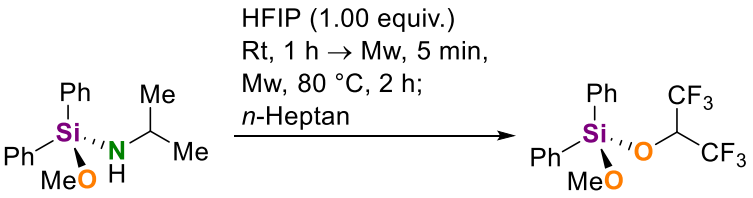
Elementaranalyse

theor.:	C: 78.03%	H: 6.89%
exp.:	C: 78.0%	H: 7.1%

[i] Die konstitutionell identische racemische Verbindung *rac*-**168** wurde mit einer Ausbeute von 90% (0.33 g, 1.13 mmol) unter Anwendung des gleichen Syntheseverfahrens erfolgreich isoliert und vollständig charakterisiert. Die methodisch identische chirale HPLC-Analyse ergab ein Enantiomerenverhältnis von *e.r.* = 50:50.

[ii] Vorarbeiten von JONATHAN BAUER zeigen auf, dass solche Alkoholysen an Si–N-Funktionalitäten unter Inversion der Konfiguration am Si-stereogenen Zentrum reagieren. Daher wurde auch für diese Reaktion Inversion angenommen.

6.2.13.6 Versuchte Synthese von Methoxydiphenyl(hexafluor-*iso*-propoxy)silan (189)

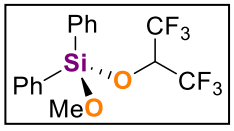


117
$C_{16}H_{21}NOSi$
271.44 g·mol^{-1}

189
$C_{16}H_{14}F_6O_2Si$
380.36 g·mol^{-1}

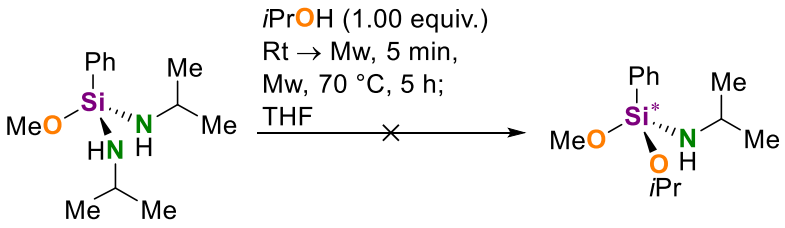
Methoxydiphenyl-*iso*-propylaminosilan (**117**, 70.0 mg, 0.26 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 2 mL *n*-Heptan bei Rt gelöst. Anschließend wurde HFIP (43.3 mg, 0.26 mmol, 1.00 equiv.) bei Rt hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss für ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 300 W, t = 2 h, T_{soll} = 85 °C, T_{ist} = 80 °C, PowerMax) erhitzt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik analysiert. Im Anschluss wurden dem Rohprodukt unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar) und der verbleibende Rückstand NMR-spektroskopisch analysiert. Das Alkoxymethoxysilan **189** konnte dabei nicht isoliert und charakterisiert werden, jedoch GC-MS-analytisch nachgewiesen werden.[i]

Produkt, Alkoxymethoxysilan 189



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 4.42 min); *m/z* (%): 380 (100) [(M)$^{+\cdot}$], 213 (14) [($C_{13}H_{13}OSi$)$^+$], 151 (3) [(C_3HF_6)$^+$], 105 (4) [(C_6H_5Si)$^+$], 91 (20) [(C_7H_7)$^+$].

6.2.13.7 Versuchte Synthese von Methoxyphenyl-*iso*-propoxy-*iso*-propylaminosilan (*rac*-184)



131
$C_{13}H_{24}N_2OSi$
252.43 g·mol^{-1}

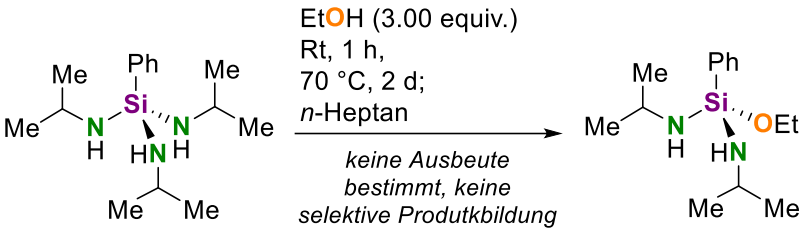
rac-**184**
$C_{13}H_{23}NO_2Si$
253.42 g·mol^{-1}

Methoxyphenyl-*iso*-propoxy-*iso*-propylaminosilan (**131**, 50.0 mg, 0.20 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL THF bei Rt gelöst. Anschließend wurde *iso*-Propanol (12.0 mg, 0.20 mmol, 1.00 equiv.) bei Rt

[i] In Kapitel 4.2 sind Details der versuchten Synthese näher beschrieben. Auch Variationen der Reaktionsbedingungen führten nicht zu erfolgreichen Synthese von **189**.

hinzugegeben. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 300 W, t = 5 h, T_{soll} = 75 °C, T_{ist} = 70 °C, PowerMax) für 5 h erhitzt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht. Im Anschluss wurden dem Rohprodukt unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar) und der verbleibende Rückstand mittels GC/EI-MS-Analytik sowie NMR-spektroskopisch analysiert. Hierbei wurde ersichtlich, dass das Edukt **131** reisoliert und keine Bildung des gewünschten *iso*-Propoxysilans *rac*-**184** beobachtet wurde.

6.2.13.8 Versuchte Synthese von Phenylethoxydi(*iso*-propylamino)silan (185)

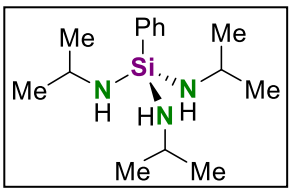


133
$C_{15}H_{29}N_3Si$
279.50 g·mol^{-1}

185
$C_{14}H_{26}N_2OSi$
266.46 g·mol^{-1}

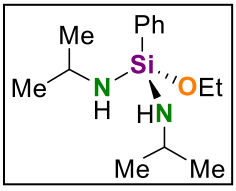
Phenyltri(*iso*-propylamino)silan (**133**, 100 mg, 0.36 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 2 mL THF bei Rt gelöst. Anschließend wurde Ethanol (49.8 mg, 1.08 mmol, 3.00 equiv.) bei Rt hinzugegeben, die Lösung für 1 h bei Rt gerührt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht. Daraufhin wurde die Reaktionslösung für 2 Tage bei 70 °C erhitzt, weiterhin gerührt und anschließend erneut mithilfe von GC/EI-MS-Analytik analysiert. Das gewünschte Ethoxysilan **185** konnte hierbei nicht isoliert werden, wobei ein Gemisch aus Edukt **133**, Ethoxysilan **185**, Diethoxysilan **186** und Triethoxysilan **187** beobachtet werden konnte.

Edukt, Triaminosilan 133



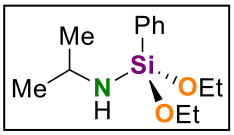
GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 8.69 min); *m/z* (%): 279 (35) [$(M)^{+\cdot}$], 264 (46) [$(M–CH_3)^+$], 221 (100) [$(M–NC_3H_8)^+$], 163 (86) [$(C_9H_{12}NSi)^+$], 105 (7) [$(C_6H_5Si)^+$].

1-fach Substitutionsprodukt, Ethoxysilan 185



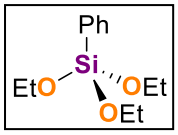
GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 8.21 min); *m/z* (%): 266 (16) [$(M)^{+\cdot}$], 251 (100) [$(M–CH_3)^+$], 221 (3) [$(M–OC_2H_3)^+$], 208 (91) [$(M–NC_3H_8)^+$], 105 (9) [$(C_6H_5Si)^+$].

2-fach Substitutionsprodukt, Diethoxysilan 186



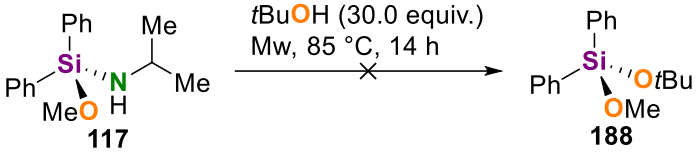
GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 7.66 min); *m/z* (%): 253 (3) [$(M)^{+\cdot}$], 238 (100) [$(M–CH_3)^+$], 208 (4) [$(M–OC_2H_3)^+$], 195 (47) [$(M–NC_3H_8)^+$], 105 (9) [$(C_6H_5Si)^+$].

3-fach Substitutionsprodukt, Triethoxysilan 187



GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 7.09 min); *m/z* (%): 240 (25) [$(M)^{+\cdot}$], 225 (5) [$(M–CH_3)^+$], 195 (58) [$(M–OC_2H_3)^+$], 147 (100) [$(C_6H_{15}O_2Si)^+$], 105 (9) [$(C_6H_5Si)^+$].

6.2.13.9 Versuchte Synthese von *tert*-Butoxymethoxydiphenylsilan (188)



117

$C_{16}H_{21}NOSi$

271.44 g·mol^{-1}

188

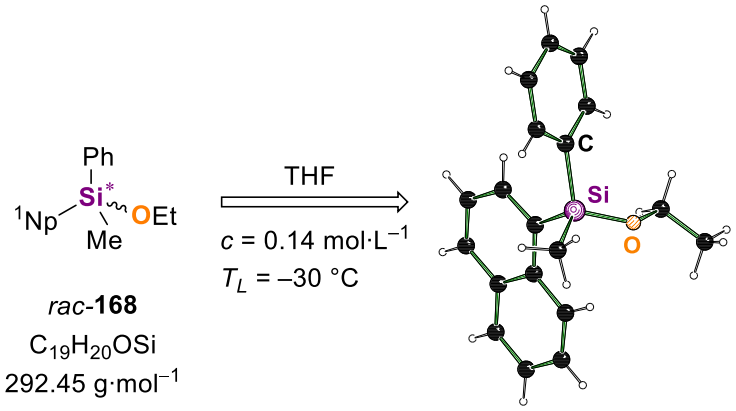
$C_{17}H_{22}O_2Si$

286.45 g·mol^{-1}

Methoxydiphenyl-*iso*-propylamino-silan (**117**, 100 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) wurde bei Rt in *tert*-Butanol (819 mg, 11.1 mmol, 1.05 mL, 30.0 equiv.) gelöst. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 300 W, t = 1 h, T_{soll} = 110 °C, T_{ist} = 85 °C, PowerMax) erhitzt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik analysiert. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung erneut in einer Labormikrowelle (P = 300 W, t = 13 h, T_{soll} = 110 °C, T_{ist} = 85 °C, PowerMax) erhitzt. Erneut wurde eine GC/EI-MS-Analytik aufgenommen, um den Umsatz sowie die Selektivität der Reaktion zu analysieren. Dabei führten auch Modifikationen der Reaktionsbedingungen zu keiner erfolgreichen Synthese des *tert*-Butoxymethoxysilans **188**.

6.2.14 Kristallisation von synthetisierten Alkoxysilanen

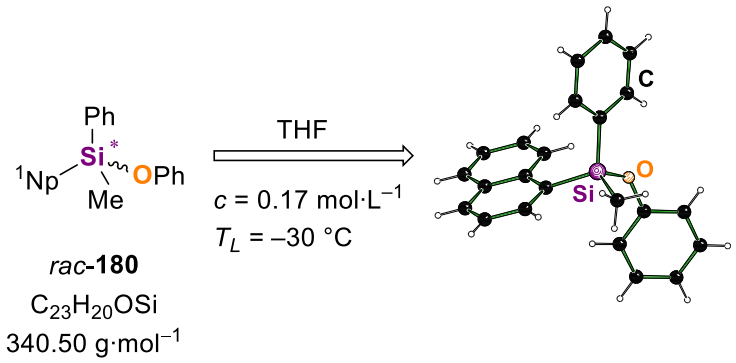
6.2.14.1 Kristallisation von *rac*-Ethoxymethyl-1-naphthylphenylsilan (*rac*-168)[i]



rac-**168**
$C_{19}H_{20}OSi$
292.45 g·mol^{-1}

Nach 5 d Lagerung bei –30 °C wurde eine Kristallbildung in THF beobachtet. Die farblosen Kristalle in Form von kleinen Plättchen wurden einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen; die Festkörperstruktur konnte erfolgreich aufgeklärt werden.

6.2.14.2 Kristallisation von *rac*-Methyl-1-naphthylphenoxyphenylsilan (*rac*-180)[ii]



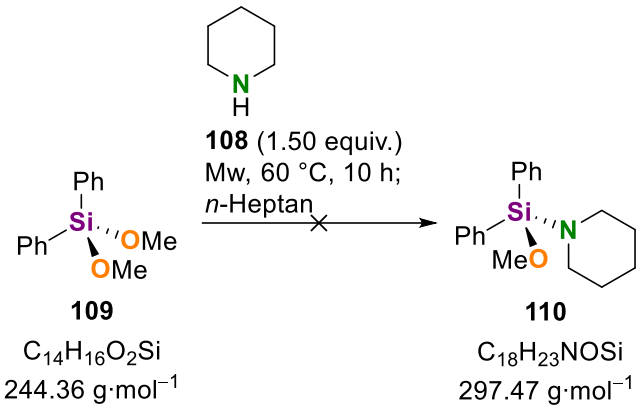
rac-**180**
$C_{23}H_{20}OSi$
340.50 g·mol^{-1}

Nach 1 d Lagerung bei –30 °C wurde eine Kristallbildung in THF beobachtet. Die farblosen Kristalle in Form von kleinen Plättchen wurden einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen; die Festkörperstruktur konnte erfolgreich aufgeklärt werden.

[i] Die vollständige Charakterisierung des Ethoxysilans *rac*-**168** erfolgte in der zuvor durchgeführten Masterarbeit.
[ii] Die vollständige Charakterisierung des Phenoxysilans *rac*-**180** erfolgte in der zuvor durchgeführten Masterarbeit.

6.2.15 Versuchte metallfreie Syntheseansätze zu Si–N-funktionalisierten Silanen

6.2.15.1 Versuchte metallfreie Synthese von Methoxydiphenylpiperidinosilan (110) mit Piperidin

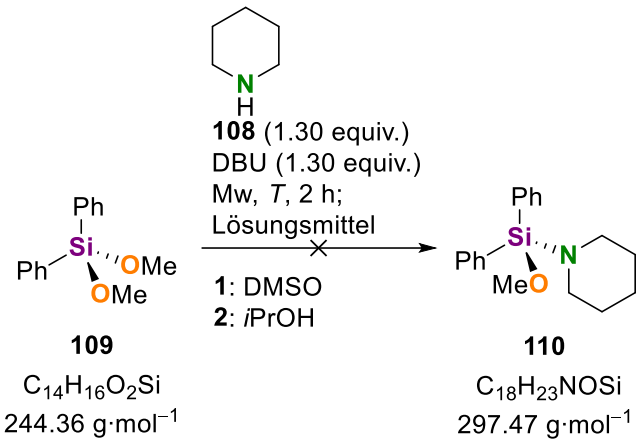


109
$C_{14}H_{16}O_2Si$
244.36 g·mol^{-1}

110
$C_{18}H_{23}NOSi$
297.47 g·mol^{-1}

Dimethoxydiphenylsilan (**109**, 191 mg, 0.78 mmol, 1.00 equiv.) wurde in *n*-Heptan bei Rt gelöst. Anschließend wurde Piperidin (**108**, 6.19 g, 1.17 mmol, 1.50 equiv.) bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 150 W, t = 10 h, T_{soll} = 75 °C, T_{ist} = 60 °C, PowerMax) erhitzt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik analysiert. Im Anschluss wurden dem Rohprodukt unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar) und der verbleibende Rückstand wurde erneut mittels GC/EI-MS-Analytik sowie NMR-spektroskopisch analysiert. Das Aminomethoxysilan **110** wurde hierbei nicht nachgewiesen.

6.2.15.2 Versuchte metallfreie Synthese von Methoxydiphenylpiperidinosilan (110) mit Piperidin unter Zusatz von DBU



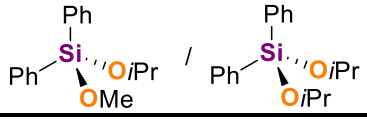
109
$C_{14}H_{16}O_2Si$
244.36 g·mol^{-1}

110
$C_{18}H_{23}NOSi$
297.47 g·mol^{-1}

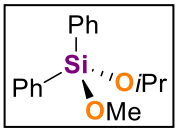
Dimethoxydiphenylsilan (**109**, 100 mg, 0.41 mmol, 1.00 equiv.) wurde im entsprechenden Lösungsmittel (DMSO oder *iso*-Propanol) bei Rt gelöst. Anschließend wurde Piperidin (**108**, 45.3 mg, 0.53 mmol, 1.30 equiv.) und DBU (81.0 mg, 0.53 mmol, 1.30 equiv.) bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 2 h,

PowerMax) für 10 h erhitzt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert.

Tabelle 6.2.13 Übersicht der mittels GC/EI-MS-analysierten Beobachtungen der versuchten metallfreien Aminsubstitution an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und des verwendeten Lösungsmittels.

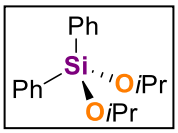
Eintrag	Temperatur	Lösungsmittel	Beobachtung[i]
1	T_{soll} = 100 °C, T_{ist} = 100 °C	DMSO	keine Produktbildung, lediglich DBU in GC-MS sichtbar
2	T_{soll} = 80 °C, T_{ist} = 80 °C	*i*PrOH	keine Produktbildung, allerdings Bildung von Alkoxysilanen nachweisbar 

Nebenprodukt, *iso*-Propoxymethoxysilan 198



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.04 min); *m/z* (%): 272 (3) [$(M)^{+\cdot}$], 257 (4) [$(M–CH_3)^+$], 213 (88) [$(M–OC_3H_7)^+$], 195 (22) [$(M–C_6H_5)^+$], 153 (100) [$(C_7H_9O_2Si)^+$].

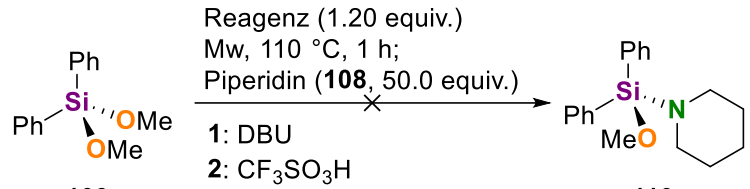
Nebenprodukt, Di-*iso*-Propoxysilan 199



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.16 min); *m/z* (%): 300 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 285 (14) [$(M–CH_3)^+$], 241 (59) [$(M–OC_3H_7)^+$], 223 (30) [$(M–C_6H_5)^+$], 199 (100) [$(C_{12}H_{11}OSi)^+$].

[i] Weitere Ausführungen zur Bildung der Alkoxysilane unter Verwendung von *iso*-Propanol in der Reaktionslösung werden in Kapitel 6.2.16 dargestellt und detailliert in Kapitel 4.3 diskutiert.

6.2.15.3 Versuchte metallfreie Synthese von Methoxydiphenylpiperidinosilan (110) unter Verwendung eines Überschusses Piperidin



109
$C_{14}H_{16}O_2Si$
244.36 g·mol^{-1}

110
$C_{18}H_{23}NOSi$
297.47 g·mol^{-1}

Dimethoxydiphenylsilan (**109**, 50.0 mg, 0.40 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 2 mL Piperidin (**108**, 20.5 mmol, 50.0 equiv.) bei Rt gelöst.

Für **1**: Anschließend wurde DBU (74.7 mg, 0.49 mmol, 1.20 equiv.) bei Rt hinzugegeben.

Für **2**: Anschließend wurde CF_3SO_3H (73.7 mg, 0.53 mmol, 1.20 equiv.) bei Rt hinzugegeben.

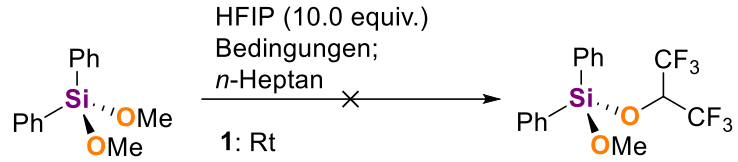
Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = s. Tabelle, t = 1 h, T_{soll} = 110 °C, T_{ist} = 110 °C, PowerMax) erhitzt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert.

Tabelle 6.2.14 Übersicht der mittels GC/EI-MS-analysierten Beobachtungen der versuchten metallfreien Aminsubstitution an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in Abhängigkeit der Leistung P der Labormikrowelle und des verwendeten Reagenzes.

Eintrag	Leistung, MW	Reagenz	Beobachtung
1	P = 200 W	DBU	keine Produktbildung
2	P = 100 W	CF_3SO_3H	keine Produktbildung

6.2.16 Methoxy-Alkoxyaustauschprozesse – Synthese von Alkoxymethoxysilanen

6.2.16.1 Versuchte Synthese von Methoxydiphenyl(hexafluor-*iso*-propoxy)silan (189) durch Alkoxyaustausch



109
$C_{14}H_{16}O_2Si$
244.36 g·mol^{-1}

189
$C_{16}H_{14}F_6O_2Si$
380.36 g·mol^{-1}

Dimethoxydiphenylsilan (**109**, 100 mg, 0.41 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 5 mL *n*-Heptan bei Rt gelöst. Anschließend wurde HFIP (688 mg, 4.09 mmol, 10.0 equiv.) bei Rt hinzugegeben.

Für **1**: Das Gemisch wurde für 3 h bei Rt gerührt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht.

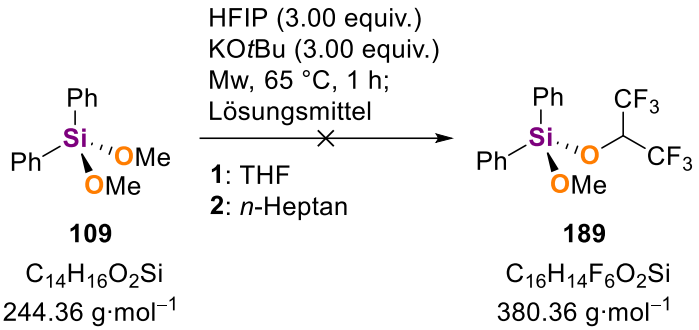
Für **2**: Zudem wurde DBU (93.5 mg, 0.61 mmol, 1.50 equiv.) dem Reaktionsgemisch bei Rt hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 3 h bei Rt gerührt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht.

Für **3**: Umgehend danach wurde das Reaktionsgemisch in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 1 h, T_{soll} = 80 °C, T_{ist} = 80 °C, PowerMax) erhitzt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht.

Für **4**: Zudem wurde DBU (93.5 mg, 0.61 mmol, 1.50 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde das Reaktionsgemisch in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 1 h, T_{soll} = 80 °C, T_{ist} = 80 °C, PowerMax) erhitzt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht.

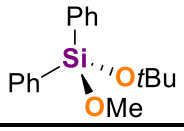
Das Alkoxymethoxysilan **189** konnte dabei nicht isoliert und charakterisiert werden, es fand keine weitere Aufreinigung des Rohprodukts in der Reaktionslösung statt.

6.2.16.2 Versuchte Synthese von Methoxydiphenyl(hexafluor-*iso*-propoxy)silan (189) durch Alkoxyaustausch

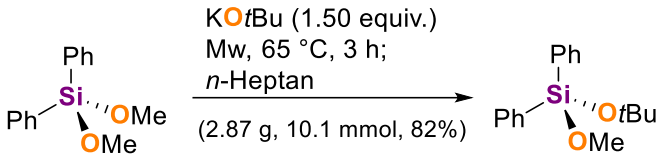


Dimethoxydiphenylsilan (**109**, 50.0 mg, 0.20 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL des entsprechenden Lösungsmittels (THF oder *n*-Heptan) bei Rt gelöst. Anschließend wurde HFIP (103 mg, 0.61 mmol, 3.00 equiv.) und KO*t*Bu (68.9 mg, 0.61 mmol, 3.00 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde das Reaktionsgemisch in einer Labormikrowelle (P = 100 W, t = 1 h, T_{soll} = 65 °C, T_{ist} = 65 °C, PowerMax) für 1 h erhitzt und danach mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht. Das Alkoxymethoxysilan **189** konnte dabei nicht isoliert und charakterisiert werden, es fand keine weitere Aufreinigung des Rohprodukts in der Reaktionslösung statt. In *n*-Heptan (**2**) wurde die Bildung des *tert*-Butoxymethoxysilans **188** nachgewiesen.

Tabelle 6.2.15 Übersicht der mittels GC/EI-MS-analysierten Beobachtungen der versuchten HFIP-Substitution an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels.

Eintrag	Lösungsmittel	Beobachtung
1	THF	keine Produktbildung
2	*n*-Heptan	Bildung von *tert*-Butoxymethoxydiphenylsilan **188** mittels GC/EI-MS nachweisbar 

6.2.16.3 Synthese von *tert*-Butoxymethoxydiphenylsilan (188)



109
$C_{14}H_{16}O_2Si$
244.36 g·mol^{-1}

188
$C_{17}H_{22}O_2Si$
286.45 g·mol^{-1}

Dimethoxydiphenylsilan (**109**, 3.00 g, 12.3 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 20 mL *n*-Heptan bei Rt gelöst. Anschließend wurde KO*t*Bu (2.07 g, 18.5 mmol, 1.50 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde das Reaktionsgemisch in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 3 h, T_{soll} = 65 °C, T_{ist} = 65 °C, PowerMax) erhitzt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Kaliummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das *tert*-Butoxymethoxysilan (**188**, 2.87 g, 10.1 mmol, 82%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (150 °C, 0.1 mbar) als farbloses viskoses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 1.29 [s, 9H; OC(C*H*$_3$)$_3$], 3.45 (s, 3H; SiOC*H*$_3$), 7.20-7.21 (m, 6H; 4x C*H*$_{meta}$ + 2x C*H*$_{para}$), 7.82-7.84 (m, 4H; 4x C*H*$_{ortho}$) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = 32.4 [OC(*C*H$_3$)$_3$], 50.9 (O*C*H$_3$), 74.2 [O*C*(CH$_3$)$_3$], 128.4 (*C*$_{meta}$H, überlagert von C_6D_6)[i], 130.5 (*C*$_{para}$H), 135.8 (*C*$_{ortho}$H), 135.9 (*C*$_q$) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –37.8 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode C (70 eV, t_R = 5.81 min); *m/z* (%): 286 (3) [(M)$^{+\cdot}$], 271 (85) [(M–CH$_3$)$^+$], 213 (56) [(M–OC$_4$H$_9$)$^+$], 183 (2) [(C$_{12}$H$_{11}$Si)$^+$], 105 (5) [(C$_6$H$_5$Si)$^+$].

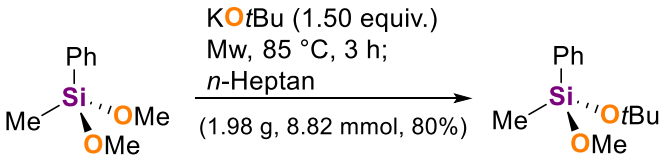
Elementaranalyse

theor.:	C: 71.28%	H: 7.74%
exp.:	C: 71.0%	H: 7.8%

Kristallstruktur siehe Kapitel 4.3.1; die Verbindung wurde in Diethylether gelöst (0.85 M) und kristallisierte nach 4 Tagen bei –30 °C.

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

6.2.16.4 Synthese von *tert*-Butoxymethoxymethylphenylsilan (*rac*-204)



122
$C_9H_{14}O_2Si$
182.29 g·mol^{-1}

rac-**204**
$C_{12}H_{20}O_2Si$
224.38 g·mol^{-1}

Dimethoxymethylphenylsilan (**122**, 2.00 g, 11.0 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 25 mL *n*-Heptan bei Rt gelöst. Anschließend wurde KO*t*Bu (1.85 g, 16.5 mmol, 1.50 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde das Reaktionsgemisch in einer Labormikrowelle (P = 300 W, t = 3 h, T_{soll} = 85 °C, T_{ist} = 85 °C, PowerMax) erhitzt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Lithiummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das *tert*-Butoxymethoxysilan (*rac*-**204**, 1.98 g, 8.82 mmol, 80%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (110 °C, 0.1 mbar) als farbloses flüssiges Öl erhalten.[i]

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 0.38 (s, 3H; SiCH_3), 1.28 [s, 9H; OC(CH_3)$_3$], 3.40 (s, 3H; SiOCH_3), 7.21-7.27 (m, 3H; 2x CH_{meta} + 1x CH_{para}), 7.78 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2H; 2x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = –1.2 (SiCH_3), 32.3 [OC(CH_3)$_3$], 50.5 (OCH_3), 73.4 [OC(CH$_3$)$_3$], 51.0 (OCH_3), 128.4 (C_{meta}H, überlagert von C_6D_6)[ii], 130.3 (C_{para}H), 134.8 (C_{ortho}H), 137.5 (C_q) ppm.

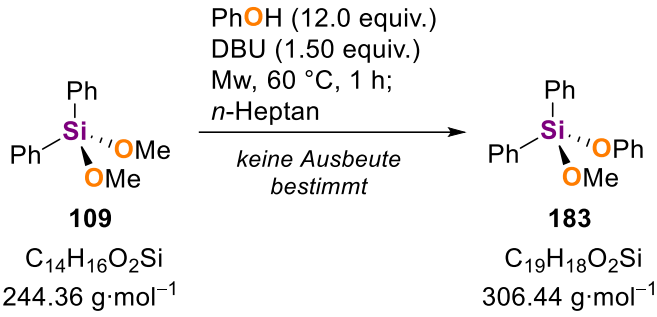
{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –23.9 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 6.86 min); *m/z* (%): 224 (1) [(M)$^{+\cdot}$], 209 (92) [(M–CH_3)$^+$], 153 (100) [($C_7H_9O_2Si$)$^+$], 151 (93) [(M–OC_4H_9)$^+$], 121 (5) [(C_6H_5OSi)$^+$].

Elementaranalyse			
	theor.:	C: 64.24%	H: 8.98%
	exp.:	C: 63.8%	H: 8.9%

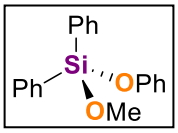
[i] Die Reaktion wurde hinsichtlich der Einflüsse der einzelnen Reaktionsparameter umfangreich untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4 diskutiert, die präparativ analog zum hier beschriebenen Verfahren durchgeführt wurden.
[ii] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.

6.2.16.5 Synthese von Methoxyphenoxydiphenylsilan (183)



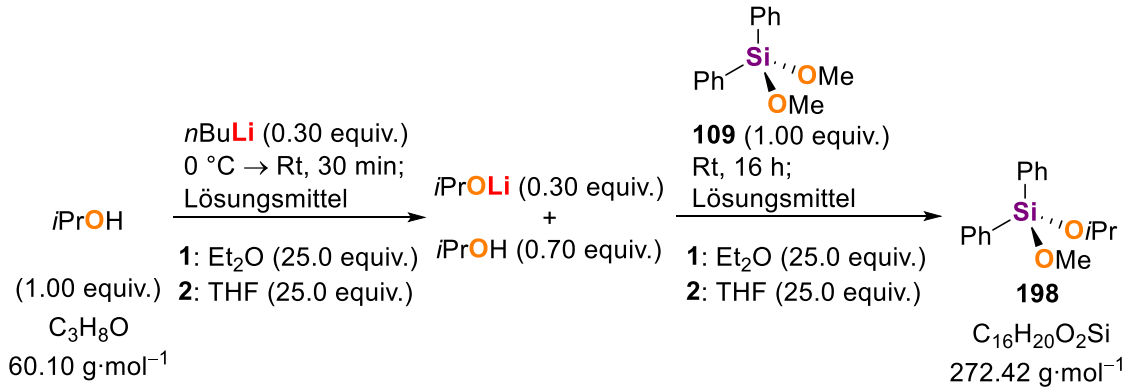
Dimethoxydiphenylsilan (**109**, 50.0 mg, 0.20 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 10 mL *n*-Heptan bei Rt gelöst. Anschließend wurde Phenol (231 mg, 2.46 mmol, 12.0 equiv.) und DBU (46.7 mg, 0.31 mmol, 1.50 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde das Reaktionsgemisch in einer Labormikrowelle (P = 100 W, t = 1 h, T_{soll} = 65 °C, T_{ist} = 60 °C, PowerMax) erhitzt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnte die selektive Bildung des gewünschten Produkts **183** nachgewiesen werden. Eine weitere Aufarbeitung des Rohprodukts wurde nicht vorgenommen.[i]

Produkt, Phenoxymethoxysilan 183



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.14 min); *m/z* (%): 306 (91) [$(M)^{+\cdot}$], 275 (3) [$(M–OC_3H_7)^+$], 229 (29) [$(M–C_6H_5)^+$], 213 (100) [$(M–OC_6H_5)^+$], 121 (13) [$(C_6H_5OSi)^+$].

6.2.16.6 Synthese des Methoxy-*iso*-propoxydiphenylsilans (198) mittels *iso*-Propanol und *n*-Butyllithium

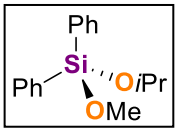


iso-Propanol (50.0 mg, 0.82 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL des entsprechenden Lösungsmittels (Diethylether oder THF) bei Rt gelöst. Im Anschluss wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.10 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.25 mmol, 0.30 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde

[i] Da die Verbindung bereits über eine Alkoholyse synthetisiert und erfolgreich isoliert sowie charakterisiert werden konnte, wurde hier keine Isolierung vorgenommen. Es handelt es sich um eine optimierte Reaktion, die durch Variation sämtlicher Parameter analysiert und in Kapitel 4.3 dieser Arbeit genauer diskutiert wird.

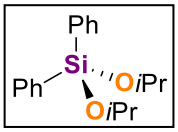
unter Rühren innerhalb von 30 min auf Rt erwärmt. Danach wurde das Dimethoxysilan (**109**, 1.08 mg, 0.82 mmol, 1.00 equiv.) bei Rt der Reaktionslösung hinzugegeben und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Das Verhältnis zwischen Edukt, Produkt und 2-fach-Substitutionsprodukt wurde mithilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantifiziert.[i]

Produkt, *iso*-Propoxymethoxysilan 198



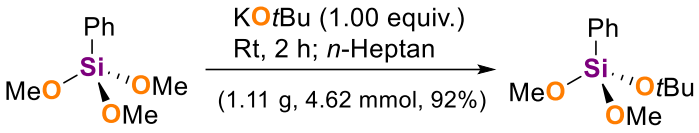
GC/EI-MS+FID Methode D (70 eV, t_R = 9.34 min); *m/z* (%): 272 (4) [$(M)^{+\cdot}$], 257 (4) [$(M–CH_3)^+$], 213 (75) [$(M–OC_3H_7)^+$], 195 (25) [$(M–C_6H_5)^+$], 153 (100) [$(C_7H_9O_2Si)^+$].

2-fach-Substitutionsprodukt, Di-*iso*-Propoxysilan 199



GC/EI-MS+FID Methode D (70 eV, t_R = 9.52 min); *m/z* (%): 300 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 285 (8) [$(M–CH_3)^+$], 241 (45) [$(M–OC_3H_7)^+$], 223 (27) [$(M–C_6H_5)^+$], 139 (100) [$(C_6H_7O_2Si)^+$].

6.2.16.7 Synthese von *tert*-Butoxydimethoxyphenylsilan (205)



67
$C_9H_{14}O_3Si$
198.29 g·mol^{-1}

205
$C_{12}H_{20}O_3Si$
240.37 g·mol^{-1}

Trimethoxyphenylsilan (**67**, 1.00 g, 5.04 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 30 mL *n*-Heptan bei Rt gelöst. Anschließend wurde KO*t*Bu (0.57 g, 5.04 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben und für 2 h bei Rt weiter gerührt. Im Anschluss wurde das als Koppelprodukt anfallende Kaliummethanolat unter einer inerten Atmosphäre abfiltriert und dem entstandenen Filtrat wurden unter vermindertem Druck die flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar). Das *tert*-Butoxydimethoxysilan (**205**, 1.11 g, 4.62 mmol, 92%) wurde nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (110 °C, 0.1 mbar) als farbloses flüssiges Öl erhalten.[ii]

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 1.35 [s, 9H; OC(CH_3)$_3$], 3.49 (s, 6H; 2x SiOCH_3), 7.21-7.25 (m, 3H; 2x CH_{meta} + 1x CH_{para}), 7.83-7.86 (m, 2H; 2x CH_{ortho}) ppm.

[i] Details sind der NMR-spektroskopischen Auswertung sind in Kapitel 4.3 angegeben und werden dort zudem diskutiert.
[ii] Die Reaktion wurde hinsichtlich der Einflüsse der einzelnen Reaktionsparameter umfangreich untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4 diskutiert, die präparativ analog zum hier beschriebenen Vorfahren durchgeführt wurden.

{^{1}H}^{13}C-NMR (151 MHz, C_6D_6): δ = 32.2 [OC(CH_3)$_3$], 50.9 (OCH_3), 73.8 [OC(CH$_3$)$_3$], 51.0 (OCH_3), 128.4 (C_{meta}H, überlagert von C_6D_6)[i], 130.7 (C_{para}H), 133.4 (C_q), 135.6 (C_{ortho}H) ppm.

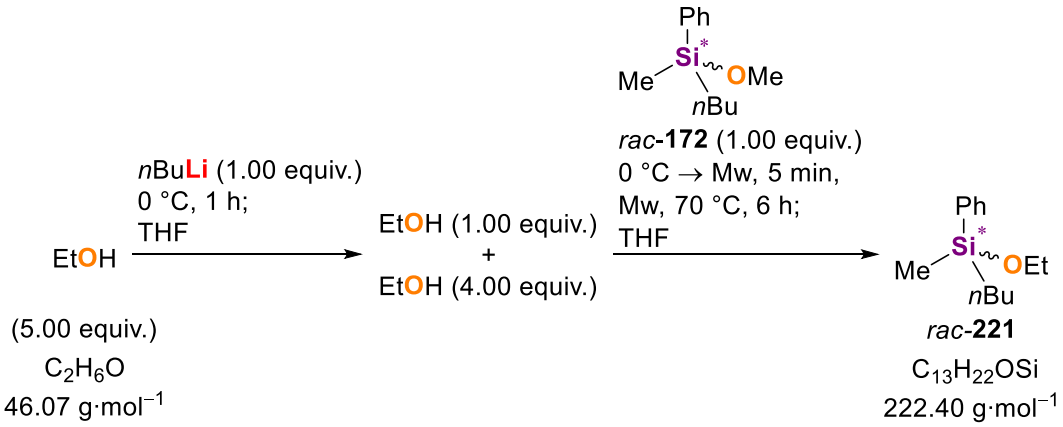
{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –60.7 (*Si*) ppm.

GC/EI-MS Methode B (70 eV, t_R = 7.18 min); *m/z* (%): 240 (1) [(M)$^{+\cdot}$], 225 (75) [(M–CH$_3$)$^+$], 167 (100) [(M–OC$_4$H$_9$)$^+$], 137 (20) [(C$_6$H$_5$O$_2$Si)$^+$], 77 (13) [(C$_6$H$_5$)$^+$].

Elementaranalyse

theor.:	C: 59.96%	H: 8.39%
exp.:	C: 59.8%	H: 8.4%

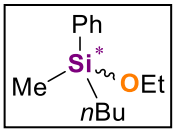
6.2.16.8 Methoxy-Ethoxyaustausch an *rac*-*n*-Butylmethoxymethylphenylsilan (*rac*-172) mittels Ethanol und katalytischen Mengen *n*-Butyllithium



Ethanol (55.3 mg, 1.20 mmol, 5.00 equiv.) wurde in 3 mL THF bei Rt gelöst. Im Anschluss wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.10 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.24 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde bei 0 °C für 1 h gerührt. Danach wurde das racemische Methoxysilan (*rac*-**172**, 50.0 mg, 0.24 mmol, 1.00 equiv.) bei 0 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 6 h, T_{soll} = 70 °C, T_{ist} = 70 °C, PowerMax) erhitzt. Die Reaktionslösung wurde stündlich mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität untersucht. Das Produkt, das Ethoxysilan *rac*-**221**, konnte hierbei als einziges Produkt neben Eduktresten nachgewiesen werden, wobei keine weitere Aufreinigung bzw. Bestimmung der Ausbeute vorgenommen wurde.[ii]

[i] Die Zuordnung des Signals erfolgte mithilfe von zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren.
[ii] Die genaue Auswertung der Experiments ist in Kapitel 4 der Arbeit zu finden.

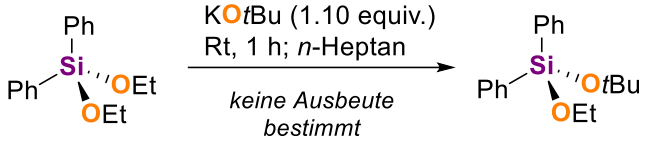
Produkt, Ethoxysilan *rac*-221



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 3.89 min); *m/z* (%): 207 (3) [(M–CH_3)$^+$], 165 (10) [(M–OC_4H_9)$^+$], 137 (38) [(C_7H_9OSi)$^+$], 121 (56) [(C_6H_5OSi)$^+$], 77 (6) [(C_6H_5)$^+$].

6.2.17 Ethoxy-Alkoxyaustauschprozesse – Synthese von Alkoxyethoxysilanen

6.2.17.1 Synthese von *tert*-Butoxyethoxydiphenylsilan (207)

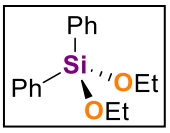


206
$C_{16}H_{20}O_2Si$
272.42 g·mol^{-1}

207
$C_{18}H_{24}O_2Si$
300.47 g·mol^{-1}

Diethoxydiphenylsilan (**206**, 100 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 5 mL *n*-Heptan bei Rt gelöst. Anschließend wurde KO*t*Bu (2.07 g, 0.40 mmol, 1.10 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung 1 h lang gerührt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik sowie NMR-spektroskopisch hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnte neben dem Edukt **206** ebenfalls das Produkt **207** mit beiden Analytikmethoden nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.3).

Edukt, Diethoxysilan 206

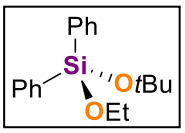


GC/EI-MS+FID Methode D (70 eV, t_R = 9.48 min); *m/z* (%): 272 (7) [(M)$^{+\cdot}$], 227 (16) [(M–OC_2H_5)$^+$], 194 (100) [($C_{10}H_{14}O_2Si$)$^+$], 183 (56) [($C_{12}H_{11}Si$)$^+$], 121 (6) [(C_6H_5OSi)$^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 1.15 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 6H, $SiOCH_2CH_3$), 3.79 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 4H, $SiOCH_2CH_3$), 7.20-7.22 (m, 6H; 4x CH_{meta} + 2x CH_{para}), 7.85-7.86 (m, 4H; 4x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –32.6 (*Si*) ppm.

Produkt, *tert*-Butoxyethoxysilan 207

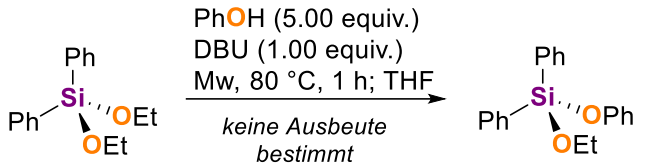


GC/EI-MS+FID Methode D (70 eV, t_R = 9.75 min); *m/z* (%): 300 (3) [(M)$^{+\cdot}$], 285 (97) [(M–CH_3)$^+$], 227 (38) [(M–OC_4H_9)$^+$], 183 (34) [($C_{12}H_{11}Si$)$^+$],121 (5) [(C_6H_5OSi)$^+$].

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 1.14 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H, $SiOCH_2CH_3$), 1.35 [s, 9H; $OC(CH_3)_3$], 3.76 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H, $SiOCH_2CH_3$), 7.20-7.21 (m, 6H; 4x CH_{meta} + 2x CH_{para}), 7.85-7.86 (m, 4H; 4x CH_{ortho}) ppm.

{^{1}H}^{29}Si-NMR (119 MHz, C_6D_6): δ = –39.5 (*Si*) ppm.

6.2.17.2 Synthese von Ethoxyphenoxydiphenylsilan (263)

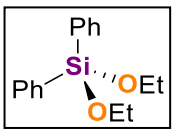


206
$C_{16}H_{20}O_2Si$
272.42 g·mol^{-1}

263
$C_{20}H_{20}O_2Si$
320.46 g·mol^{-1}

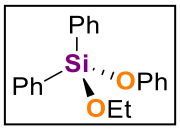
Dimethoxydiphenylsilan (**206**, 100 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL THF bei Rt gelöst. Anschließend wurde PhOH (173 mg, 1.84 mmol, 5.00 equiv.) sowie DBU (173 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde das Reaktionsgemisch in einer Labormikrowelle (P = 100 W, t = 1 h, T_{soll} = 80 °C, T_{ist} = 80 °C, PowerMax) erhitzt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnte neben dem Edukt **206** ebenfalls das Produkt **263** nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte nicht.

Edukt, Diethoxysilan 206



GC/EI-MS+FID Methode D (70 eV, t_R = 9.48 min); *m/z* (%): 272 (8) [$(M)^{+\cdot}$], 227 (18) [$(M–OC_2H_5)^+$], 194 (100) [$(C_{10}H_{14}O_2Si)^+$], 183 (24) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 121 (6) [$(C_6H_5OSi)^+$].

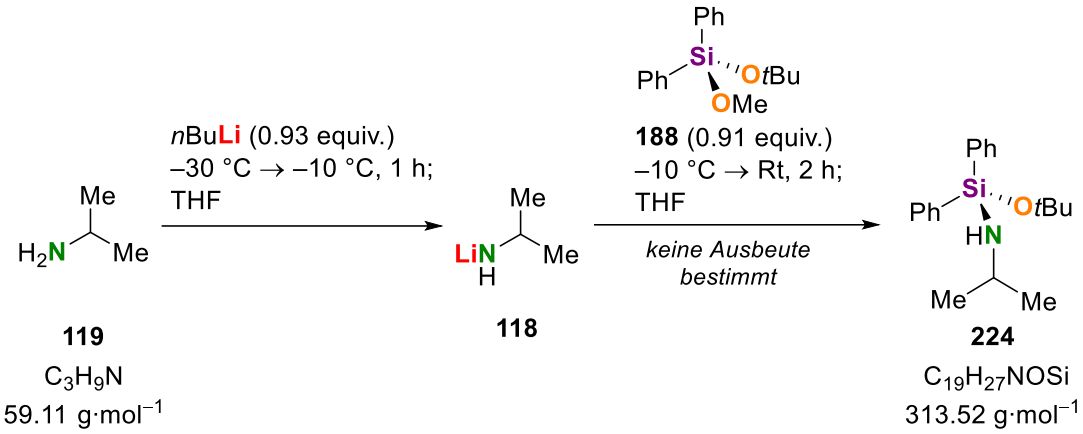
Produkt, Phenoxyethoxysilan 263



GC/EI-MS+FID Methode D (70 eV, t_R = 11.78 min); *m/z* (%): 320 (100) [$(M)^{+\cdot}$], 275 (11) [$(M–OC_2H_5)^+$], 227 (78) [$(M–OC_6H_5)^+$], 183 (56) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 121 (7) [$(C_6H_5OSi)^+$].

6.2.18 Selektive Methoxysubstitutionen am *tert*-Butoxymethoxydiphenylsilan (188)

6.2.18.1 Synthese von *tert*-Butoxy-*iso*-propylaminodiphenylsilan (224)



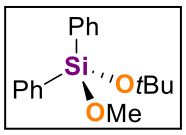
119
C_3H_9N
59.11 g·mol^{-1}

118

224
$C_{19}H_{27}NOSi$
313.52 g·mol^{-1}

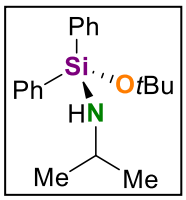
iso-Propylamin (**119**, 22.7 mg, 0.38 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL THF gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.14 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.36 mmol, 0.93 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 1 h auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das Alkoxymethoxysilan (**188**, 100 mg, 0.35 mmol, 0.91 equiv.) bei –10 °C der Reaktionslösung hinzugegeben und nachfolgend für weitere 2 h gerührt. Mithilfe von GC/EI-MS-Analytik wurde die Reaktionslösung nach Zugabe des Silans **188** fortlaufend hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnte neben dem Edukt **188** ebenfalls das Produkt **224** nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.3.4).

Edukt, *tert*-Butoxymethoxysilan 188



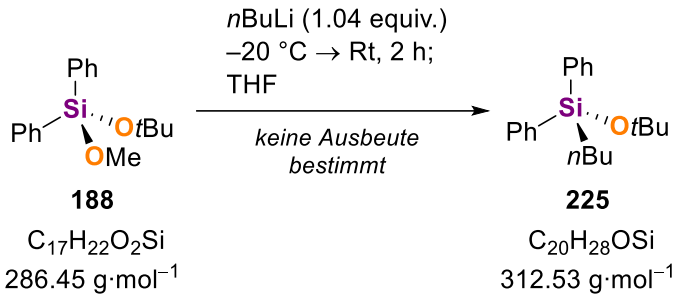
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.10 min); *m/z* (%): 286 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 271 (68) [$(M–CH_3)^+$], 213 (56) [$(M–OC_4H_9)^+$], 183 (23) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (10) [$(C_6H_5Si)^+$].

Produkt, *tert*-Butoxyaminosilan 224



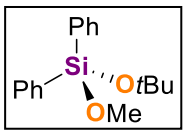
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.47 min); *m/z* (%): *m/z* (%): 313 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 298 (76) [$(M)^{+\cdot}$], 242 (11) [$(C_{14}H_{16}NOSi)^+$], 199 (100) [$(C_{12}H_{11}OSi)^+$], 183 (13) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$].

6.2.18.2 Synthese von *tert*-Butoxy-*n*-butyldiphenylsilan (225)



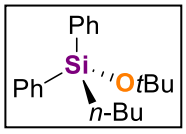
tert-Butoxymethoxydiphenylsilan (**188**, 100 mg, 0.35 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL THF gelöst. Im Anschluss wurde bei –20 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.15 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.36 mmol, 1.04 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 2 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 6 h bei Rt gerührt. Mithilfe von GC/EI-MS-Analytik wurde die Reaktionslösung nach Zugabe des Silans **188** fortlaufend hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnte neben dem Edukt **188** ebenfalls das Produkt **225** nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.3.4).

Edukt, *tert*-Butoxymethoxysilan 188



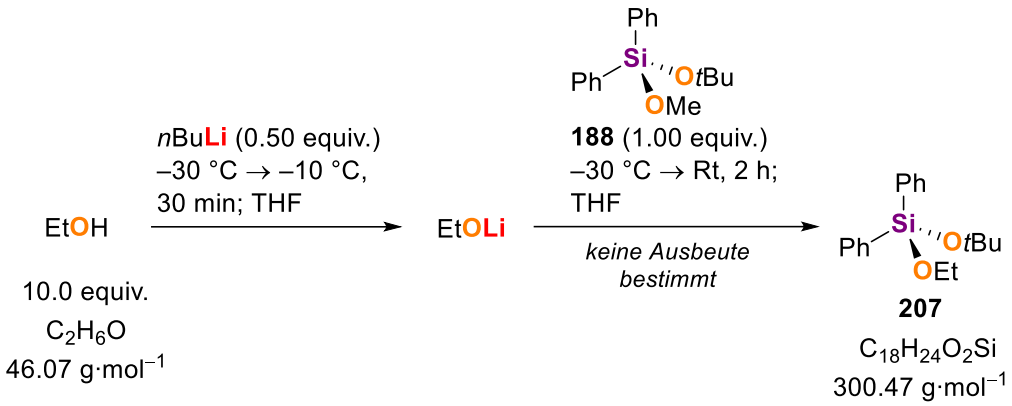
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.09 min); *m/z* (%): 286 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 271 (71) [$(M–CH_3)^+$], 213 (56) [$(M–OC_4H_9)^+$], 183 (26) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (10) [$(C_6H_5Si)^+$].

Produkt, *tert*-Butoxyaminosilan 225



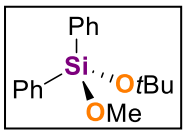
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.59 min); *m/z* (%): 297 (1) [$(M–CH_3)^+$], 255 (26) [$(M–C_4H_9)^{+\cdot}$], 239 (1) [$(M–OC_4H_9)^+$], 199 (100) [$(C_{12}H_{11}OSi)^+$], 183 (9) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$].

6.2.18.3 Synthese von *tert*-Butoxyethoxydiphenylsilan (207)



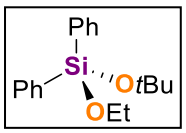
Ethanol (100 mg, 2.17 mmol, 10.0 equiv.) wurde in 2 mL THF gelöst. Im Anschluss wurde bei –30 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.04 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.11 mmol, 0.50 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 30 min auf –10 °C erwärmt. Danach wurde das *tert*-Butoxymethoxysilan (**188**, 62.2 mg, 0.22 mmol, 1.00 equiv.) bei –30 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 2 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 60 h bei Rt gerührt. Mithilfe von GC/EI-MS-Analytik wurde die Reaktionslösung nach Zugabe des Silans **188** fortlaufend hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnte neben geringen Mengen des Edukts **188** ebenfalls das Produkt **207** nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.3.4).

Edukt, *tert*-Butoxymethoxysilan 188



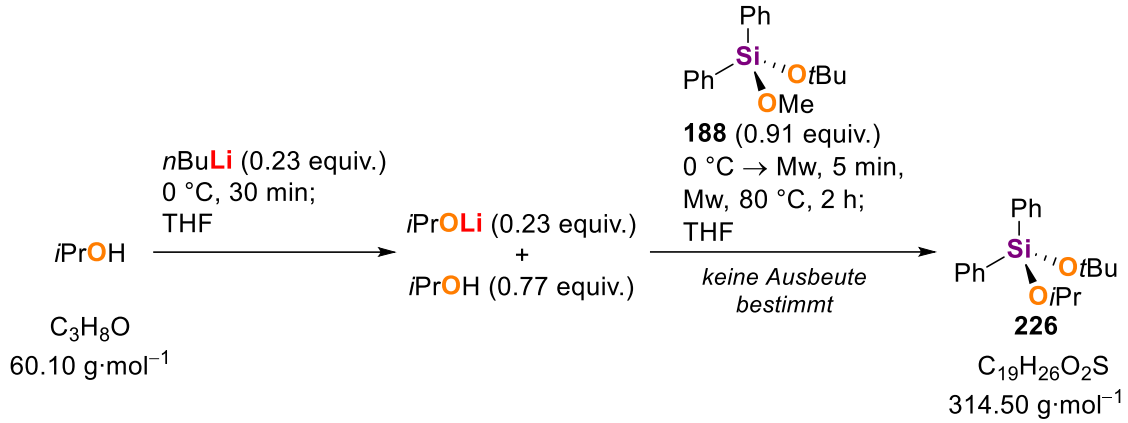
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 4.99 min); *m/z* (%): 286 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 271 (64) [$(M–CH_3)^+$], 213 (56) [$(M–OC_4H_9)^+$], 183 (26) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (11) [$(C_6H_5Si)^+$].

Produkt, *tert*-Butoxyethoxysilan 207



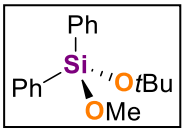
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.06 min); *m/z* (%): 300 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 285 (100) [$(M–CH_3)^+$], 227 (96) [$(M–OC_4H_9)^+$], 183 (37) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 121 (7) [$(C_6H_5OSi)^+$].

6.2.18.4 Synthese von *tert*-Butoxy-*iso*-propoxydiphenylsilan (226)



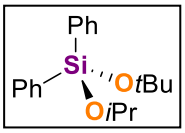
iso-Propanol (23.1 mg, 0.38 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 2 mL THF gelöst. Im Anschluss wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.03 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.09 mmol, 0.23 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wurde das *tert*-Butoxymethoxysilan (**188**, 110 mg, 0.35 mmol, 0.91 equiv.) bei 0 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Umgehend danach wurde das Reaktionsgemisch in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 2 h, T_{soll} = 80 °C, T_{ist} = 80 °C, PowerMax) erhitzt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnte neben dem Edukt **188** ebenfalls das Produkt **226** nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts erfolge nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.3.4).

Edukt, *tert*-Butoxymethoxysilan 188



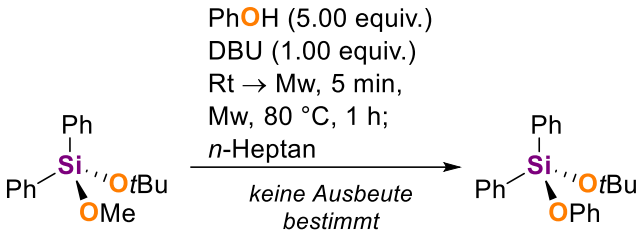
GC/EI-MS+FID Methode E (70 eV, t_R = 9.53 min); *m/z* (%): 286 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 271 (81) [$(M–CH_3)^+$], 213 (100) [$(M–OC_4H_9)^+$], 183 (22) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (5) [$(C_6H_5Si)^+$].

Produkt, *tert*-Butoxyethoxysilan 226



GC/EI-MS+FID Methode E (70 eV, t_R = 9.80 min); *m/z* (%): 314 (1) [$(M)^{+\cdot}$], 299 (63) [$(M–CH_3)^+$], 241 (92) [$(M–OC_4H_9)^+$], 199 (100) [$(C_{12}H_{11}OSi)^+$], 121 (8) [$(C_6H_5OSi)^+$].

6.2.18.5 Synthese von *tert*-Butoxyphenoxydiphenylsilan (227)

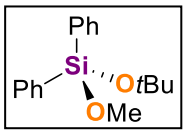


188
$C_{17}H_{22}O_2Si$
286.45 g·mol^{-1}

227
$C_{22}H_{24}O_2Si$
348.52 g·mol^{-1}

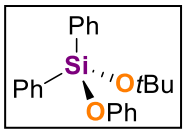
tert-Butoxymethoxysilan (**188**, 100 mg, 0.35 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 3 mL *n*-Heptan gelöst. Im Anschluss wurde Phenol (164 mg, 1.75 mmol, 5.00 equiv.) und DBU (53.2 mg, 0.35 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Umgehend danach wurde das Reaktionsgemisch in einer Labormikrowelle (P = 200 W, t = 1 h, T_{soll} = 80 °C, T_{ist} = 80 °C, PowerMax) für 1 h erhitzt und folgend mithilfe von GC/EI-MS-Analytik hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnte neben dem Edukt **188** ebenfalls das Produkt **227** nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.3.4).

Edukt, *tert*-Butoxymethoxysilan 188



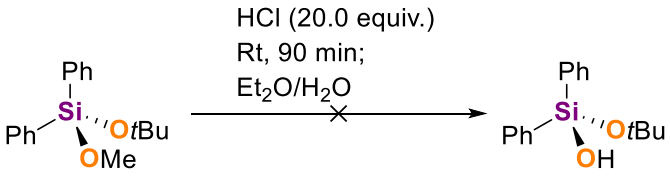
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.08 min); *m/z* (%): 286 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 271 (65) [$(M–CH_3)^+$], 213 (100) [$(M–OC_4H_9)^+$], 183 (25) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (10) [$(C_6H_5Si)^+$].

Produkt, *tert*-Butoxyphenoxysilan 227



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.29 min); *m/z* (%): 348 (52) [$(M)^{+\cdot}$], 333 (33) [$(M–CH_3)^+$], 275 (100) [$(M–OC_4H_9)^+$], 199 (58) [$(C_{12}H_{11}OSi)^+$], 121 (6) [$(C_6H_5OSi)^+$].

6.2.18.6 Versuchte saure Hydrolyse von *tert*-Butoxymethoxydiphenylsilan (264)



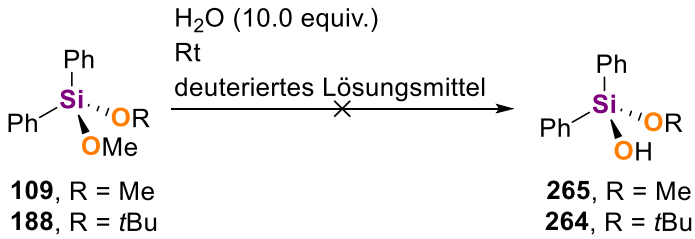
188
$C_{17}H_{22}O_2Si$
286.45 g·mol^{-1}

264
$C_{16}H_{20}O_2Si$
272.42 g·mol^{-1}

tert-Butoxymethoxysilan (**188**, 30.0 mg, 0.10 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 2 mL Diethylether und 2 mL Wasser gelöst. Im Anschluss wurde HCl (2.0 M in Et_2O, 1.05 mL, 20.0 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben und für 90 min gerührt. Der pH-Wert wurde mittels wässriger

KOH-Lösung (2 M) auf pH = 13 eingestellt. Danach wurde die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (3x 10 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels GC/EI-MS-Analytik sowie NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei konnte eine Reisolierung des Edukts **188** beobachtet werden. Auch eine Wiederholung der Synthese unter gleichen Reaktionsbedingungen führte erneut zu einer Reisolierung des Edukts **188**.

6.2.18.7 Versuchte Hydrolyse von Dimethoxydiphenylsilan (109) und *tert*-Butoxymethoxydiphenylsilan (188) in unterschiedlichen Lösungsmitteln



109, R = Me
188, R = *t*Bu

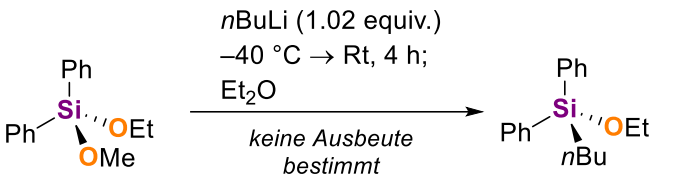
265, R = Me
264, R = *t*Bu

Dimethoxydiphenylsilan (**109**, 30.0 mg, 0.12 mmol, 1.00 equiv.) bzw. *tert*-Butoxymethoxysilan (**188**, 30.0 mg, 0.10 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 0.70 mL des entsprechenden deuterierten Lösungsmittels (DMSO-d_6, D_2O, C_6D_6 oder $CDCl_3$) gelöst. Im Anschluss wurde H_2O (R = Me, 21.6 mg, 0.12 mmol, 10.0 equiv.) bzw. (R = *t*Bu, 18.0 mg, 0.10 mmol, 10.0 equiv.) bei Rt hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h in einem Ultraschallbad bei 40 °C erhitzt und anschließend nach einer 1 h, 1 d und 30 d NMR-spektroskopisch untersucht. In allen Fällen konnte das jeweilige Edukt als einziges Substrat in der Lösung nachgewiesen werden.

Tabelle 6.2.16 Übersicht der mittels NMR-Spektroskopie analysierten Beobachtungen der versuchten Hydrolyse der Alkoxysilane **109** und **188** in Abhängigkeit der Reaktionszeit und des verwendeten deuterierten Lösungsmittels.

Eintrag	Alkoxysilan	Zeit	Lösungsmittel	Beobachtung
1	**109**	1 h, 1 d und 30 d	DMSO-d_6	Nachweis des Edukts **109**, keine Produktbildung für 1 h, 1 d und 30 d zu beobachten
2			D_2O	
3			C_6D_6	
4			$CDCl_3$	
5	**188**	1 h, 1 d und 30 d	DMSO-d_6	Nachweis des Edukts **188**, keine Produktbildung für 1 h, 1 d und 30 d zu beobachten
6			D_2O	
7			C_6D_6	
8			$CDCl_3$	

6.2.18.8 Versuchte selektive Differenzierung am Ethoxymethoxysilan 181 mittels *n*-Butyllithium

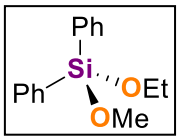


181
$C_{15}H_{18}O_2Si$
258.39 g·mol^{-1}

209
$C_{18}H_{24}OSi$
284.47 g·mol^{-1}

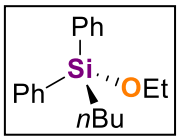
Ethoxymethoxydiphenylsilan (**181**, 50.0 mg, 0.19 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 2 mL THF gelöst. Im Anschluss wurde bei –40 °C *n*-Butyllithium-Lösung (0.08 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 0.20 mmol, 1.02 equiv.) der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Rt erwärmt und weitere 2 h bei Rt gerührt. Mithilfe von GC/EI-MS-Analytik wurde die Reaktionslösung nach Zugabe des Silans **181** fortlaufend hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnten neben dem Edukt **181** und dem Produkt **209** noch weitere Nebenprodukte nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts ist nicht erfolgt (Diskussion, s. Kapitel 4.3.4).

Edukt, Ethoxymethoxysilan 181



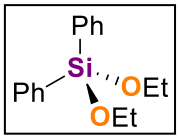
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 4.96 min); *m/z* (%): 258 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 213 (27) [$(M–OC_2H_5)^+$], 181 (100) [$(C_9H_{12}O_2Si)^+$], 137 (46) [$(C_6H_5O_2Si)^+$], 105 (25) [$(C_6H_5Si)^+$].

Produkt, Ethoxysilan 209



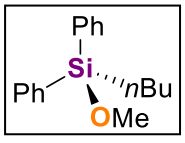
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.49 min); *m/z* (%): 227 (71) [$(M–C_4H_9)^+$], 206 (11) [$(C_{12}H_{18}OSi)^+$], 183 (62) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 121 (3) [$(C_6H_5OSi)^+$], 105 (11) [$(C_6H_5Si)^+$].

Nebenprodukt, Diethoxysilan 207



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.05 min); *m/z* (%): 272 (6) [$(M)^{+\cdot}$], 227 (19) [$(M–OC_2H_5)^+$], 194 (100) [$(C_{10}H_{15}O_2Si)^+$], 183 (21) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (34) [$(C_6H_5Si)^+$].

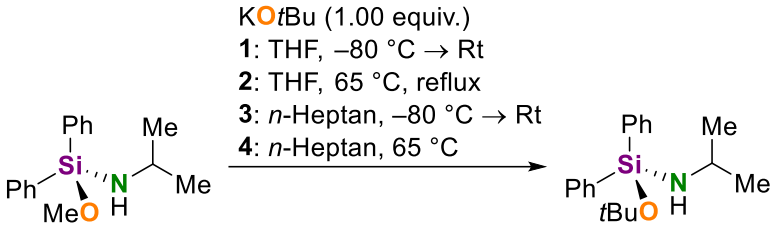
Nebenprodukt, Methoxysilan 228



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.43 min); *m/z* (%): 213 (100) [$(M–C_4H_9)^+$], 183 (32) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 137 (3) [$(C_6H_5O_2Si)^+$], 121 (1) [$(C_6H_5OSi)^+$], 105 (12) [$(C_6H_5Si)^+$].

6.2.19 Untersuchungen von Alkoxysubstitutionen an Aminomethoxydiphenylsilanen

6.2.19.1 Methoxy-Alkoxy-Substitution am Methoxy-*iso*-propylaminodiphenylsilan (117) mittels Kalium-*tert*-Butanolat



117
$C_{16}H_{21}NOSi$
271.44 g·mol^{-1}

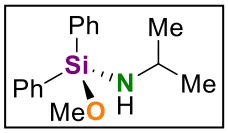
224
$C_{19}H_{27}NOSi$
314.52 g·mol^{-1}

Methoxy-*iso*-propylaminodiphenylsilan (**117**, 100 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 5 mL Lösungsmittel (**1** & **2**: THF; **3** & **4**: *n*-Heptan) gelöst.

1 & **3**: Im Anschluss wurde KO*t*Bu (41.3 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung bei –80 °C hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 5 h wurde die Reaktionslösung auf Rt aufgewärmt und weitere 2 h bei Rt gerührt.
2 & **4**: Im Anschluss wurde KO*t*Bu (41.3 mg, 0.37 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für drei Stunden bei 65 °C erhitzt.

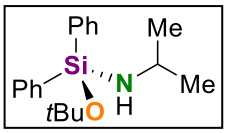
Mithilfe von GC/EI-MS-Analytik wurde die Reaktionslösung nach Zugabe von KO*t*Bu fortlaufend hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Nach der Reaktion wurden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Substanzen entzogen (0.1 mbar) und das Reaktionsgemisch wurde NMR-spektroskopisch auf die einzelnen gebildeten Verbindungen hin untersucht. Dabei konnte neben dem Edukt **117** und dem Produkt **224** teilweise noch das bereits vollständig charakterisierte *tert*-Butoxymethoxysilan **188** nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.3.5).

Edukt, Aminomethoxysilan 117



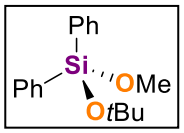
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.26 min); *m/z* (%): 271 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 258 (100) [$(M–CH_3)^+$], 213 (89) [$(M–NC_3H_8)^+$], 183 (38) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (17) [$(C_6H_5Si)^+$].

Produkt, Amino-*tert*-Butoxysilan 224



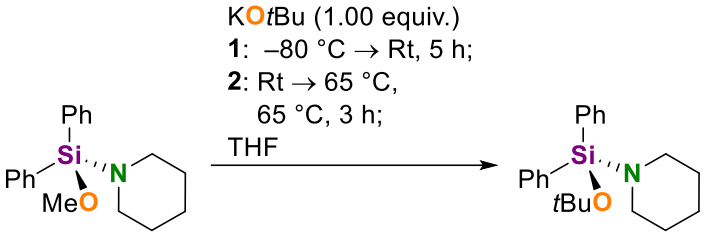
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.45 min); *m/z* (%): 313 (2) [$(M–H)^+$], 298 (77) [$(M–CH_3,H)^+$], 242 (50) [$(C_{14}H_{15}NOSi)^+$], 199 (100) [$(C_{12}H_{11}OSi)^+$], 105 (8) [$(C_6H_5Si)^+$].

Nebenprodukt, *tert*-Butoxymethoxysilan 188



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.05 min); *m/z* (%): 286 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 271 (82) [$(M–CH_3)^+$], 213 (100) [$(M–OC_4H_9)^+$], 183 (23) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (7) [$(C_6H_5Si)^+$].

6.2.19.2 Methoxy-Alkoxy-Substitution am Methoxypiperidinodiphenylsilan (110) mittels Kalium-*tert*-Butanolat



110
$C_{18}H_{23}NOSi$
297.47 g·mol^{-1}

229
$C_{21}H_{29}NOSi$
339.55 g·mol^{-1}

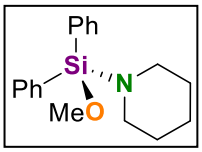
Methoxypiperidinodiphenylsilan (**110**, 100 mg, 0.33 mmol, 1.00 equiv.) wurde in 5 mL THF gelöst.

1: Im Anschluss wurde KO*t*Bu (37.8 mg, 0.33 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung bei –80 °C hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 5 h wurde die Reaktionslösung auf Rt aufgewärmt und weitere 2 h bei Rt gerührt.

2: Im Anschluss wurde KO*t*Bu (37.8 mg, 0.33 mmol, 1.00 equiv.) der Reaktionslösung bei Rt hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für drei Stunden bei 65 °C erhitzt.

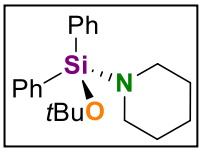
Mithilfe von GC/EI-MS-Analytik wurde die Reaktionslösung nach Zugabe von KO*t*Bu fortlaufend hinsichtlich Umsatz und Selektivität analysiert. Dabei konnte neben dem Edukt **110** und dem Produkt **229** teilweise noch das *tert*-Butoxymethoxysilan **188** nachgewiesen werden. Eine Aufreinigung des erfolgte nicht (Diskussion, s. Kapitel 4.3.5).

Edukt, Aminomethoxysilan 110



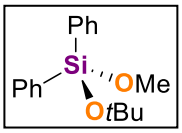
GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.98 min); *m/z* (%): 297 (57) [$(M)^{+\cdot}$], 296 (100) [$(M–CH_3)$], 213 (54) [$(M–C_5H_{10}N)^+$], 183 (35) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (12) [$(C_6H_5Si)^+$].

Produkt, Amino-*tert*-Butoxysilan 229



GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 6.18 min); *m/z* (%): 339 (53) [$(M)^{+\cdot}$], 338 (59) [$(M–H)^+$], 282 (83) [$(M–C_4H_9)^+$], 199 (100) [$(C_{12}H_{11}OSi)^+$], 105 (15) [$(C_6H_5Si)^+$].

Nebenprodukt, *tert*-Butoxymethoxysilan 188

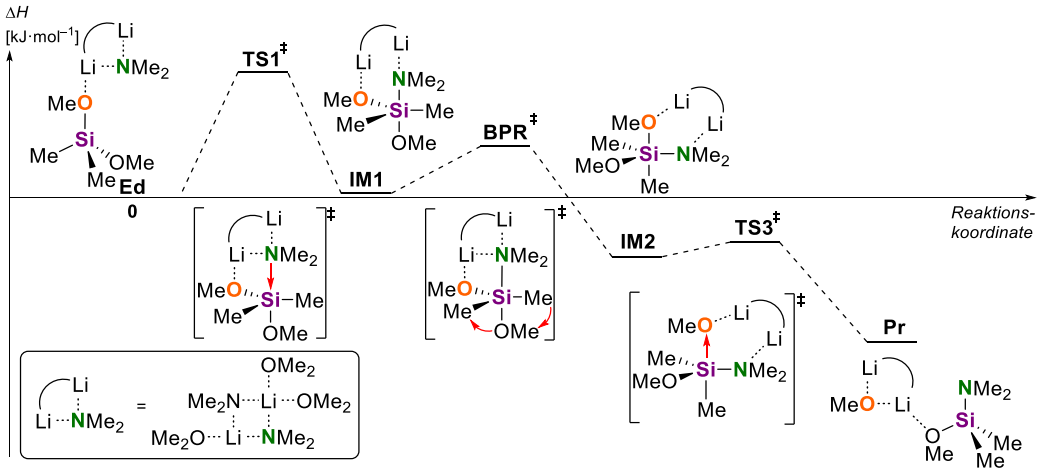


GC/EI-MS Methode A (70 eV, t_R = 5.08 min); *m/z* (%): 286 (2) [$(M)^{+\cdot}$], 271 (75) [$(M–CH_3)^+$], 213 (100) [$(M–OC_4H_9)^+$], 183 (28) [$(C_{12}H_{11}Si)^+$], 105 (9) [$(C_6H_5Si)^+$].

6.3 Energien der quantenchemischen DFT-Berechnungen

6.3.1 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Dimethoxydimethylsilan[248]

Tabelle 6.3.1 Energien der unterschiedlichen modellierten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an Dimethoxydimethylsilan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.

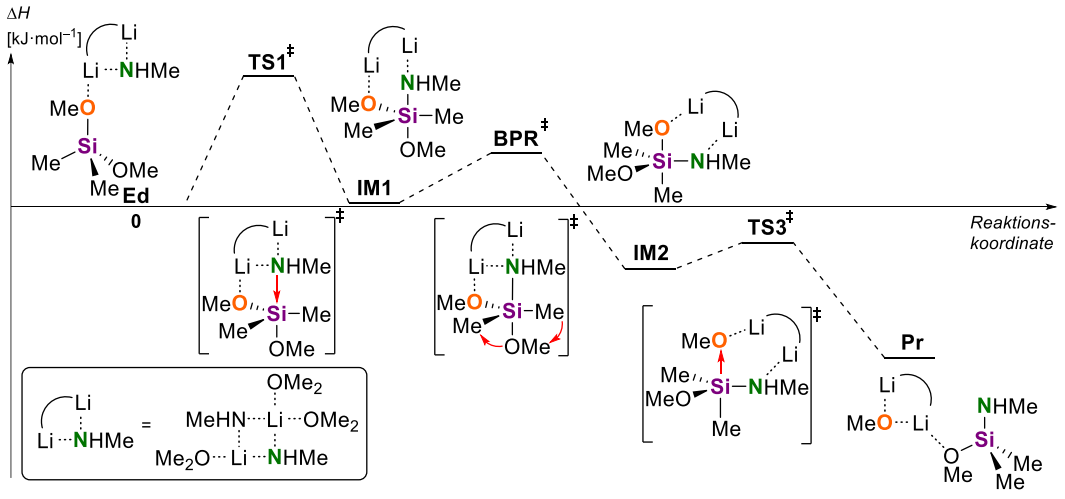


Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–1348.56969013	–1347.988751	–1347.948564	–1348.058065	230.465
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1349.20648555	–1348.633917	–1348.592188	–1348.707371	242.422
	M062X / def2tzvp	–1349.00528191	–1348.428155	–1348.387854	–1348.498640	233.169
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1349.64010341	–1349.072184	–1349.030069	–1349.146774	245.625
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–1348.55343386	–1347.971182	–1347.932457	–1348.038441	223.063
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1349.18889126	–1348.614012	–1348.574167	–1348.683443	229.990
	M062X / def2tzvp	–1348.99835618	–1348.486853	–1348.381262	–1348.420009	222.236
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1349.62360171	–1349.051300	–1349.011992	–1349.119626	226.534
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–1348.57065646	–1347.986065	–1347.947603	–1348.052343	220.443
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1349.19680228	–1348.619702	–1348.580052	–1348.688078	227.359
	M062X / def2tzvp	–1349.01162849	–1348.431648	–1348.392792	–1348.498989	223.510
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1349.62601021	–1349.122222	–1349.013434	–1349.053359	228.963
BPR	M062X / 6-31+G(d)	–1348.56370133	–1347.979754	–1347.941956	–1348.045833	218.627
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1349.18914947	–1348.614316	–1348.574464	–1348.685096	232.845
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–1348.57914436	–1347.997085	–1347.957436	–1348.065997	228.487
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1349.21267422	–1348.637069	–1348.596881	–1348.707879	233.617
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1349.65359138	–1349.085160	–1349.042858	–1349.160716	248.054

IM2'	M062X / 6-31+G(d)	–1348.57813837	–1347.995390	–1347.956074	–1348.063983	227.114
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1349.20778959	–1348.631967	–1348.591750	–1348.702678	233.467
	M062X / def2tzvp	–1349.01909525	–1348.438881	–1348.400247	–1348.504990	220.450
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1349.63701819	–1349.065327	–1349.024901	–1349.136236	234.326
TS3	M062X / 6-31+G(d)	–1348.57755974	–1347.996540	–1347.956945	–1348.066931	231.486
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1349.21254409	–1348.637958	–1348.597716	–1348.711173	238.789
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1348.58932342	–1348.006929	–1347.967040	–1348.075148	227.531
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1349.22627333	–1348.652376	–1348.610826	–1348.725856	242.102
	M062X / def2tzvp	–1349.03302453	–1348.454454	–1348.414471	–1348.523538	229.550
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1349.65809082	–1349.088869	–1349.046919	–1349.163320	244.988

6.3.2 Reaktionspfadberechnungen der Lithiummethylamidsubstitution an Dimethoxydimethylsilan

Tabelle 6.3.2 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiummethylamid an Dimethoxydimethylsilan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.

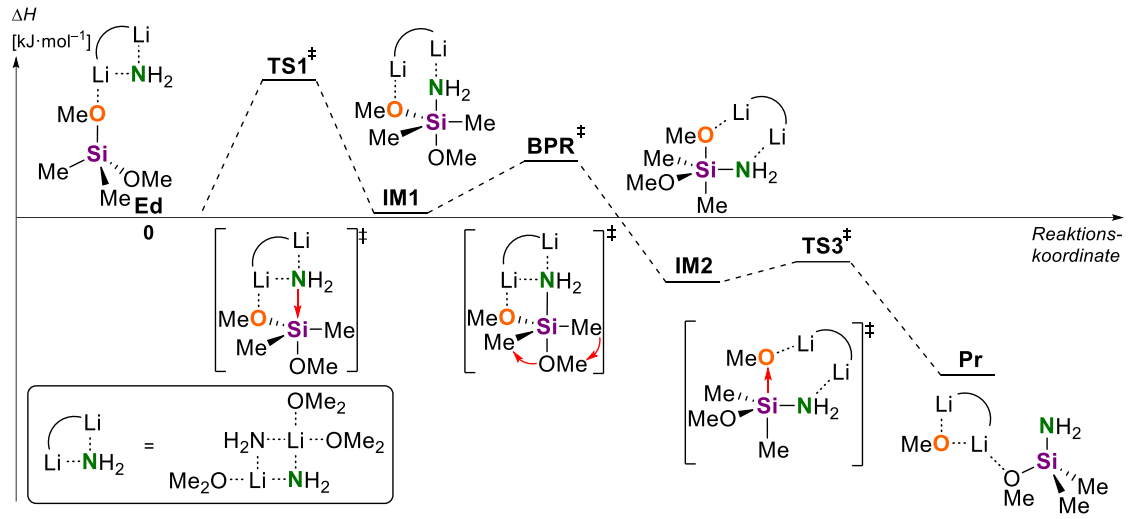


Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–1269.99118641	–1269.468867	–1269.429833	–1269.540739	233.423
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1270.57839763	–1270.063193	–1270.022940	–1270.138283	242.760
	M062X / def2tzvp	–1270.41500045	–1269.894562	–1269.856280	–1269.963961	226.635
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1270.99092945	–1270.479557	–1270.439008	–1270.555154	244.451
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–1269.98552881	–1269.460282	–1269.423625	–1269.525920	215.298
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1270.57020661	–1270.052570	–1270.014279	–1270.123452	229.774
	M062X / def2tzvp	–1270.40743724	–1269.885564	–1269.848514	–1269.953198	220.326
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1270.97998781	–1270.466071	–1270.427491	–1270.538082	232.750

IM1	M062X / 6-31+G(d)	–1269.99845472	–1269.471679	–1269.435747	–1269.536329	211.691
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1270.57991372	–1270.060217	–1270.022154	–1270.130097	227.183
	M062X / def2tzvp	–1270.41813012	–1269.894294	–1269.857598	–1269.960463	216.496
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1270.98766713	–1270.471713	–1270.433424	–1270.541775	228.044
BPR	M062X / 6-31+G(d)	–1269.98823976	–1269.462144	–1269.425899	–1269.526894	212.561
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1270.57393391	–1270.054757	–1270.018395	–1270.120907	215.756
	M062X / def2tzvp	–1270.40746722	–1269.884470	–1269.848222	–1269.949661	213.496
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1270.97602763	–1270.461171	–1270.423234	–1270.530463	225.681
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–1270.00207369	–1269.476462	–1269.439151	–1269.543666	219.971
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1270.58602575	–1270.067029	–1270.028814	–1270.136471	226.583
	M062X / def2tzvp	–1270.42118246	–1269.898554	–1269.861400	–1269.965784	219.694
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1270.99411708	–1270.479050	–1270.440426	–1270.549780	230.156
IM2‘	M062X / 6-31+G(d)	–1270.01138945	–1269.483392	–1269.447227	–1269.547529	211.104
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1270.59628643	–1270.077008	–1270.038797	–1270.147239	228.236
	M062X / def2tzvp	–1270.43382511	–1269.910626	–1269.873639	–1269.977475	218.543
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1271.00453211	–1270.488788	–1270.450390	–1270.558982	228.552
TS3	M062X / 6-31+G(d)	–1269.99866490	–1269.474356	–1269.437284	–1269.541624	219.604
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1270.58557632	–1270.067502	–1270.029701	–1270.136351	224.463
	M062X / def2tzvp	–1270.41839159	–1269.897854	–1269.860460	–1269.965654	221.400
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1270.99393064	–1270.479287	–1270.441367	–1270.548279	225.016
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1270.01430806	–1269.490255	–1269.451792	–1269.559318	226.309
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1270.60485015	–1270.088197	–1270.048494	–1270.161117	237.035
	M062X / def2tzvp	–1270.43629554	–1269.916341	–1269.877407	–1269.986948	230.549
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1271.01433264	–1270.501778	–1270.461629	–1270.576128	240.985

6.3.3 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumamidsubstitution an Dimethoxydimethylsilan

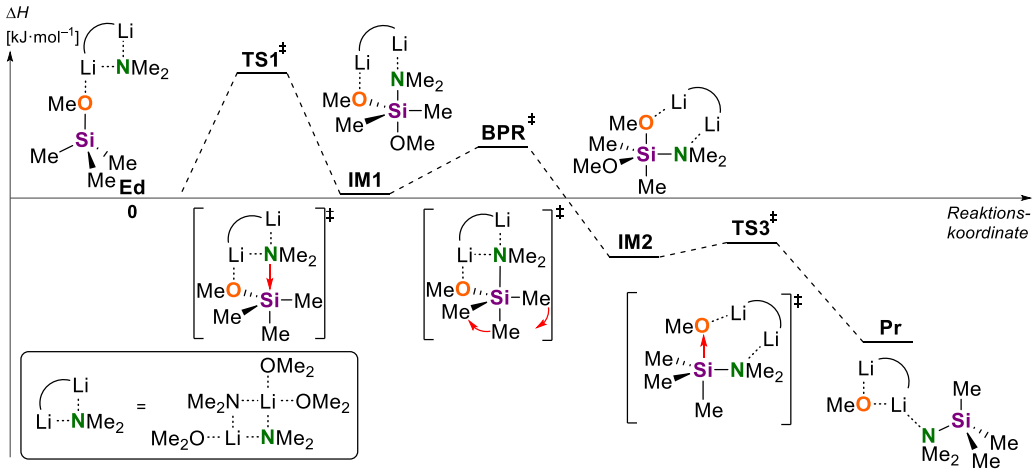
Tabelle 6.3.3 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumamid an Dimethoxydimethylsilan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.



Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	−1191.43231267	−1190.967186	−1190.930997	−1191.033923	216.626
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1191.97020412	−1191.512142	−1191.474553	−1191.583620	229.550
TS1	M062X / 6-31+G(d)	−1191.42956991	−1190.963105	−1190.928528	−1191.026966	207.181
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1191.96549691	−1191.505579	−1191.469813	−1191.573483	218.192
IM1	M062X / 6-31+G(d)	−1191.43750490	−1190.969596	−1190.934798	−1191.034931	210.748
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1191.97426578	−1191.512544	−1191.476777	−1191.579824	216.881
BPR	M062X / 6-31+G(d)	−1191.43456322	−1190.966123	−1190.932420	−1191.028471	202.156
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1191.96880905	−1191.507501	−1191.472458	−1191.573488	212.637
IM2	M062X / 6-31+G(d)	−1191.44888109	−1190.981188	−1190.946312	−1191.046471	210.802
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1191.98345039	−1191.521419	−1191.485950	−1191.588184	215.171
TS3	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1191.98120672	−1191.520634	−1191.485235	−1191.588302	216.921
Pr	M062X / 6-31+G(d)	−1191.45361813	−1190.988479	−1190.952190	−1191.055817	218.102
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1191.99442812	−1191.535384	−1191.498249	−1191.604293	223.188

6.3.4 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Methoxytrimethylsilan

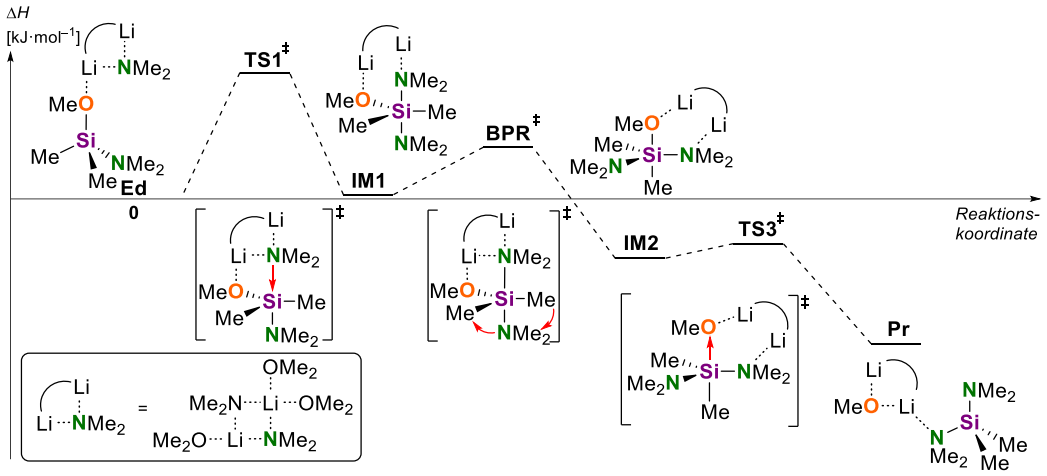
Tabelle 6.3.4 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an Methoxytrimethylsilan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.



Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–1273.34256098	–1272.769467	–1272.729827	–1272.838182	228.053
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1273.95162866	–1273.385551	–1273.344800	–1273.457271	236.716
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–1273.32141171	–1272.745892	–1272.707935	–1272.811846	218.700
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–1273.32991592	–1272.751703	–1272.714218	–1272.816314	214.879
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1273.93064718	–1273.360557	–1273.321455	–1273.428946	226.234
BPR	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–1273.33030829	–1272.753965	–1272.715307	–1272.821738	224.002
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1273.93371752	–1273.364062	–1273.324480	–1273.433688	229.848
TS3	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1273.36021389	–1272.785397	–1272.746918	–1272.852632	222.492
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1273.97155604	–1273.404188	–1273.363669	–1273.476277	237.004

6.3.5 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Methoxydimethyl(dimethylamino)silan

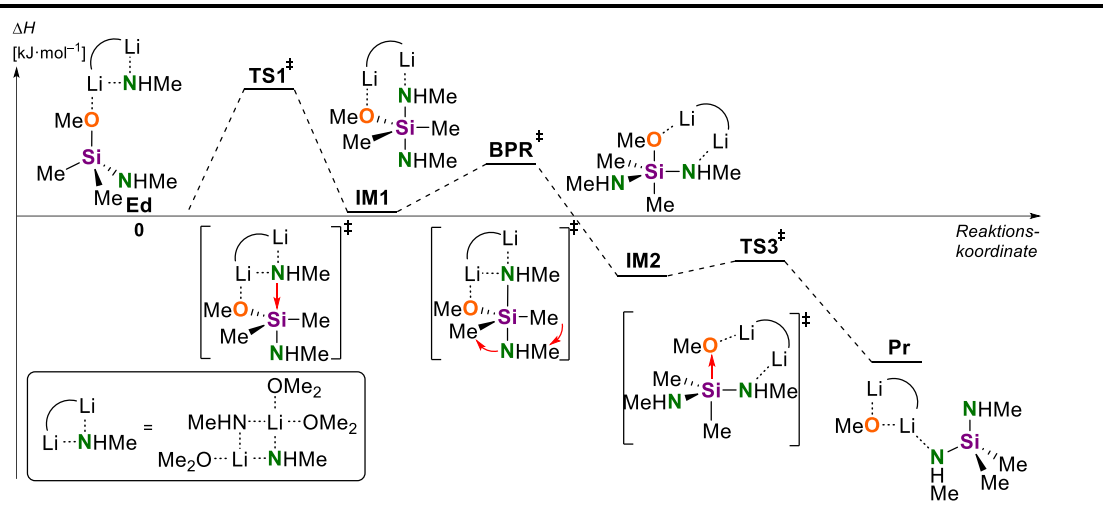
Tabelle 6.3.5 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an Methoxydimethyl(dimethylamino)silan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.



Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–1367.97831521	–1367.357171	–1367.315480	–1367.428422	237.708
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1368.63293243	–1368.020128	–1367.976922	–1368.095608	249.797
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–1367.96126344	–1367.338396	–1367.298409	–1367.407000	228.550
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1368.60751439	–1367.991465	–1367.950642	–1368.061256	232.807
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–1367.96462406	–1367.339400	–1367.299503	–1367.406961	226.164
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1368.60756276	–1367.990932	–1367.949449	–1368.061897	236.665
BPR	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
IM2	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
TS3	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1367.99304320	–1367.370550	–1367.329080	–1367.441121	235.810
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1368.64792887	–1368.033543	–1367.990567	–1368.108475	248.157

6.3.6 Reaktionspfadberechnungen der Lithiummethylamidsubstitution an Methoxydimethyl(dimethylamino)silan

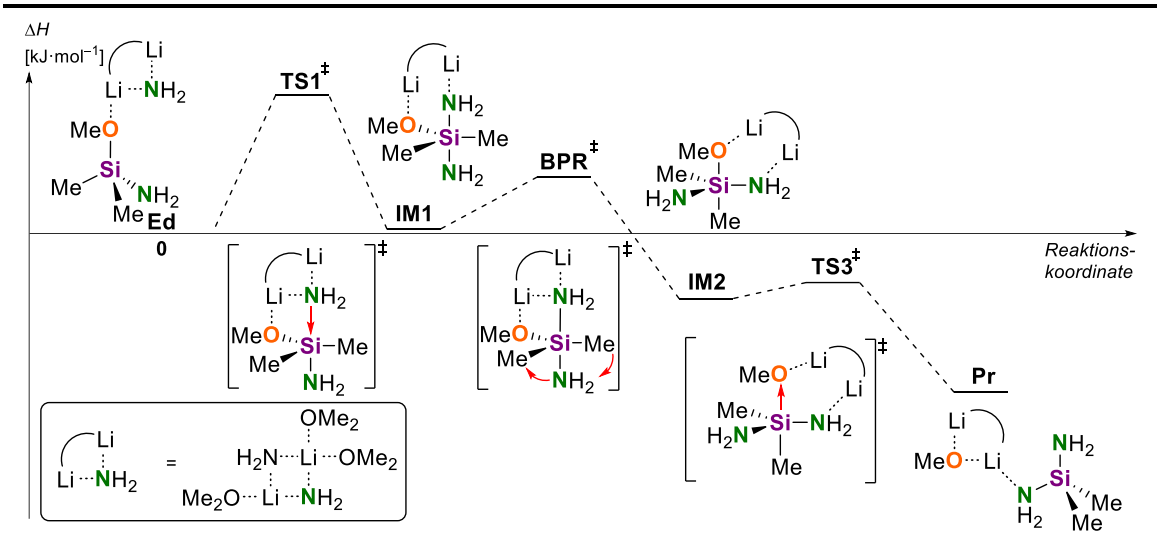
Tabelle 6.3.6 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiummethylamid an Methoxydimethyl(dimethylamino)silan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.



Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–1250.11022222	–1249.575238	–1249.536427	–1249.644673	227.822
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1250.69346930	–1250.166254	–1250.125821	–1250.241157	242.745
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–1250.09859918	–1249.562283	–1249.524845	–1249.630785	222.970
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1250.67913514	–1250.149531	–1250.111103	–1250.220003	229.199
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–1250.10593087	–1249.568532	–1249.530695	–1249.637017	223.774
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1250.68196854	–1250.151029	–1250.112224	–1250.223141	233.446
BPR	M062X / 6-31+G(d)	–1250.09718188	–1249.559668	–1249.522833	–1249.625279	215.615
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1250.67429014	–1250.143476	–1250.105481	–1250.212306	224.834
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–1250.13478816	–1249.579831	–1249.542231	–1249.647650	221.873
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
TS3	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1250.13478816	–1249.598461	–1249.560004	–1249.668291	227.911
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1250.72279508	–1250.193540	–1250.154037	–1250.265799	235.223

6.3.7 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumamidsubstitution an Methoxydimethyl(dimethylamino)silan

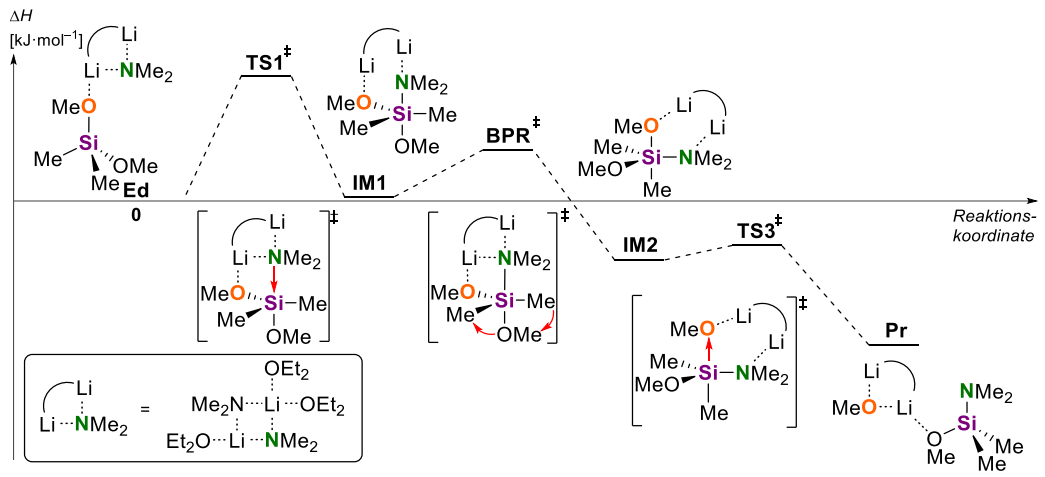
Tabelle 6.3.7 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumamid an Methoxydimethyl(dimethylamino)silan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.



Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–1132.26647927	–1131.818648	–1131.783583	–1131.883006	209.255
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1132.77799477	–1132.337271	–1132.300656	–1132.406673	223.130
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–1132.26203114	–1131.812160	–1131.778970	–1131.873886	199.767
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1132.77160609	–1132.328797	–1132.293943	–1132.396056	214.914
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–1132.26203114	–1131.815081	–1131.781266	–1131.878620	204.900
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1132.77301478	–1132.328341	–1132.293573	–1132.395266	214.031
BPR	M062X / 6-31+G(d)	–1132.26098258	–1131.810305	–1131.777469	–1131.871506	197.917
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1132.77202982	–1132.327691	–1132.293580	–1132.393241	209.753
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–1132.28476376	–1131.833728	–1131.800113	–1131.897389	204.734
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1132.79395888	–1132.348441	–1132.314195	–1132.412385	206.658
TS3	M062X / 6-31+G(d)	–1132.28182034	–1131.831598	–1131.798413	–1131.894224	201.651
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1132.28955701	–1131.840046	–1131.805770	–1131.904178	207.118
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1132.80494963	–1132.361902	–1132.326477	–1132.429168	216.131

6.3.8 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Dimethoxydimethylsilan mit Diethylether

Tabelle 6.3.8 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an Dimethoxydimethylsilan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Diethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.

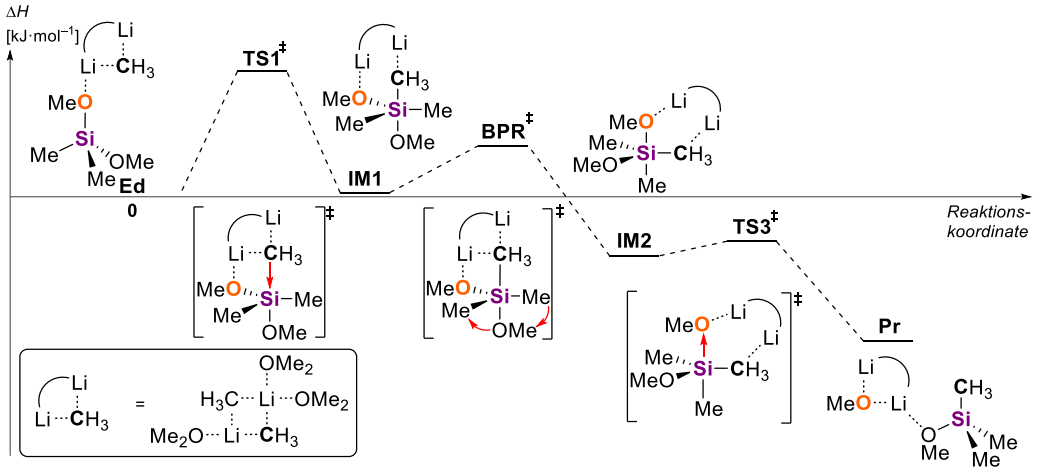


Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–1584.35718675	–1583.604472	–1583.556742	–1583.683166	266.081
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1585.13787404	–1584.392408	–1584.343742	–1584.472521	271.039
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1584.35862636	–1583.606151	–1583.558709	–1583.684326	264.383
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1585.14500540	–1584.401854	–1584.352638	–1584.484423	277.365
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–1584.33928945	–1583.582555	–1583.537296	–1583.657134	252.221
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1584.34584713	–1583.590723	–1583.545310	–1583.664895	251.686
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1585.12299545	–1584.375668	–1584.329025	–1584.452901	260.719
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–1584.34674910	–1583.589662	–1583.543757	–1583.665563	256.361
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1585.12407103	–1584.374496	–1584.327677	–1584.451900	261.449
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1584.35974715	–1583.603122	–1583.557593	–1583.677018	251.351
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1585.13244839	–1584.383910	–1584.337065	–1584.461032	260.909
BPR	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1585.12261210	–1584.375265	–1584.328285	–1584.454518	265.679
	M062X / 6-31+G(d); pcm	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	/	/	/	/	/
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–1584.36199804	–1583.605718	–1583.559687	–1583.680801	254.907
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1585.12634945	–1584.377724	–1584.330495	–1584.456823	265.880
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1584.36657305	–1583.611470	–1583.565316	–1583.686972	256.045
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1540.98297642	–1540.355865	–1540.312444	–1540.431034	249.593

TS3	M062X / 6-31+G(d)	–1584.36124747	–1583.605803	–1583.560204	–1583.680229	252.613
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1584.36507492	–1583.611104	–1583.565214	–1583.686448	255.158
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1585.14297650	–1584.396266	–1584.349405	–1584.475101	264.550
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1584.38060720	–1583.626216	–1583.579033	–1583.702354	259.551
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1585.16225744	–1584.415692	–1584.367133	–1584.495437	270.037
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1584.38438875	–1583.631494	–1583.584038	–1583.708140	261.194
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1585.16639527	–1584.420925	–1584.372358	–1584.500319	269.317

6.3.9 Reaktionspfadberechnungen der Methyllithiumsubstitution an Dimethoxydimethylsilan

Tabelle 6.3.9 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Methyllithium an Dimethoxydimethylsilan. Es werden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurden Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.

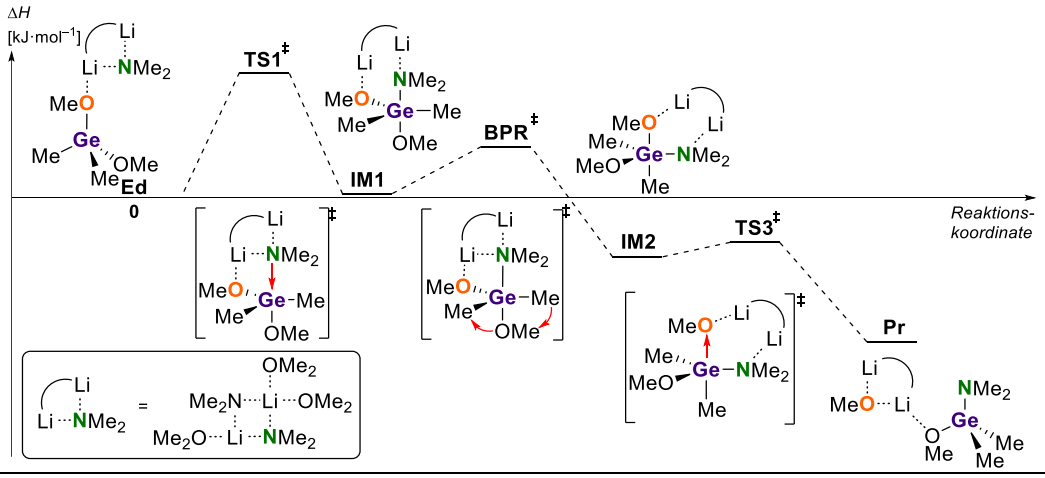


Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–1159.26382146	–1158.779684	–1158.742362	–1158.848404	223.184
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1159.80045467	–1159.322877	–1159.284509	–1159.394097	230.648
	M062X / def2tzvp	–1159.64627830	–1159.165506	–1159.128274	–1159.234056	222.637
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1160.17382691	–1159.699855	–1159.661350	–1159.771877	232.623
TS1	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1159.78420373	–1159.304189	–1159.267978	–1159.372058	219.055
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1160.15392729	–1159.678036	–1159.641349	–1159.747504	223.422
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–1159.27200318	–1158.785030	–1158.750512	–1158.847562	204.259
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1159.80662153	–1159.324916	–1159.289022	–1159.390007	212.541
	M062X / def2tzvp	–1159.64732551	–1159.163761	–1159.128394	–1159.228290	210.248
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1160.17223209	–1159.694283	–1159.658120	–1159.759892	214.197

BPR	M062X / 6-31+G(d)	–1159.26965524	–1158.781671	–1158.747329	–1158.844247	203.981
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1159.80020002	–1159.319718	–1159.283783	–1159.386394	215.963
	M062X / def2tzvp	–1159.64463610	–1159.160548	–1159.125921	–1159.224273	207.001
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1160.16591313	–1159.689042	–1159.652884	–1159.756469	218.012
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–1159.27672518	–1158.789217	–1158.753872	–1158.853225	209.106
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1159.82885576	–1159.350631	–1159.311977	–1159.426486	241.006
	M062X / def2tzvp	–1159.65170536	–1159.167810	–1159.132333	–1159.232696	211.232
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
TS3	M062X / 6-31+G(d)	–1159.27333805	–1158.787526	–1158.751952	–1158.853757	214.267
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / def2tzvp	–1159.64923959	–1159.165777	–1159.130643	–1159.229931	208.968
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1159.30425035	–1158.817590	–1158.781474	–1158.882886	213.440
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1159.84491104	–1159.365807	–1159.328027	–1159.435523	226.245
	M062X / def2tzvp	–1159.68046576	–1159.196955	–1159.161038	–1159.261236	210.883
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–1160.21130169	–1159.735955	–1159.697928	–1159.806721	228.975

6.3.10 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an Dimethoxydimethylgerman

Tabelle 6.3.10 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an Dimethoxydimethylgerman. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.

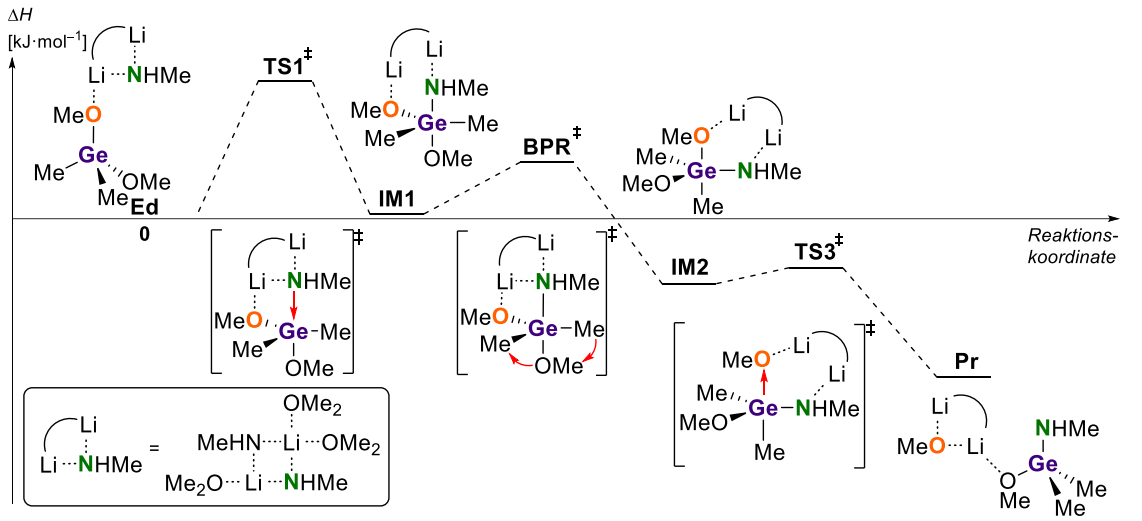


Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–3134.12803881	–3133.547036	–3133.507138	–3133.615585	228.246
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3134.71038981	–3134.137717	–3134.096162	–3134.210531	240.709
	M062X / def2tzvp	–3136.49076435	–3135.915781	–3135.874851	–3135.987013	236.064
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3137.11222884	–3136.545886	–3136.503305	–3136.620843	247.381

TS1	M062X / 6-31+G(d)	–3134.12539433	–3133.544935	–3133.505470	–3133.612960	226.233
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3134.70531069	–3134.132183	–3134.091625	–3134.203350	235.144
	M062X / def2tzvp	–3136.48300803	–3135.907622	–3135.867532	–3135.978011	232.523
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3137.10328334	–3136.535587	–3136.494384	–3136.606935	236.884
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–3134.14338191	–3133.560535	–3133.521298	–3133.629221	227.144
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3134.71797022	–3134.142233	–3134.102081	–3134.211407	230.097
	M062X / def2tzvp	–3136.49511133	–3135.916720	–3135.877545	–3135.983964	223.979
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3137.10837597	–3136.539378	–3136.498007	–3136.611328	238.503
BPR	M062X / 6-31+G(d)	–3134.13595249	–3133.553960	–3133.515409	–3133.620335	220.834
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3134.71119282	–3134.137137	–3134.097215	–3134.206363	229.721
	M062X / def2tzvp	–3136.49173741	–3135.915329	–3135.876029	–3135.983808	226.840
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3137.10375150	–3136.535584	–3136.494772	–3136.607466	237.183
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–3134.15122473	–3133.570610	–3133.530265	–3133.642132	235.445
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
IM2‘	M062X / 6-31+G(d)	–3134.15380588	–3133.571410	–3133.532045	–3133.639032	225.174
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3134.73126707	–3134.157140	–3134.116409	–3134.227829	234.503
	M062X / def2tzvp	–3136.50618786	–3135.929935	–3135.889668	–3135.999798	231.787
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3137.12011856	–3136.551582	–3136.510052	–3136.624871	241.656
TS3	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–3134.15180222	–3133.570901	–3133.530425	–3133.640870	232.451
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3134.73439876	–3134.161699	–3134.119904	–3134.236229	244.827
	M062X / def2tzvp	–3136.51470763	–3135.938184	–3135.897650	–3136.007508	231.215
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3137.13667784	–3136.569251	–3136.526805	–3136.644378	247.453

6.3.11 Reaktionspfadberechnungen der Lithiummethylamdsubstitution an Dimethoxydimethylgerman

Tabelle 6.3.11 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiummethylamid an Dimethoxydimethylgerman. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.

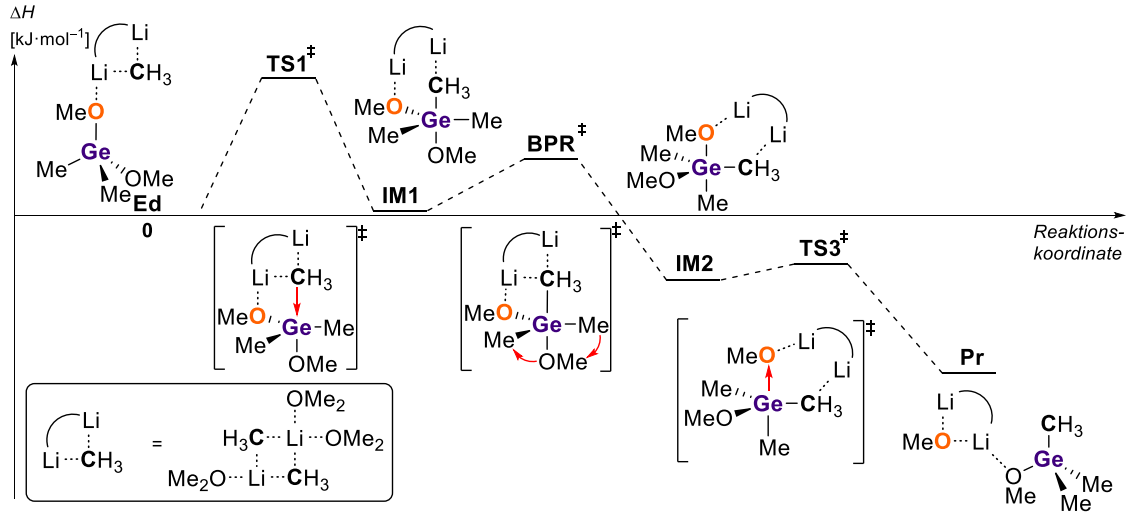


Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–3055.54663406	–3055.022364	–3054.984337	–3055.090492	223.424
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3056.08137741	–3055.565763	–3055.525929	–3055.639001	237.979
	M062X / def2tzvp	–3057.89048067	–3057.372972	–3057.333474	–3057.445289	235.335
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3058.46144541	–3057.951784	–3057.910755	–3058.028356	247.512
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–3055.56152293	–3055.036983	–3054.999958	–3055.104870	220.806
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / def2tzvp	–3057.89122058	–3057.372673	–3057.334262	–3057.444576	232.174
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3058.46155961	–3057.950017	–3057.910641	–3058.022541	235.512
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–3055.56854509	–3055.041993	–3055.004970	–3055.109011	218.974
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3056.09863981	–3055.578892	–3055.540937	–3055.646861	222.935
	M062X / def2tzvp	–3057.90263585	–3057.381901	–3057.344760	–3057.449151	219.709
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3058.46811265	–3057.954927	–3057.915621	–3058.026344	233.036
BPR	M062X / 6-31+G(d)	–3055.55251370	–3055.027712	–3054.991003	–3055.093446	215.610
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3056.08039498	–3055.563685	–3055.525209	–3055.633874	228.703
	M062X / def2tzvp	–3057.89302988	–3057.372824	–3057.335640	–3057.439569	218.739
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3058.45764975	–3057.945291	–3057.906401	–3058.016173	231.036
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–3055.56823134	–3055.044384	–3055.006405	–3055.113064	224.484
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / def2tzvp	–3057.90550593	–3057.386101	–3057.347681	–3057.455047	225.971
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
IM2‘	M062X / 6-31+G(d)	–3055.57761399	–3055.051913	–3055.014893	–3055.117324	215.583
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3056.11114812	–3055.593003	–3055.554513	–3055.662295	226.847
	M062X / def2tzvp	–3057.91424242	–3057.393420	–3057.355505	–3057.461466	223.015
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3058.48286366	–3057.969587	–3057.930478	–3058.040204	230.936

TS3	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–3055.57626463	–3055.051166	–3055.013264	–3055.119429	223.443
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3056.11311516	–3055.597065	–3055.557090	–3055.670373	238.423
	M062X / def2tzvp	–3057.91845589	–3057.399922	–3057.360842	–3057.470501	230.796
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–3058.49222282	–3057.981307	–3057.940703	–3058.055753	242.144

6.3.12 Reaktionspfadberechnungen der Methyllithiumsubstitution an Dimethoxydimethylgerman

Tabelle 6.3.12 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Methyllithium an Dimethoxydimethylgerman. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.

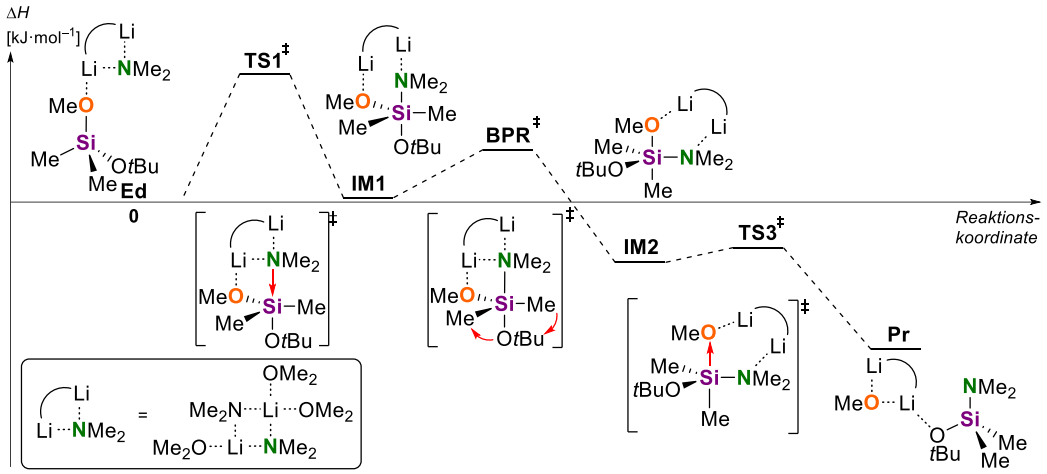


Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–2944.81705779	–2944.333983	–2944.297184	–2944.402011	220.628
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–2945.30117474	–2944.824058	–2944.785638	–2944.895224	230.643
	M062X / def2tzvp	–2947.12257847	–2946.644313	–2946.606217	–2946.714708	228.340
	B3LYP #/ def2tzvp, gd3	–2947.64562913	–2947.173377	–2947.134372	–2947.245425	233.731
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–2944.81486239	–2944.329864	–2944.294113	–2944.395563	213.520
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–2945.29831832	–2944.819539	–2944.782883	–2944.887226	219.608
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–2947.63678923	–2947.162999	–2947.125631	–2947.232448	224.816
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–2944.83283187	–2944.345841	–2944.310524	–2944.408141	205.453
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–2945.31864498	–2944.838831	–2944.802158	–2944.905433	217.360
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/

BPR	M062X / 6-31+G(d)	–2944.83421883	–2944.349302	–2944.313683	–2944.414542	212.276
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–2945.31740300	–2944.837722	–2944.801513	–2944.903869	215.425
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–2947.65725401	–2947.182660	–2947.145735	–2947.250507	220.513
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–2944.84425969	–2944.357397	–2944.321698	–2944.421567	210.193
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–2945.33877200	–2944.859385	–2944.821921	–2944.929168	225.722
	M062X / def2tzvp	–2947.15759626	–2946.675444	–2946.639334	–2946.740701	213.345
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
IM2‘	M062X / 6-31+G(d)	–2944.85818807	–2944.370952	–2944.335560	–2944.434841	208.956
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–2945.34072436	–2944.860509	–2944.823497	–2944.928534	221.069
	M062X / def2tzvp	–2947.15461104	–2946.672183	–2946.636136	–2946.736805	211.877
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
TS3	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / def2tzvp	/	/	/	/	/
	B3LYP / def2tzvp, gd3	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–2944.86929347	–2944.383457	–2944.346988	–2944.449209	215.144
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–2945.35787554	–2944.878992	–2944.841148	–2944.948554	226.055
	M062X / def2tzvp	–2947.17589978	–2946.694047	–2946.657505	–2946.759757	215.207
	B3LYP / def2tzvp, gd3	–2947.70314089	–2947.229294	–2947.190681	–2947.300911	231.998

6.3.13 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an *tert*-Butoxymethoxydimethylsilan, Substitution einer Methoxygruppe

Tabelle 6.3.13 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an einer Methoxygruppe an *tert*-Butoxymethoxydimethylsilan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.

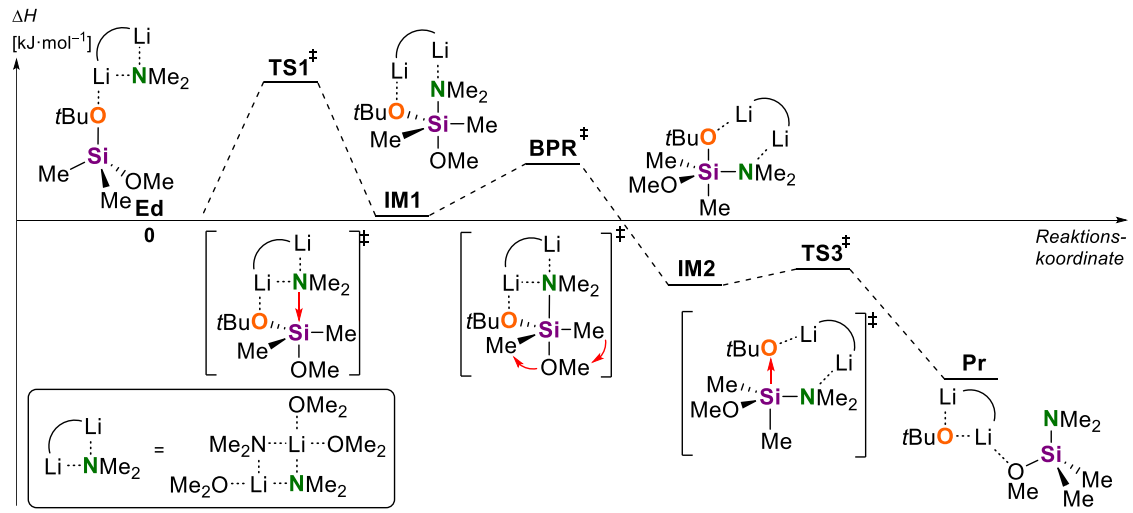


Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	−1466.46534483	−1465.799726	−1465.755774	−1465.873821	248.450
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1467.17389042	−1466.516726	−1466.471245	−1466.594524	259.464
	M062X / 6-31+G(d); pcm	−1466.47201820	−1465.807693	−1465.763580	−1465.881980	249.195
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	−1467.17988872	−1466.523701	−1466.478304	−1466.602116	260.584
TS1	M062X / 6-31+G(d)	−1466.44600512	−1465.777425	−1465.735722	−1465.846674	233.518
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1467.15193535	−1466.492081	−1466.448650	−1466.565123	245.139
	M062X / 6-31+G(d); pcm	−1466.45472909	−1465.788132	−1465.745933	−1465.858038	235.944
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	−1467.15891250	−1466.500497	−1466.456929	−1466.573549	245.449
IM1	M062X / 6-31+G(d)	−1466.45689225	−1465.787876	−1465.745364	−1465.858244	237.575
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	−1467.15800343	−1466.496948	−1466.453186	−1466.571088	248.146
	M062X / 6-31+G(d); pcm	−1466.46386654	−1465.796185	−1465.753511	−1465.866883	238.612
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	−1467.16364135	−1466.504035	−1466.460021	−1466.577836	247.963
BPR	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / 6-31+G(d); pcm	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	/	/	/	/	/
IM2	M062X / 6-31+G(d)	−1466.47036794	−1465.803552	−1465.760108	−1465.876276	244.494
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / 6-31+G(d); pcm	−1466.47690117	−1465.811035	−1465.767736	−1465.882659	241.874
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	/	/	/	/	/

TS3	M062X / 6-31+G(d)	–1466.47023938	–1465.803889	–1465.761054	–1465.875507	240.886
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1466.47631813	–1465.811515	–1465.768415	–1465.883469	242.152
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	/	/	/	/	/
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1466.47982123	–1465.812881	–1465.769109	–1465.886555	247.185
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1467.18606508	–1466.527874	–1466.482589	–1466.605431	258.544
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1466.48393369	–1465.819188	–1465.774884	–1465.892800	248.176
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1467.19392319	–1466.536686	–1466.491501	–1466.613090	255.905

6.3.14 Reaktionspfadberechnungen der Lithiumdimethylamidsubstitution an *tert*-Butoxymethoxydimethylsilan, Substitution einer *tert*-Butoxygruppe

Tabelle 6.3.14 Energien der unterschiedlichen DFT-berechneten Zustände zur Monosubstitution mittels Lithiumdimethylamid an einer *tert*-Butoxygruppe an *tert*-Butoxymethoxydimethylsilan. Es wurden dimere Lithiumaggregate angenommen, in denen beide Lithiumatome jeweils vierfach koordiniert wurden. Als etherisches donierendes Lösungsmittel wurde Dimethylether genutzt. Sofern keine Energien der entsprechenden quantenchemischen Zustände berechnet werden konnten, wurde ein Schrägstrich „/“ in den jeweiligen Tabellenzeilen angegeben.

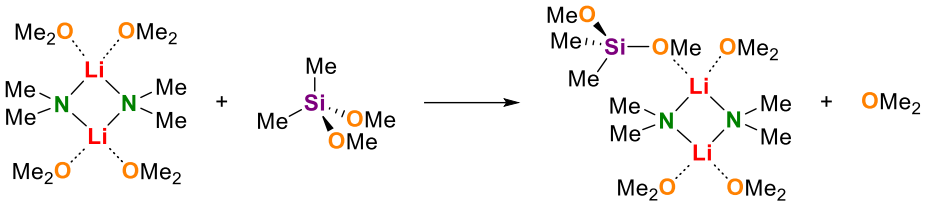


Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
Ed	M062X / 6-31+G(d)	–1466.46665998	–1465.799521	–1465.756465	–1465.870768	240.571
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1467.17003275	–1466.512016	–1466.466942	–1466.588416	55.664
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1466.47344121	–1465.807583	–1465.764371	–1465.879572	242.461
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1467.17773496	–1466.521036	–1466.475795	–1466.597823	256.829
TS1	M062X / 6-31+G(d)	–1466.44746373	–1465.780403	–1465.738023	–1465.850555	236.843
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1467.14735394	–1466.486020	–1466.443134	–1466.556900	239.441
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1466.45438584	–1465.788942	–1465.746223	–1465.860152	239.783
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1467.15468865	–1466.495213	–1466.452044	–1466.566915	241.766

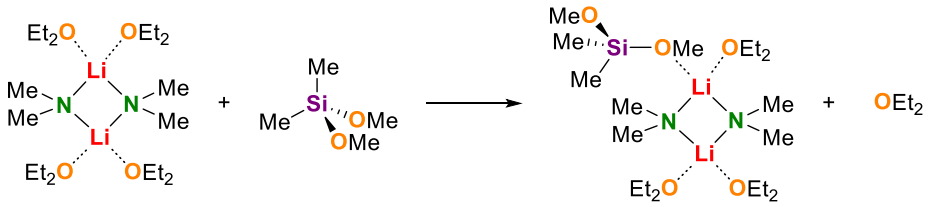
IM1	M062X / 6-31+G(d)	–1466.45592893	–1465.786554	–1465.744223	–1465.856246	235.773
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1467.15174370	–1466.490382	–1466.446646	–1466.563047	244.987
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1466.45961930	–1465.792405	–1465.749553	–1465.863293	239.386
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1467.15700696	–1466.495758	–1466.452446	–1466.566794	240.664
BPR	M062X / 6-31+G(d)	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / 6-31+G(d); pcm	/	/	/	/	/
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	/	/	/	/	/
IM2	M062X / 6-31+G(d)	–1466.45893425	–1465.790811	–1465.748146	–1465.860264	235.970
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	/	/	/	/	/
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1466.46940713	–1465.803110	–1465.759938	–1465.874250	240.589
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	/	/	/	/	/
TS3	M062X / 6-31+G(d)	–1466.46178962	–1465.794161	–1465.752009	–1465.864078	235.870
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1467.16170040	–1466.500734	–1466.457557	–1466.573499	244.019
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1466.46782587	–1465.801035	–1465.759056	–1465.869773	233.025
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1467.17049720	–1466.511590	–1466.467999	–1466.584791	245.809
Pr	M062X / 6-31+G(d)	–1466.48410502	–1465.818688	–1465.774160	–1465.894245	252.741
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1467.19574609	–1466.536930	–1466.491755	–1466.613534	256.305
	M062X / 6-31+G(d); pcm	–1466.49103388	–1465.825811	–1465.781733	–1465.899453	247.764
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3; pcm	–1467.20237386	–1466.545368	–1466.499777	–1466.623363	260.108

6.3.15 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen der Lithiumamidsubstitution von Lithiummethylamid am Dimethoxydimethylsilan (36)

Tabelle 6.3.15 Molekülenergien der modellierten Verbindungen. Es wurde die Vorkoordination einer Lithiumamidsubstitution mittels Lithiummethylamid an Dimethoxydimethylsilan energetisch untersucht. Dabei liegt das Lithiumamid sowie der Prälithiierungskomplex als dimeres Aggregat vor. Oben: Es wurde Me_2O als koordinierender Ligand modelliert. Unten: Es wurde Et_2O als koordinierender Ligand modelliert.



162 **36** **163** **164**



266 **36** **267** **268**

Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
162	M062X / 6-31+G(d)	–904.00996195	–903.510472	–903.476765	–903.573924	204.488
36	M062X / 6-31+G(d)	–599.503444857	–599.342345	–599.329585	–599.380714	107.610
163	M062X / 6-31+G(d)	–1348.56969005	–1347.988762	–1347.948569	–1348.058093	230.512
164	M062X / 6-31+G(d)	–154.94933439	–154.868260	–154.863019	–154.893636	64.437
266	M062X / 6-31+G(d)	–1218.38941065	–1217.659145	–1217.615998	–1217.734447	249.296
267	M062X / 6-31+G(d)	–1584.35718696	–1583.604471	–1583.556745	–1583.683139	266.02
268	M062X / 6-31+G(d)	–233.54197765	–233.403479	–233.395812	–233.433796	79.944

6.3.16 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen des Methoxy-Alkoxyaustauschs an Dimethoxydiphenylsilan (109)

Tabelle 6.3.16 Molekülenergien der modellierten Verbindungen. Es wurde ein Methoxy-*tert*-Butoxy-Austausch an Dimethoxydiphenylsilan (**109**) untersucht. Die isodesmischen Berechnungen wurden sowohl mit dem Alkohol untersucht, die jeweiligen Energien der betrachteten Moleküle sind im Folgenden gelistet.

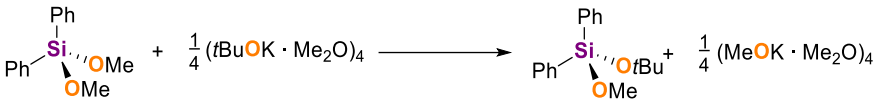


109 | **201**, R = Et; **202**, R = *i*Pr; **203**, R = *t*Bu | **181**, R = Et; **198**, R = *i*Pr; **188**, R = *t*Bu | **200**

Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	*H* [Hartree]	*G* [Hartree]	*S* [cal·(mol·K)$^{-1}$]
109	M062X / 6-31+G(d)	–982.835841198	–982.564320	–982.546066	–982.611561	137.847
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–983.208428639	–982.939971	–982.921444	–982.987917	139.903
181	M062X / 6-31+G(d)	–1022.13438952	–1021.834229	–1021.814687	–1021.883591	145.021
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1022.53153208	–1022.234473	–1022.214780	–1022.284243	146.197
198	M062X / 6-31+G(d)	–1061.43630240	–1061.107752	–1061.087008	–1061.158712	150.913
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1061.85760901	–1061.532497	–1061.511429	–1061.584701	154.214
188	M062X / 6-31+G(d)	–1100.733119460	–1100.376676	–1100.354773	–1100.427528	153.126
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1101.176460450	–1100.823477	–1100.801257	–1100.875834	156.961
200	M062X / 6-31+G(d)	–115.662905543	–115.610727	–115.606540	–115.633402	56.535
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–115.726316949	–115.675060	–115.670804	–115.697806	56.829
201	M062X / 6-31+G(d)	–154.961514496	–154.880398	–154.875221	–154.905727	64.207
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–155.048835464	–154.968772	–154.963557	–154.963557	64.379
202	M062X / 6-31+G(d)	–194.261035582	–194.151678	–194.145377	–194.178974	70.711
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–194.371949906	–194.263692	–194.257355	–194.291037	70.890
203	M062X / 6-31+G(d)	–233.560657566	–233.423758	–233.416044	–233.452843	77.451
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–233.694428312	–233.558365	–233.550774	–233.587283	76.840
200, Tetramer	M062X / 6-31+G(d)	–462.708673707	–462.492009	–462.475126	–462.538992	134.418
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–462.965555627	–462.751313	–462.734652	–462.797757	132.816
201, Tetramer	M062X / 6-31+G(d)	–619.904093401	–619.571709	–619.550622	–619.625371	157.322
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–620.257963027	–619.928749	–619.907687	–619.982322	157.084
202, Tetramer	M062X / 6-31+G(d)	–777.105249696	–776.659858	–776.634027	–776.716887	174.394
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–777.553290497	–777.111796	–777.085718	–777.171290	180.102
203, Tetramer	M062X / 6-31+G(d)	–934.304556116	–933.747937	–933.716918	–933.809318	194.472
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–934.845199121	–934.292059	–934.261116	–934.352997	193.380
200, Hexamer	M062X / 6-31+G(d)	–694.072545360	–693.746341	–693.721214	–693.804575	175.447
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–694.457433296	–694.135335	–694.109907	–694.195733	180.635
201, Hexamer	M062X / 6-31+G(d)	–929.866343082	–929.366852	–929.335292	–929.434947	209.743
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–930.399086543	–929.904200	–929.872482	–929.972944	211.440
202, Hexamer	M062X / 6-31+G(d)	–1165.66806376	–1164.999391	–1164.960636	–1165.072846	236.166
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1166.34214929	–1165.679172	–1165.639669	–1165.757978	249.001
203, Hexamer	M062X / 6-31+G(d)	–1401.46463909	–1400.630361	–1400.583188	–1400.714226	275.793
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1402.27879360	–1401.447575	–1401.401053	–1401.527465	266.056

6.3.17 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen von Kaliumalkoxid induzierten Alkoholysen an Dimethoxydiphenylsilan (109)

Tabelle 6.3.17 Molekülenergien der modellierten Verbindungen. Es wurde ein Methoxy-Alkoxid-Austausch am Siliciumzentrum untersucht. Bereits optimierte Strukturen von Molekülen aus Tabellen 6.3.16 sind nicht erneut gelistet. Die Darstellung der Aggregate wurde bei der Visualisierung vereinfacht.

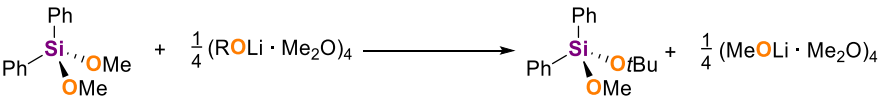


109 **188**

Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
ROK·Me$_2$O	M062X / 6-31+G(d)	–3951.53262343	–3950.697315	–3950.635906	–3950.799059	343.386
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3952.52554640	–3951.701521	–3951.637651	–3951.812398	367.787
MeOK·Me$_2$O	M062X / 6-31+G(d)	–3479.93936866	–3479.444117	–3479.397927	–3479.528325	274.447
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–3480.63830694	–3480.153339	–3480.104590	–3480.245416	296.394

6.3.18 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen von Lithiumalkoxid induzierten Alkoholysen am Dimethoxydiphenylsilan (109)

Tabelle 6.3.18 Molekülenergien der modellierten Verbindungen. Es wurde ein Methoxy-Alkoxid-Austausch am Siliciumzentrum untersucht. Bereits optimierte Strukturen von Molekülen aus Tabelle 6.3.16 sind nicht erneut gelistet. Die Darstellung der Aggregate wurde bei der Visualisierung vereinfacht.

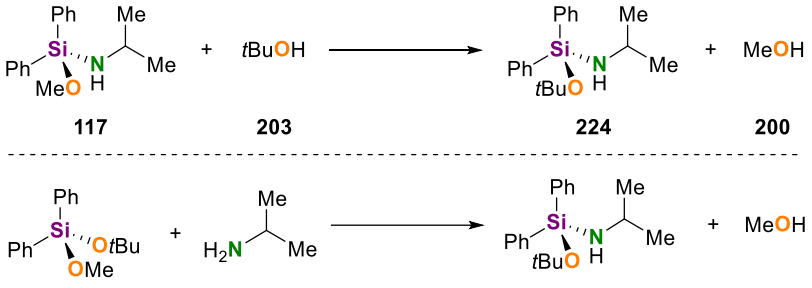


109 **188**

Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
ROLi·Me$_2$O	M062X / 6-31+G(d)	–1582.24305730	–1581.393017	–1581.338414	–1581.477107	291.903
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1583.14620034	–1582.305231	–1582.249107	–1582.391733	300.180
MeOLi·Me$_2$O	M062X / 6-31+G(d)	–1110.65994101	–1110.150398	–1110.110075	–1110.223602	238.938
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1111.27469215	–1110.774891	–1110.732725	–1110.854744	256.811

6.3.19 Ergebnisse der isodesmischen Berechnungen von Aminolysen und Alkoholysen an Methoxysilanen und Aminomethoxysilanen

Tabelle 6.3.19 Molekülenergien der modellierten Verbindungen. Es wurden Aminolysen und Alkoholysen an Methoxysilanen und Aminomethoxysilanen untersucht. Bereits optimierte Strukturen von Molekülen aus vorangegangen Tabellen sind nicht erneut gelistet; die Energiewerte wurden für die Diskussion entsprechend übernommen.



117 **203** **224** **200**

188 **119** **224** **200**

Struktur	Funktional / Basissatz	E_{SCF} [Hartree]	E_{ZPE} [Hartree]	H [Hartree]	G [Hartree]	S [cal·(mol·K)$^{-1}$]
117	M062X / 6-31+G(d)	–1041.549651180	–1041.209418	–1041.188341	–1041.261163	153.267
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1041.967367140	–1041.630167	–1041.608961	–1041.681918	153.552
224	M062X / 6-31+G(d)	–1159.447254300	–1159.022111	–1158.997503	–1159.076874	167.051
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–1159.936054540	–1159.514042	–1159.489190	–1159.568783	167.519
119	M062X / 6-31+G(d)	–174.396573181	–174.274224	–174.267827	–174.301583	71.045
	B3LYP / 6-31+G(d), gd3	–174.504491918	–174.383110	–174.376706	–174.410482	71.087

7. Literaturverzeichnis

[1] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2014**.

[2] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, C. Schulzke, E. Riedel (Eds.) *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2023**.

[3] E.G. Rochow, *Silicium und Silicone*. *Über steinzeitliche Werkzeuge, antike Töpfereien, moderne Keramik, Computer, Werkstoffe für die Raumfahrt, und wie es dazu kam*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1987**.

[4] Bildquelle: Elementares Silicium, https://www.astag.ch/fr/actuel/technique/le-silicium-letoffe-dont-sont-faits-les-reves, abgerufen am 12.01.2025.

[5] a) Bildquelle: Silicium in Halbleiter/Chips, https://www.technik-einkauf.de/rohstoffe/kritische-rohstoffe/das-sind-die-groessten-halbleiterhersteller-weltweit-282.html, abgerufen am 12.01.2025; b) Bildquelle: Silicium in Photovoltaik-Anlagen, https://www.solarwirtschaft.de/2018/11/02/anschlag-auf-die-energiewende/, abgerufen am 12.01.2025; c) Bildquelle: Silikone in Beschichtungen, wie etwa Matratzen, https://matratzen.discount/p/s/orthopaedische-matratze-7-zonen-90-x-200-cm-supportho-premium-hoehe-18-cm-haertegrad-h2-h3, abgerufen am 12.01.2025; d) Bildquelle: Silikone in der Automobilindustrie, https://www.primasil.com/industries/automotive/automotive-silicone-components/, abgerufen am 12.01.2025; e) Bildquelle: Silikone in Kosmetika, https://www.herocosmetics.us/blogs/news/the-truth-about-silicones-in-skin-care, abgerufen am 12.01.2025.

[6] Bildquelle: Silicium/Silikone in Luft- und Raumfahrttechnik, https://silicone.co.uk/industries/aerospace/, abgerufen am 12.01.2025.

[7] Bildquelle: Silikone in Dichtungsmitteln, https://www.machinedesign.com/materials/article/21836365/whats-the-difference-between-silicone-and-silicon, abgerufen am 12.01.2025.

[8] Bildquelle: Silikone in Schmiermitteln, https://nusil.avantorsciences.com/pages/en/lubricants, abgerufen am 12.01.2025.

[9] Bildquelle: Silikon, https://www.indiamart.com/proddetail/silicone-rubber-10-shore-a-10-hardness-ultra-low-hardness-26438058162.html, abgerufen am 12.01.2025.

[10] S.J. Ikhmayies, *Advances in Minerals Research*, Springer Nature Switzerland, Cham, **2024**.

[11] J.E. Huheey, R.L. Keiter, E.A. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, **2003**.

[12] P. Jutzi, U. Schubert, *Silicon chemistry*. *From the atom to extended systems*, Wiley-VCH, Weinheim, Cambridge, **2003**.

[13] N. Auner, J. Weis, *Organosilicon Chemistry VI*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

[14] Silane, Siloxane und Silikate von Wacker, https://www.wacker.com/cms/de-de/products/product-groups/silanes-siloxanes-silicates/silanes-siloxanes-silicates.html, abgerufen am 12.01.2025.

[15] Bildquelle: SiO2 in Form von Quarz, https://www.faz.net/aktuell/wissen/erde-klima/so-knapp-wie-sand-am-meer-15507665.html, abgerufen am 12.01.2025.

[16] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455.

[17] Hurricane verwüstet wichtige Quarzquelle in North Carolina, https://www.welt.de/wirtschaft/article253807602/Chips-Wie-ein-Hurrican-die-Weltwirtschaft, abgerufen am 12.01.2025.

[18] Periodensystem der Elmente von Fisher Scientific, https://www.fishersci.de/de/de/periodic-table.html, abgerufen am 12.01.2025.

[19] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262.

[20] G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.

[21] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570.

[22] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264.

[23] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782.

[24] L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003.

[25] R.J. Gillespie, R.S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc* **1957**, *11*, 339.

[26] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367.

[27] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, *40*, 742.

[28] R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1928**, *35*, 761.

[29] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98.

[30] S. Patai, Z. Rappoport, Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds.*, Wiley-VCH, Chichester England, New York, **1989**.

[31] M.J. Krahfuss, U. Radius, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6752.

[32] H.P. Latscha, U. Kazmaier, H. Klein, *Organische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**.

[33] a) H. Tomioka, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1041; b) R. Bonneau, B. Hellrung, M.T.H. Liu, J. Wirz, *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *116*, 9.

[34] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785–788.

[35] E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580; *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645.

[36] R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.

[37] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

[38] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163.

[39] M. Denk, R. West, A.D. Mitchel, A.V. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.

[40] M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D.R. Powell, A.J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714.

[41] M. Ayoubi-Chianeh, *Silicon* **2022**, *14*, 8965.

[42] C. Friedel, J. M. Crafts, *J. Prakt. Chem.* **1877**, *16*, 233.

[43] C.-A. Wurtz, *R. Hebd. Seances Acad. Sci* **1872**, *75*, 1361.

[44] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R.B. King, H.F. Schaefer, P. von R Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069.

[45] J.P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916.

[46] R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231.

[47] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.

[48] N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1823.

[49] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562.

[50] Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 577.

[51] A.C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y.N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 565; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 576.

[52] R. West, M.J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.

[53] L.H. Sommer, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 485.

[54] L.H. Sommer, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 488.

[55] L.H. Sommer, D.L. Bailey, G.M. Goldberg, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1613.

[56] J.B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677.

[57] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2020**.

[58] S. Grabowsky, M.F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384.

[59] F. Langenohl, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2021**.

[60] V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5847.

[61] M.A. Benvenuto (Ed.) *Industrial Inorganic Chemistry*, De Gruyter, Berlin/Boston, **2024**.

[62] Funktionalisierte Silane von Evonik, https://silanes.evonik.com/de, abgerufen am 12.01.2025.

[63] E.G. Rochow, *Silicium und Silicone. Über steinzeitliche Werkzeuge, antike Töpfereien, moderne Keramik, Computer, Werkstoffe für die Raumfahrt, und wie es dazu kam*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1991**.

[64] A.J. Barry, J.W. Gilkey, W.H. Daudt, J.J. Domicone, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4248.

[65] a) J.F. Brown, L.H. Vogt, A. Katchman, J.W. Eustance, K.M. Kiser, K.W. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6194; b) F. J. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313.

[66] a) Z. Zhang, G. Liang, T. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2608; b) A. A. Issa, A.S. Luyt, *Polymers* **2019**, *11*, 537.

[67] M. Schulte, G. Gabriele, M. Schürmann, K. Jurkschat, A. Duthie, D. Dakternieks, *Organometallics* **2003**, *22*, 328.

[68] A.S. Wendji, C. Dietz, S. Kühn, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 404.

[69] a) G. Erker, *Chem. Soc. Rev* **1999**, *28*, 307; b) N. Villegas-Escobar, J. Martínez, R.A. Matute, S. Saltarini, C.G. Daniliuc, L.H. Gade, R.S. Rojas, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 10327.

[70] F.P. Boer, J.J. Flynn, J.W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6973.

[71] D. Schomburg, Krebs, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1378.

[72] M. Driess, K. Merz, C. Monsé, *Chem. Commun.* **2003**, 2608.

[73] I.R. Beattie, K.M. Livingston, *J. Chem. Soc. A* **1969**, *1969*, 859.

[74] R. Tacke, J. Heermann, M. Pülm, E. Gottfried, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 99.

[75] M. Aichi, M. Hafied, A. Dibi, *J. Struct. Chem.* **2021**, *62*, 824.

[76] E.P.A. Couzijn, J.C. Slootweg, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1273.

[77] R.J. Schmitt, S.A. Sullivan, C.H. DePuy, V.M. Bierbaum, L.A. Flippin, J.J. Grabowski, G.K. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5012.

[78] G.W. Fester, J. Wagler, E. Brendler, U. Böhme, G. Roewer, E. Kroke, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3164.

[79] D.L. Deadmore, J.S. Machin, A. W. Allen, *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, *45*, 120.

[80] N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563.

[81] A. Voss, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2022**.

[82] W.S. Putro, V.Y. Lee, K. Sato, J.-C. Choi, N. Fukaya, *ACS omega* **2021**, *6*, 35186.

[83] K.-H. Hellwich, *Stereochemie*. *Grundbegriffe*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.

[84] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, *24*, 442.

[85] H.A. Favre, W.H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**.

[86] R.S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413.

[87] J. Brussee, A.C.A. Jansen, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3261.

[88] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856.

[89] X. Sun, A. Hinz, H. Kucher, M.T. Gamer, P.W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201963.

[90] T. Schirmeister, C. Schmuck, P.R. Wich, *Beyer/Walter: Organische Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2016**.

[91] J.C. Ruble, H.A. Latham, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc* **1997**, *119*, 1492.

[92] R. Martin, M. Flammang-Barbieux, J.-P. Cosyn, M. Gelbcke, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3507.

[93] Spiegel-Artikel über Contergan-Skandal, https://www.spiegel.de/politik/gefahr-im-verzuge-a-fb571858-0002-0001-0000-000045125108, abgerufen am 12.01.2025.

[94] T. Eriksson, S. Björkman, B. Roth, A. Fyge, P. Höglund, *Chirality* **1995**, *7*, 44.

[95] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.

[96] R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.

[97] R.S. Berry, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 447.

[98] P.C. Lauterbur, F. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6722.

[99] E.P.A. Couzijn, J.C. Slootweg, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18127.

[100] 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.

[101] E.D. Hughes, C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1935**, *244*, 244.

[102] T. Hiyama, M. Oestreich, *Organosilicon Chemistry: Novel Approaches and Reactions.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2019**.

[103] P.W. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2022**.

[104] a) R.J.P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 1; b) J.Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237.

[105] J.B. Lambert, S. Zhang, S.M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430.

[106] H.F.T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176.

[107] H.F.T. Klare, L. Albers, L. Süsse, S. Keess, T. Müller, M. Oestreich, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 5889.

[108] K. Müther, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579.

[109] L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4118.

[110] E.R. Barth, A. Krupp, F. Langenohl, L. Brieger, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6882.

[111] E.R. Barth, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.

[112] U. Wietelmann, J. Klett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 194.

[113] E. Frankland, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1852**, *142*, 417.

[114] V. Grignard, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1900**, *130*, 1322.

[115] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262.

[116] W. Schlenk, W. Schlenk, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1929**, *62*, 920.

[117] a) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1944**, *21*, 430; b) K. Koide, *Synthesis* **2023**, *55*, 707.

[118] H.J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130.

[119] V.H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320.

[120] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.

[121] M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 654.

[122] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 580; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619.

[123] L.D. McKeever, R. Waack, *J. Chem. Soc. D* **1969**, *1969*, 750.

[124] O. Tai, R. Hopson, P. G. Williard, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3966.

[125] a) H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, 291; b) U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5501; c) W. Peascoe, D.E. Applequist, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5177.

[126] a) E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 1; b) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J.K. Cockeroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79.

[127] R.D. Thomas, M.T. Clarke, R.M. Jensen, T.C. Young, *Organometallics* **1986**, *5*, 1851.

[128] R.E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430.

[129] H.L. Lewis, T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4664.

[130] B. Tecle', Rahman, A.F.M. Maqsudur, J.P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 267.

[131] M. Vestergren, J. Eriksson, G. Hilmersson, M. Håkansson, *J. Org. Chem.* **2003**, *682*, 172.

[132] J. Kleinheider, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2023**.

[133] T.F. Bates, M.T. Clarke, R.D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5109.

[134] W. Bauer, W.R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371.

[135] E. Low, R.E. Gawley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9562.

[136] R. Scheel, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2023**.

[137] F. Paté, H. Oulyadi, A. Harrison-Marchand, J. Maddaluno, *Organometallics* **2008**, *27*, 3564.

[138] V.H. Gessner, C. Strohmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 1858.

[139] P. Beak, A.I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356.

[140] A. Corruble, D. Davoust, S. Desjardins, C. Fressigné, C. Giessner-Prettre, A. Harrison-Marchand, H. Houte, M.-C. Lasne, J. Maddaluno, H. Oulyadi, J.-Y. Valnot, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15267.

[141] M. L. Connolly **1983**, *221*, 709.

[142] L. Knauer, J. Wattenberg, U. Kroesen, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11285.

[143] L. Knauer, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.

[144] B. Peter, A.B. Roger, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*.

[145] P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 306.

[146] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.

[147] C. Strohmann, K. Strohfeldt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672.

[148] J.O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8167; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8306.

[149] M.C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256.

[150] L.M. Engelhardt, B.S. Jolly, P.C. Junk, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1337.

[151] J. Mach, H. Frenzen, Y. Bendikov, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 39.

[152] P.G. Williard, J.M. Salvino, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1.

[153] A. Seymen, U. Opper, A. Voß, L. Brieger, F. Otte, C. Unkelbach, D.F. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22500; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 22688.

[154] a) B.L. Lucht, D.B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9863; b) G.C. Forbes, A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, P.J.A. Rodger, R.B. Rowlings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *2001*, 1477; c) A. Khvorost, P.L. Shutov, K. Harms, J. Lorberth, J. Sundermeyer, S.S. Karlov, G.S. Zaitseva, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 885.

[155] P. Renaud, M.A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5702.

[156] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10019.

[157] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389.

[158] H. Gilman, W. Langham, A.L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1067.

[159] E.J. Corey, P.L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36*, 3769.

[160] H. Gilman, R.G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1630.

[161] A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 349.

[162] V. Pace, L. Castoldi, P. Hoyos, J.V. Sinisterra, M.Pregnolato, J.M. Sánchez-Montero, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2670.

[163] S.H. Bertz, G. Dabbagh, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 425.

[164] A. Mauger, M. Jarret, A. Tap, R. Perrin, R. Guillot, C. Kouklovsky, V. Gandon, G. Vincent, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302461; *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202302461.

[165] L. Horner, H. Hoffmann, H.G. Wippel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61.

[166] L. Horner, H. Hoffmann, H.G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499.

[167] W.S. Wadsworth, Jr., W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733.

[168] D. Roman, M. Sauer, C. Beemelmanns, *Synthesis* **2021**, *53*, 615.

[169] D.J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780.

[170] L.F. van Staden, D. Gravestock, D.J. Ager, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 195.

[171] H.-J. Lee, C. Kwak, D.-P. Kim, H. Kim, *Green Chem.* **2021**, *23*, 1193.

[172] J.O. Bauer, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7212.

[173] J.O. Bauer, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2014**.

[174] U. Wannagat, H. Kuckertz, C. Krüger, J. Pump, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *333*, 54.

[175] U. Wannagat in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Eds.: H. J. Emeleus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York, **1964**.

[176] G. Bendz, I. Lindqvist, V. Runnström-Reio, *Biochemistry of Silicon and Related Problems*, Springer, Boston, MA, **1978**.

[177] a) E. Sirtl, K. Reuschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *332*, 113; b) H. Nishihara, T. Suzuki, H. Itoi, B.-G. An, S. Iwamura, R. Berenguer, T. Kyotani, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10574; c) P.J. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1594.

[178] Übersicht der unterschiedlichen Zertifikate von WACKER Chemie, https://www.wacker.com/cms/de-de/about-wacker/corporate-strategy-and-policy-guidelines/ims/certifications.html, abgerufen am 12.01.2025.

[179] E.G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 998.

[180] E.G. Rochow, *Dimethyldichlorosilane (Dimethylsilicon Dichloride)*, in *Inorganic Syntheses*, Vol. X (Ed.: L. F. Audrieth), McGraw-Hill, New York, **1950**.

[181] E.G. Rochow, W.F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1772.

[182] L. Holzapfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *54*, 273.

[183] Y. Naganawa, K. Sakamoto, Y. Nakajima, *Org. Let.* **2021**, *23*, 601.

[184] L. Bjellerup, E. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 995.

[185] a) U. Wannagat, G. Bogedain, H. Hajibegli, H.-H. Moretto, *Monatsh. Chem.* **1990**, *121*; b) U. Wannagat, *The Silicon-Nitrogen Bond: A Short Survey, in Biochemistry of Silicon and Related Problems* (Eds.: G. Bendz, I. Lindqvist, V. Runnström-Reio), Springer, Boston, MA, **1978**.

[186] U. Wannagat, G. Schreiner, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1889.

[187] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.* **1979**, *110*, 1077.

[188] V. Passarelli, G. Carta, G. Rossetto, P. Zanella, *Dalton Trans.* **2003**, *3*, 403.

[189] M. Kümper, T. Götz, N.A. Espinosa-Jalapa, A. Falk, R. Rothfelder, J.O. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, *649*, e202300067.

[190] M. Achternbosch, L. Zibula, A. Schmidt, W. Krieger, N. Kockmann, C. Strohmann, *J. Flow. Chem.* **2023**, *13*, 9.

[191] L. Zibula, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.

[192] O. Schmitz-Dumont, D. Merten, D. Eiding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 362.

[193] L. Zibula, M. Achternbosch, J. Wattenberg, F. Otte, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 978.

[194] U. Wannagat, P. Geymayer, G. Schreiner, *Angew. Chem. internat. Edit.* **1964**, *3*, 99; *Angew. Chem.* **1964**, *2*, 99.

[195] a) W. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 887; b) W. Reschetilowski, *Handbuch Chemische Reaktoren*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2020**.

[196] M. Veith, R. Rösler, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, 131.

[197] M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1.

[198] J.O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 720; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 738.

[199] J.-L. Kirchhoff, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2021**.

[200] M. Mawick, C. Jaworski, J. Bittermann, L. Iovkova, Y. Pu, C. Wängler, B. Wängler, K. Jurkschat, N. Krause, R. Schirrmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202309002; *Angew. Chem.* **2023**, *62*, e202309002.

[201] A. Wiegand, V. Wiese, B. Glowacki, L. Iovkova, R. Schirrmacher, K. Jurkschat, N. Krause, *Synthesis* **2019**, *51*, 1196.

[202] M.E. Phelps, *J. Nucl. Med. Technol.* **1997**, *25*, 4.

[203] W. Jansen, H. Kessel, O. Schmitz-Dumont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *384*, 124.

[204] a) C. Strohmann, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4780; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4864; b) C. Strohmann, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766.

[205] S. Hollstein, P. Erdmann, A. Ulmer, H. Löw, L. Greb, M. von Delius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202304083; *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202304083.

[206] a) R.R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17; b) R. Tacke, D. Reichel, P.G. Jones, X. Hou, M. Waelbroeck, J. Gross, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 305; c) R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 35; d) L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777.

[207] a) K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16132; b) K. Igawa, D. Yoshihiro, Y. Abe, K. Tomooka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5814; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5908.

[208] M. Oestreich, *Synlett* **2007**, *11*, 1629.

[209] a) J.O. Bauer, C. Strohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 2868; b) F. Langenohl, J. Rösler, S. Zühlke, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202935.

[210] F.S. Kipping, *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, *91*, 209.

[211] F. Challenger, F.S. Kipping, *J. Chem. Soc., Trans.* **1910**, *97*, 142.

[212] F.S. Kipping, *J. Chem. Soc., Trans.* **1908**, *93*, 457.

[213] L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker, K.W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271.

[214] L.H. Sommer, C.L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3479.

[215] P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 133.

[216] L.H. Sommer, J. McLick, C.M. Golino, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 669.

[217] a) R.J.P. Corriu, C. Guérin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 231; b) R.J.P. Corriu, C. Guérin, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 141.

[218] S. Rendler, M. Oestreich, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 9.

[219] M. Oestreich, U.K. Schmid, G. Auer, M. Keller, *Synthesis* **2003**, *2003*, 2725.

[220] K. Kobayashi, T. Kato, M. Unno, S. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1393.

[221] K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 408.

[222] a) J.O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8167; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8306; b) J.O. Bauer, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4304.

[223] S.G. Koller, J.O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7991; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8102.

[224] a) J.F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4750; b) J.F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *33*, 4537.

[225] A. Kawachi, H. Maeda, K. Mitsudo, K. Tamao, *Organometallics* **1999**, *18*, 4530.

[226] R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *16*, 4469.

[227] J.W.A. Kinnaird, P.Y. Ng, K. Kubota, X. Wang, J.L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7920.

[228] D. Mu, S. Pan, X. Wang, X. Liao, Y. Huang, J. Chen, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 7388.

[229] a) H. Zhou, J.T. Han, N. Nöthling, M.M. Lindner, J. Jenniches, C. Kühn, N. Tsuji, L. Zhang, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 10156; b) H. Zhou, R. Properzi, M. Leutzsch, P. Belanzoni, G. Bistoni, N. Tsuji, J.T. Han, C. Zhu, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4994; c) J.T. Han, N. Tsuji, H. Zhou, M. Leutzsch, B. List, *Nature Commun.* **2024**, *15*, 5846.

[230] a) J. Zhu, S. Chen, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5301; b) W. Yuan, X. Zhu, Y. Xu, C. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204912; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202204912; c) W. Yuan, C. He, *Synthesis* **2022**, *54*, 2237; d) Y. Guo, M.-M. Liu, X. Zhu, L. Zhu, C. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13887; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 14006; e) M.-M. Liu, Y. Xu, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11727; f) L. Wu, L. Zhang, J. Guo, J. Gao, Y. Ding, J. Ke, C. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202413753; *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202413753.

[231] S. Chen, J. Zhu, J. Ke, Y. Li, C. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117820; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202117820.

[232] R.J. Schwamm, M. Lein, M. P. Coles, C.M. Fitchett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14798; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15018.

[233] Y. Hayashi, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 866.

[234] J.-L. Kirchhoff, T. Mairath, M. Schoeler, R. Risken, C. Strohmann, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 13355.

[235] N. von Wolff, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4526.

[236] M.P. Cibuzar, R. Waterman, *Organometallics* **2018**, *37*, 4395.

[237] a) R.A. Gossage, J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1448; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1472; b) D. Schildbach, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2002**.

[238] D.R. Armstrong, P. García-Álvarez, A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, S.D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6725.

[239] E. Hevia, A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, D.L. Ramsay, S.D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14069.

[240] S. Morisako, R. Shang, Y. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10767.

[241] R. von Bülow, H. Gornitzka, T. Kottke, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1996**, 1639.

[242] W. Clegg, L. Horsburgh, F.M. Mackenzie, R.E. Mulvey, *Chem. Commun.* **1995**, 2011.

[243] J.-L. Kirchhoff, L. Brieger, C. Strohmann, *Acta Crystallogr.* **2022**, *E78*, 130.

[244] H.D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* **2008**, *20*, 681.

[245] F. Kleemiss, O.V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L.J. Bourhis, A. Genoni, L.A. Malaspina, D. Jayatilaka, J.L. Spencer, F. White, B. Grundkötter-Stock, S. Steinhauer, D. Lentz, H. Puschmann, S. Grabowsky, *Chem. Sci.* **2020**, *12*, 1675.

[246] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

[247] P. Portmann, H.P. Lüthi, *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.

[248] M. Achternbosch, L. Zibula, J.-L. Kirchhoff, J. O. Bauer, C. Strohmann, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11562.

[249] ChatGPT, "*Potential Energy Surface Along a Reaction Pathway*", AI-generiertes Bild, OpenAI, **2025**.

[250] R. Schwarz, K.G. Knauff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 193.

[251] C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.

[252] H.B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.

[253] Bildquelle: System ReactIR 702L der Firma METTLER TOLEDO, https://www.mt.com/at/de/home/products/L1_AutochemProducts/ftir-and-raman-spectrometers/ftir-spectrometers/ReactIR-702L.html, abgerufen am 14.02.2025.

[254] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1994**.

[255] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

[256] A.A. Michelson, *Am. J. Sci.* **1881**, *22*, 120.

[257] A.A. Michelson, *Am. J. Sci.* **1887**, *34*, 333.

[258] A. Beer, *Ann. Phys.* **1852**, *162*, 78.

[259] A. Pingoud, C. Urbanke, *Arbeitsmethoden der Biochemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1997**.

[260] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston, **1991**.

[261] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, Chichester, **2001**.

[262] F.A. Lindemann, S. Arrhenius, I. Langmuir, N.R. Dhar, J. Perrin, W. Lewis, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, *17*, 598.

[263] J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2024**, *650*, e202400135.

[264] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19.

[265] P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006.

[266] W.H. Pirkle, D.L. Sikkenga, M.S. Pavlin, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 384.

[267] K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 728; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 740.

[268] G. Fritz, *CHIMIA* **1962**, *16*, 213.

[269] R.D. Nelson, Jr., D.R. Lide, Jr., A.A. Maryott, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)* **1967**, *NSRDS-NBS 10*.

[270] H.F. Motiwala, A.M. Armaly, J.G. Cacioppo, T.C. Coombs, K.R.K. Koehn, V.M. Norwood, J. Aubé, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 12544.

[271] N.K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1978**, *A34*, 909.

[272] P. Coppens (Ed.) *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.

[273] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.

[274] V.V. Zhurov, E.A. Zhurova, A.A. Pinkerton, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 340.

[275] A. Volkov, H.F. King, P. Coppens, L.J. Farrugia, *Acta Crystallogr.* **2006**, *A62*, 400.

[276] R.F.W. Bader, G.A. Jones, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 5070.

[277] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.

[278] R.F.W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.

[279] C. Gatti, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 399.

[280] T.A. Keith, *TK Gristmill Software,* Overland Park KS, USA, **2019**.

[281] A. Volkov, P. Macchi, L.J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *XD2024 - A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors*, University at Buffalo, University of Glasgow, Università di Milano, CCDC, **2024**.

[282] J. Kirkpatrick, B. McMorrow, D.H.P. Turban, A.L. Gaunt, J. S. Spencer, A.G.D.G. Matthews, A. Obika, L. Thiry, M. Fortunato, D. Pfau, L.R. Castellanos, S. Petersen, A.W.R. Nelson, P. Kohli, P. Mori-Sanchéz, D. Hassabis, A.J. Cohen, *Science* **2021**, *374*, 1385.

[283] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.

[284] a) F. Engelhardt, C. Maaß, D.M. Andrada, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3111; b) D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9264.

[285] N. Kerru, L. Gummidi, S.V.H.S. Bhaskaruni, S.N. Maddila, P. Singh, S.B. Jonnalagadda, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 19280.

[286] a) R. Chu, Y. Zeng, M. Liu, S. Zheng, L. Meng, *ACS Omega* **2019**, *4*, 231; b) M.A. Johnson, C. Flinn, Y. Zhao, *ACS Omega* **2018**, *3*, 9770; c) C.L. Parworth, M.K. Tucker, B.E. Holmes, G.L. Heard, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13133.

[287] A. Toumi, S. Boudriga, Y.M. Mandour, A.A. Mekki, M. Knorr, C. Strohmann, J.-L. Kirchhoff, M. Sobeh, *Molecules* **2022**, *27*, 3945.

[288] A. Toumi, F.I.A. Abdella, S. Boudriga, T.Y.A. Alanazi, A.K. Alshamari, A.A. Alrashdi, A. Dbeibia, K. Hamden, I. Daoud, M. Knorr et al., *Molecules* **2023**, *28*, 7443.

[289] D. Kanzari-Mnallah, S. Salhi, M. Knorr, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, M.L. Efrit, A.B. Akacha, *J. Mol. Struct.* **2024**, *1317*, 139035.

[290] Q. Gaudillat, J.-L. Kirchhoff, I. Jourdain, V. Humblot, A. Figarol, M. Knorr, C. Strohmann, L. Viau, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 19249.

[291] W. Ma, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C.C.J. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 26611.

[292] H. Guo, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C.C.J. Loh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e20231666; *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202316667.

[293] H. Guo, J.-L. Kirchhoff, C. Strohmann, B. Grabe, C.C.J. Loh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202400912; *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202400912.

[294] a) V.O. Vega-Muratalla, C. Ramírez-Márquez, L.F. Lira-Barragán, J. M. Ponce-Ortega, *Resources* **2024**, *13*, 148; b) A. Innocenti, D. Bresser, J. Garche, S. Passerini, *Nature Commun.* **2024**, *15*, 4068.

[295] S. Hollstein, M. von Delius, *Acc. Chem. Res.* **2024**, *57*, 602.

[296] a) S. Rubinsztajn, U. Mizerska, J. Kurjata, M. Kwiatkowska, M. Cypryk, *Molecules* **2025**, *30*, 714; b) A. A. Issa, A. S. Luyt, *Polymers* **2019**, *11*, 537; c) S. N. Adamovich, A. M. Nalibayeva, Y. N. Abdikalykov, I. A. Ushakov, E. N. Oborina, I. B. Rozentsveig, *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 13818.

[297] J.-F. Kannengießer, M. Briesenick, D. Meier, V. Huch, B. Morgenstern, G. Kickelbick, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16461.

[298] R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1856.

[299] R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1369.

[300] J.A. Padro, M.P. Taboada, M.A. Gonzalez, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7455.

[301] MODDE, Design of Experiments Software Sartorius, https://www.sartorius.com/en/products/process-analytical-technology/data-analytics-software/doe-software/modde, abgerufen am 16.03.2025.

[302] a) M.H. Chisholm, S.R. Drake, A.A. Naiini, W.E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 337; b) D. Caine, *Potassium tert-Butoxide*, In: e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; c) M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis: Third Manual.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

[303] a) E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2051; b) E. Weiss, H. Alsdorf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *372*, 206; c) R. C. Mehrotra, A. SIngh, S. Sogani, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 215.

[304] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), *500 MHz NMR-Spektrometer,* Projektnummer 452669591, https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/452669591, abgerufen am 20.03.2025. **2020**.

[305] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), *600 MHz NMR-Spektrometer,* Projektnummer 452669688, https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/452669688, abgerufen am 20.03.2025, **2021**.

[306] Bruker, *APEX5 v.2023.9-2*, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 2023.

[307] Bruker, *SADABS v.2018/7*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2018.

[308] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3.

[309] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.

[310] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3.

[311] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 171.

[312] Roy Dennington, Todd A. Keith, John M. Millam, *GaussView, Version 6.0.1.6*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.

[313] C.F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226.

[314] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. 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, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016.**

[315] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E. N. Brothers, K.N. Kudin, V. N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J. C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R.

Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.02,*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**.

[316] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), *High Performance Compute-Cluster,* Projektnummer 271512359, https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/271512359, abgerufen am 20.03.2025, **2015**.

[317] a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155; b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

[318] a) W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; b) P.C. Hariharan and J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.

[319] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.

[320] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

[321] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.

[322] M. Briesenick, M. Gallei, G. Kickelbick, *Macromolecules* **2022**, *55*, 4675.

[323] K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 728; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 740.

[324] L.D. Field, B.A. Messerle, M. Rehr, L. P. Soler, T. W. Hambley, *Organometallics* **2003**, *22*, 2387.

[325] L. Mei, H.B. Yang, S. Song, *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36*, 181.

8. Anhang

Alle Rohdaten, einschließlich der durchgeführten quantenchemischen Berechnungen, aufgenommenen NMR-Spektren, GC-MS-Chromatogramme, *in situ* FTIR-Spektren, Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie deren jeweiligen Auswertungen, wurden auf einem elektronischen Datenträger archiviert und sind auf Anfrage verfügbar. Darüber hinaus wurden die relevanten Daten auf der Hochschulcloud NRW (Sciebo) gespeichert und stehen dort ebenfalls für die interne Nutzung zur Verfügung.

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Jan-Lukas Kirchhoff, M. Sc.
Name, Vorname
(Surname, first name)

193330
Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungs-behörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungs-versuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

11. August 2025
Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Selektive Transformationen von Alkoxysilanen:

Reaktivitätsuntersuchungen an Si–N,O-funktionalisierten Silanen

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

11. August 2025
Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)