

**Wechselspiel zwischen Basizität und Nucleophilie
von Alkyllithiumverbindungen:
Ungewöhnliche Reaktionen an Organosilanen**

Dissertation

von Stephan G. Koller

Dortmund 2015

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der Technischen Universität Dortmund. Eingereicht durch Diplom-Chemiker Univ. Stephan G. Koller aus Neuburg an der Donau bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 17. November 2015.

Prüfungskommission

Prof. Dr. Bernd Ralle (Vorsitz)

Prof. Dr. Carsten Strohmann (1. Gutachter)

Prof. Dr. Klaus Jurkschat (2. Gutachter)

Dr. Gabriele Trötscher-Kaus

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 18. Dezember 2015

„Faszinierend.“

Mr. Spock

Aus der vorliegenden Arbeit sind bereits folgende Veröffentlichungen entstanden:

1. V. H. Gessner, S. G. Koller, C. Strohmann, A.-M. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2996–3004.
2. S. G. Koller, U. Kroesen, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 641–647.
3. S. G. Koller, R. Martín-Romo, J. S. Melero, V. P. Colquhoun, D. Schildbach, C. Strohmann, F. Villafañe, *Organometallics* **2014**, *33*, 7329–7332.
4. R. Jambor, B. Kašná, S. G. Koller, C. Strohmann, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 902–908.

Die Rechte zur Verwendung des Textes und der Bilder aus diesen Veröffentlichungen wurden bei den Verlagen eingeholt.

Liste der verwendeten Abkürzungen

Genauere Angaben zu Methoden der Computerchemie finden sich im Kapitel 8.1.

[α]	spezifischer Drehwert
äq	ä quatorial
ax	axial
BPR	Berry-Pseudorotation
Bn	Benzyl
ⁿ Bu	n-Butyl
^t Bu	tert-Butyl
°C	Grad Celsius
c	Probenkonzentration für die Polarimetrie in [g/100 ml]
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	Correlation Spectroscopy (korrelierte NMR-Methode)
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
dd	Dublett von Dubletts
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHDFT	double-hybrid DFT
D _{maj}	Hauptmengendiastereomer
DMAT	<i>N,N</i> -Dimethyl-2-(trimethylsilylmethyl)anilin
DME	Dimethylether
D _{min}	Mindermengendiastereomer

d.r.	diastereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
E	Energie
ECP	relativistische Pseudopotentiale (Effective Core Potential)
EI-MS	Elektronenstoßionisationsmassenspektrometrie
ent	enantiomer
e.r.	enantiomeric ratio (Enantiomerenverhältnis)
eq.	Äquivalente (von englisch equivalent)
ESI(+)MS	Elektrosprayionisationsmassenspektrometrie im positive Modus
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere (von lateinisch et alia)
etc.	und die übrigen Dinge (von lateinisch et cetera)
GC	Gaschromatographie
GGA	Generalised Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock
HGGA	hybrid-GGA
HMBC	Hetereonuclear Multiple Bond Correlation
HMGGGA	hybrid-meta- GGA
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
inv	Inversion
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
${}^nJ_{XY}$	Kopplung J des Kerns X über n Bindungen mit dem Kern Y
Kap.	Kapitel
kat.	Katalytisch
LSDA	Local Spin-Density Approximation
M	molar [mol/l]
m	Multipllett

M ⁺	M olekülion
Me	M ethyl
Mes	M esityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MGGA	<i>meta-GGA</i>
MPn	Störungstheorie nach M øller und P lesset mit Ordnung des Abbruchs der Reihenentwicklung (n)
NMR	N uclear M agnetic R esonance (Kernspinresonanz)
Nr.	Nummer
Nu	N ukleophil
PCM	P olarizable C ontinuum M odel
Ph	Phenyl
PMDTA	<i>N,N,N',N'',N''</i> - P entamethyl d iethylent r iamin
ppm	<i>parts per million</i>
ⁱ Pr	<i>iso-Propyl</i>
q	Quartett
R	Organyl
rac	rac emisch
RT	R aum t emperatur
R _x	<i>R</i> -konfiguriertes Zentrum am Element X
RSH-GGA	<i>range-separated hybrid-GGA</i>
s	Singulett
SCF	S elf C onsisting F ield
Sdp.	Siedepunkt
SI	Internationales Einheitensystem (von französisch <i>Système International d'Unites</i>)
Smp.	Schmelzpunkt
S _x	<i>S</i> -konfiguriertes Zentrum am Element X
^t Bu	<i>tert-Butyl</i>

T	Temperatur
t	Triplet
TDDFT	<i>time-dependent DFT</i> (zeitabhängige Form der Dichtefunktionaltheorie)
THF	Tetrahydrofuran
TMCDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexane-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-1,2-diamin
t _R	Retentionszeit
TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
TS	<i>Transition State</i> (Übergangszustand)
vgl.	vergleiche
vs.	gegen[über] (nach lateinisch <i>versus</i>)
ZPE	<i>Zero Point Energie</i> (nullpunktkorrigierte Energie)

Die Verbindungen in dieser Arbeit wurden weitestgehend entsprechend der IUPAC-Nomenklatur benannt. In Abweichung dazu wurde allerdings stets der Wortstamm „Silan“ gewählt. Absolute Stereodiskriptoren wurden nach den CIP-Formalismus bestimmt. Trägt ein chirales Zentrum keinen Stereodeskriptor, so ist die absolute Konfiguration unbekannt. Wird in der vorliegenden Arbeit lediglich von Säure oder Base gesprochen, bezieht sich dies auf das Konzept von Brønsted und Lowry. In Fällen in denen Zitate Beispiele für den angesprochenen Sachverhalt aufführen, wurde sich zum Wohl des Lesers auf wenige, dafür typische Literaturstellen beschränkt. Ein Anspruch auf Vollständigkeit besteht daher nicht.

Inhaltsverzeichnis

1. Basizität und Nucleophilie	1
2. Problemstellung	4
3. Evaluation von DFT-Funktionalen zur Beschreibung von lithiumorganischen Verbindungen und deren Reaktionen	6
3.1. Methoden der Computerchemie (<i>Computational Chemistry</i>)	6
3.1.1. Lösung der Schrödinger-Gleichung.....	6
3.1.2. Basissätze.....	8
3.1.3. Dichtefunktionaltheorie	9
3.1.4. Funktionale der Minnesota-Familie.....	13
3.2. Evaluation von Funktionalen der Minnesota-Familie anhand eigener Modellsysteme.	15
3.2.1. Aggregationsverhalten von Lithiumchlorid und einfachen Lithiumalkylen.....	16
3.2.2. Deaggregation von Methyllithium mit TMEDA und DME	18
3.2.3. Deprotonierungen und Carbolithiierung mit Methyllithium.....	20
3.2.4. Bewertung der Ergebnisse & Empfehlungen zur Verwendung von Minnesota-Funktionalen	22
4. Nucleophile Substitution an Tetraorganosilanen	25
4.1. Mechanismen von Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum.....	25
4.1.1. Nucleophile Substitution am Kohlenstoffzentrum	25
4.1.2. S _N 1-Mechanismus am Siliciumzentrum	27
4.1.3. S _N 2-Mechanismus am Siliciumzentrum	27
4.1.4. S _N i-Mechanismus am Siliciumzentrum	30
4.1.5. Berry-Pseudorotation	31
4.2. Bisherige Studien zu Substitutionsreaktionen an Organosilanen	33
4.2.1. Studien zum stereochemischen Verlauf.....	33
4.2.2. Beispiele für den Angriff von Carbanionen an Tetraorganosilanen	36
4.3. Ausarbeitung einer nucleophilen Substitution an Tetraorganosilanen	41

4.3.1.	Versuche zur Substitution an Benzylmethylphenylsilanen	43
4.3.2.	Substitutionen an Benzylsilanen mit intramolekularer Lewis-Base	44
4.3.3.	Stereochemie der Substitutionsreaktion.....	56
4.4.	Mechanistische Überlegungen aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen.....	61
4.4.1.	Monomeres Model	62
4.4.2.	Dimeres Modell	68
5.	Stereoselektive Lithiierung von Benzylsilanen	73
5.1.	Grundlagen der stereoselektiven Deprotonierung mit Alkylolithiumverbindungen	73
5.2.	Mesomerie, Hybridisierung und Struktur lithierter Benzylsilane	76
5.3.	Verwendung vom (<i>R,R</i>)-TMEDA als chiraalem Auxiliar zur Deprotonierung	79
5.4.	Einfügen eines intramolekularen Donors in das Silan	82
5.5.	Einbau von (<i>R,R</i>)-TMEDA als chiraalem Auxiliar in das Benzylsilan.....	88
5.6.	Strukturen der erhaltenen Benzylolithiumverbindungen	102
6.	Kooperationsprojekte.....	109
6.1.	Einfluss des <i>trans</i> -Effekts auf die Struktur von Palladiumkomplexen	109
6.2.	Intramolekulare Deprotonierungsreaktion in einem kationischen Zinn(II)komplex....	115
7.	Zusammenfassung.....	119
8.	Methodischer und experimenteller Teil.....	126
8.1.	Quantenchemische Methoden.....	126
8.2.	Allgemeine Arbeitsweise	128
8.3.	Analytische Methoden.....	129
8.4.	Synthesen der Ausgangsverbindungen	132
8.4.1.	Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (44).....	132
8.4.2.	Grignard-Reaktionen zur Darstellung von Benzylsilanen	132
8.4.3.	(Chlormethyl)dimethyl(phenylthiomethyl)silan (80).....	136
8.4.4.	Synthese von (Aminoalkyl)silanen aus (Chloralkyl)silanen und sekundären Aminen	137
8.4.5.	Racematspaltung von Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (65)	142
8.4.6.	Benzyltrimethyl(2-piperidinoethyl)silane (76)	143

8.4.7.	Synthese von (Aminoalkyl)silanen aus Chlorsilanen und metallierten Aminen	144
8.5.	Reaktionen zur nucleophilen Substitution an Tetraorganosilanen mittels Carbanionen	147
8.5.1.	Umsetzung von Benzylmethyldiphenylsilan (42) mit Methyl- und <i>n</i> -Butyllithium	147
8.5.2.	Studien zur Substitution an Benzyl(aminoalkyl)silan.....	148
8.5.3.	Präparative Synthesen zur nucleophilen Substitution an Benzylsilanen.....	152
8.5.4.	Weitere präparative Synthesen zur nucleophilen Substitution	162
8.6.	Deprotonierungsreaktionen	164
8.6.1.	Deuterierung von 42	164
8.6.2.	Synthese von Dimethyl[phenyl(trimethylstanno)methyl](piperidino- methyl)silan (57).....	165
8.6.3.	Benzylmethyl(trimethylstannomethyl)(piperidinomethyl)silan (58)	168
8.6.4.	Synthese von (<i>S,R,R</i>)- 97	169
8.6.5.	Synthese des Ammoniumiodids (<i>S,R,R</i>)- 100	172
8.7.	Kristallisation lithierter Produkte.....	174
8.7.1.	Kristallisation von (<i>R,R</i>)- 91	174
8.7.2.	Darstellung diaminkoordinierter, lithierter Derivate von 49	174
8.7.3.	Lithierung von (<i>R,R</i>)- 72	176
8.7.4.	Lithierung von 51 und Kristallisation der Benzylolithiumverbindung 102	178
8.7.5.	Darstellung und Kristallisation des lithierten Benzylphenylsulfans 104	179
8.7.6.	Lithierung von Manzers Liganden 107	180
8.7.7.	Lithierung von Manzers Liganden 107 in Anwesenheit von (<i>R,R</i>)-TMCD.....	181
9.	Literaturverzeichnis	182
10.	Anhang	197

1. Basizität und Nucleophilie

„Säuren und Basen sind Stoffe, die einer Abspaltung bzw. Anlagerung von Wasserstoffionen fähig sind.“^[1]

“Reagents which donate their electrons to, or share them with, a foreign atomic nucleus may be termed nucleophilic.”^[2]

Die grundlegenden Untersuchungen zur Beschreibung von Säure-Base-Reaktionen und zu elementaren Reaktionsmechanismen der organischen Chemie wurden Anfang des letzten Jahrhunderts durchgeführt. Im Jahr 1923 wurde die oben stehende, noch heute verwendete Definition von Säuren und Basen unabhängig voneinander durch *Johannes N. Brønsted*^[1] und *Thomas M. Lowry*^[3] formuliert. Im selben Jahr stellte *Gilbert N. Lewis* eine weitere Definition für Säuren (Elektronenpaarakzeptoren) und Basen (Elektronenpaardonoren) auf. Dessen Ansatz erweiterte *Ralph G. Pearson* 1963 zum Konzept der harten und weichen Säuren und Basen.^[4]

Beide Ansätze entsprechen sich in der Beschreibung von Basen, da ein ungebundenes Elektronenpaar in der Regel zur Bindung eines Protons befähigt. Allerdings unterscheiden sich die Herangehensweisen in der Beschreibung von Säuren. Im Kontext von Lewis ist das Proton eine Säure. Eine Brønsted-Lowry-Säure ist im Gegensatz dazu ein Protonendonator. Heute stehen beide Ansätze gleichberechtigt nebeneinander. Die Theorie nach Brønsted und Lowry eignet sich hervorragend zur Beschreibung von Protonentransfers, die Lewis-Theorie dagegen wird häufig bei der Bildung entsprechender Säure-Base-Addukte verwendet. Beide beschreiben aber immer die Lage eines Gleichgewichts und somit den thermodynamischen Standpunkt.

Ein elementares Konzept zum Verständnis von Reaktionsmechanismen ist das der Nucleophilie, das 1933 von *Christopher K. Ingold* eingeführt wurde.^[5] Wie aus obiger Definition klar wird, ist dies eng verwandt mit dem Basenbegriff nach Lewis. Allerdings beschreibt die Nucleophilie den Prozess des Angriffs und somit die kinetischen Gesichtspunkte der Reaktion.

Aufgrund der Nähe dieser beiden Sichtweisen korreliert in dipolar-protischen Lösungsmitteln die Basizität zumeist mit der Nucleophilie. Die Nucleophilie ist indirekt proportional zur Elektronegativität eines betrachteten Nichtmetallzentrums. Ein elektronegativeres Element bindet Elektronen stärker, so dass sie weniger für eine weitere Bindung zur Verfügung stehen. Das Zentrum ist somit weniger nucleophil. Daher nimmt die Nucleophilie auch innerhalb einer Periode

des Periodensystems von links nach rechts ab und in einer Gruppe von oben nach unten zu. Gerade für diesen Zusammenhang lohnt ein Vergleich mit den pK_A -Werten innerhalb einer Gruppe. So beträgt dieser für Fluorwasserstoffsäure $+3.17^{[6]}$, für Iodwasserstoffsäure hingegen $-10^{[7]}$. Aufgrund der erhöhten Ladungsdichte sind Anionen nucleophiler als die entsprechenden neutralen Verbindungen (Abbildung 1.1).^[8]

Periode	Gruppe	Ladung	Sterik
$R_2N^- > RO^- > F^-$	$I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$	$RO^- > R_2O$ $R_2N^- > R_3N$	$R_{\text{prim}}O^- > R_{\text{sek}}O^- > R_{\text{tert}}O^-$

Abbildung 1.1 Tendenzen der Nucleophilie in dipolar-protischen Lösungsmitteln.

Die Nucleophilie kann aber auf verschiedenste Weise beeinflusst werden. Beim Wechsel zu aprotisch polaren Lösungsmitteln entfällt die Solvataion beispielsweise von Halogenid-Ionen. Dadurch steigt die Nucleophilie der kleineren Vertreter mit großer Ladungsdichte und die Reihenfolge wird umgekehrt.^[8]

Außerdem hat der sterische Anspruch eines Nucleophils großen Einfluss auf dessen Reaktivität. Obwohl primäre Alkoholate im Vergleich zu tertiären weniger basisch sind, handelt es sich um die stärkeren Nucleophile.^[8]

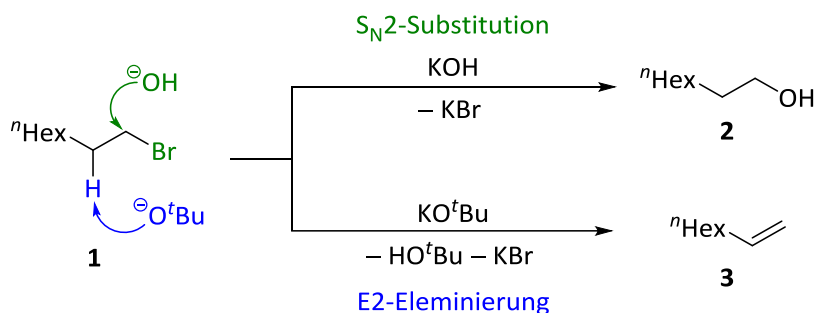


Abbildung 1.2 Reaktion von 1-Bromooctan mit unterschiedlichen Alkoholaten.

In der organischen Chemie tritt die Konkurrenz zwischen Basizität und Nucleophilie beispielsweise im Wechselspiel zwischen E2-Eliminierung und S_N2 -Substitution auf. So hängt das Ergebnis der Reaktion von 1-Bromooctan (1) mit Alkoholaten von deren Struktur ab. Das Hydroxidion führt über eine S_N2 -Substitution zu 1-Octanol (2). Im Gegensatz dazu ist *tert*-Butanolat durch die sterische Abschirmung des Sauerstoffzentrums nicht nucleophil genug und dessen Basizität rückt in den Vordergrund. In einer E2-Eliminierung wird daher 1-Octen (3) gebildet (vgl. Abbildung 1.2).^[7]

Auch Carbanionen weisen neben ihrer Basizität eine beträchtliche Nucleophilie auf. Dies wird in der Reaktion von Methyllithium mit Propanal deutlich. Die Aktivierungsenergie für den nucleophilen Angriff am Carbonylkohlenstoff beträgt lediglich ein Viertel der Barriere für die Enolatbildung. Wird dagegen gezielt die Deprotonierung zum Enolat gewünscht, lohnt ein Rückgriff auf Lithiumdiisopropylamid (LDA). Aufgrund dessen erhöhten sterischen Anspruchs wird der nucleophile Angriff hier ungünstiger als die Deprotonierung und daher wird das entsprechende Enolat gebildet.^[9] Die Reduzierung der Nucleophilie durch wachsenden sterischen Anspruch in einem System ermöglicht daher die Entwicklung von schwach nucleophilen Basen (vgl. Abbildung 1.3).^[8] Diese Tendenz lässt sich auch auf lithiumorganische Verbindungen übertragen. Obwohl *tert*-Butyllithium im Vergleich zu Methyllithium als das bessere Deprotonierungsreagenz gilt, kann davon ausgegangen werden, dass Methyllithium das bessere Nucleophil ist.

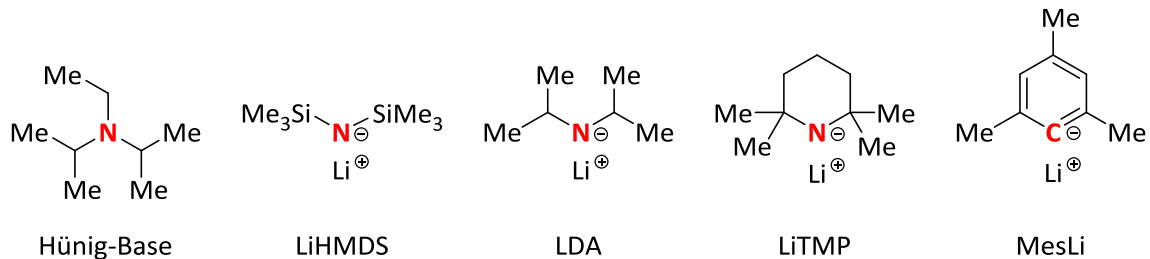


Abbildung 1.3 Schwach nucleophile Basen sortiert nach ansteigender Basizität. Von links nach rechts: *N,N*-Diisopropylethylamin (Hünig-Base)^[10], Lithiumhexamethyldisilazan (LiHMDS), Lithiumdiisopropylamid (LDA), Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (LiTMP) und 1,3,5-Trimethylphenyllithium (MesLi).

2. Problemstellung

In der Siliciumchemie traten bisher Nucleophilie und Basizität von Alkylolithiumverbindungen in der Regel in komplett unterschiedlichen Anwendungsfällen auf. Bei der Darstellung von Organosilanen in Metathesereaktionen von Halogensilanen mit Carbanionen nehmen Organolithiumverbindungen eine den Grignard-Verbindungen verwandte Rolle als Nucleophile ein. Im Gegensatz dazu werden Tetraorganosilane häufig mit Butyllithium in α -Position zum Siliciumzentrum deprotoniert.^[11]

Gelingt eine nucleophile Substitution an Tetraorganosilanen mit Organolithiumverbindungen, steht eine bisher ungenutzte Variationsmöglichkeit von Silanen zur Verfügung. Denkbar wären somit etwa Schutzgruppen, die gegenüber typischen Säuren und Basen inert sind, oder die Möglichkeit zuerst eine Racematspaltung durchzuführen und danach die Struktur des Silans zu verändern. Dies könnte einen Zugang für bisher nicht synthetisierbare, enantiomerenreine Silane darstellen.

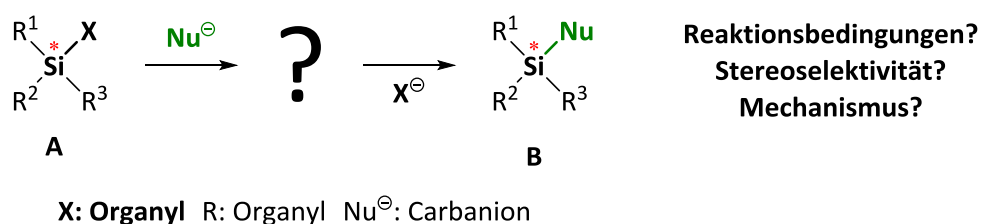


Abbildung 2.1 Nucleophile Substitution an einem Tetraorganosilan.

Daher soll ein **Modellsystem** ausgearbeitet werden, an dem die **nucleophile Substitution** eines **sp³-gebundenen Organosubstituenten** durch ein **Carbanion** gelingt. Desweiteren soll die **Bandbreite** dieser Reaktion getestet werden. Durch die Wahl eines geeigneten enantiomerenangereicherten Substrates ist es ferner möglich, die **Stereospezifität** der Substitutionsreaktion zu studieren. Da nucleophile Substitutionen am Siliciumatom häufig über pentavalente Intermediate führen, soll ein erster **mechanistischer Vorschlag** formuliert werden. Die erhaltenen experimentellen Daten sind dabei eine wichtige Stütze.

Wie bereits gezeigt wurde, geht mit der Nucleophile auch stets Basizität einher. Von Tetraorganosilanen ist bekannt, dass sie sich teilweise schwer deprotonieren lassen. Andererseits gibt es bereits einige Konzepte, diese kinetische Limitierung zu umgehen. Die Untersuchungen zur Substitution sollen daher auch aus dem Blickwinkel der Deprotonierung betrachtet werden.

Zum Teil wurden bei der **Deprotonierung von Tetraorganosilanen** bisher Fragen zur **Regio- und Stereoselektivität** aufgeworfen. Gerade für die stereoselektive Deprotonierung sind zuweilen **teure chirale Additive** von Nöten. Derartige Additive können entweder bei der Deprotonierung zugesetzt oder bereits im Vorfeld im Substrat verankert werden. In den letzten Jahren wurde im eigenen Arbeitskreis *(R,R)*-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-TMCD] als günstiges chirales Auxiliar etabliert.^[12,13,14] Dessen Anwendung als Auxiliar zur Stereokontrolle von Deprotonierungsreaktionen sollte daher als **kostengünstiger, einfacher Zugang** zu **stereochemisch angereicherten Silanen** untersucht werden.

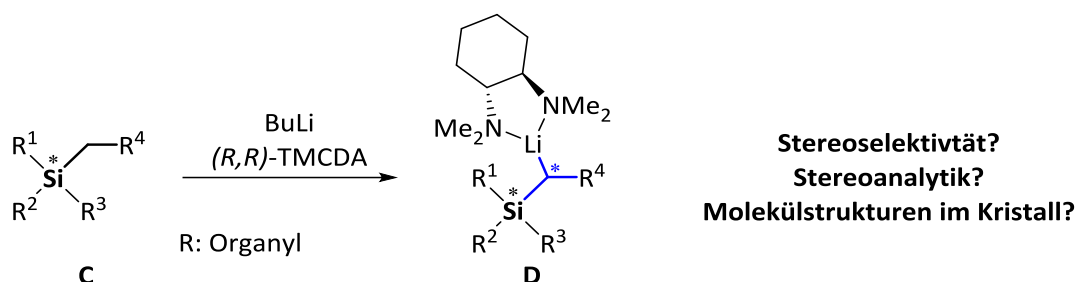


Abbildung 2.2 Stereoselektive Deprotonierung in α -Position zum Siliciumzentrum mit (*R,R*)-TMCD als chiraalem Auxiliar.

Im eigenen Arbeitskreis gelang vor über 10 Jahren die Aufklärung der **reaktiven Zwischenstufen** und des **stereochemischen Verlaufs** bei der diastereoselektiven Deprotonierung eines Benzylsilans mit (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin als internem, chiraalem Auxiliar.^[15] Diese Forschung soll zum Vorbild genommen werden und die **Deprotonierung von Benzylsilanen** unter Verwendung von (*R,R*)-TMCD studiert werden. Bei achiralen Substraten werden Enantiomere gebildet, für die eine entsprechende **Enantiomerenanalytik** gefunden werden muss.

Beide Projekte sollen mit quantenchemischen Berechnungen begleitet werden. Für verlässliche Aussagen ist eine Evaluierung geeigneter Methoden unerlässlich. Gerade **lithiumorganische Verbindungen** sind nicht Teil typischer Datensammlungen, mit deren Hilfe derartige Tests von den Autoren einer Methode durchgeführt werden. Daher sollten **verschiedene moderne Methoden** der Quantenchemie auf diesem Gebiet **vergleichend untersucht** werden. Die Auswahl geeigneter Testfälle soll sich an den im Arbeitskreis relevanten Molekülen und Reaktionen orientieren. Von genereller Relevanz sind dabei die Themen **Aggregation von Lithiumverbindungen** sowie **Deprotonierungs- und Carbolithierungsreaktionen**.

3. Evaluation von DFT-Funktionalen zur Beschreibung von lithiumorganischen Verbindungen und deren Reaktionen

3.1. Methoden der Computerchemie (*Computational Chemistry*)¹

Die theoretische Beschreibung von Molekülen ist eine wichtige Hilfe für das Verständnis von Bindungsverhältnissen, Eigenschaften von Verbindungen und deren Reaktionen. In den letzten Jahrzehnten wurden dazu verschiedene Ansätze entwickelt. Kraftfeldmethoden beruhen auf den Gesetzen der klassischen, newtonschen Mechanik. Die Wechselwirkungen zwischen Atomen werden dabei als Feder interpretiert. Die Energie eines Moleküls lässt sich somit über die Bindungsparameter Länge, Winkel und Torsionswinkel sowie über die Abstoßung nicht gebundener Atome beschreiben. Diese Parameter müssen allerdings für jedes Atom bestimmt werden. Häufig werden nicht nur Atomsorte sondern auch deren Rolle im Molekül unterschieden und beispielsweise unterschiedliche Parameter für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome, die Teil einer Doppelbindung, einer Carbonylfunktion oder eines aromatischen Systems sind, bestimmt. Typische Vertreter derartiger Kraftfeldmethoden sind AMBER, das sich gut für die (zeitabhängige) Simulation von Proteinen und Nukleinsäuren eignet, oder der Generalist MM2. Um den Aufwand der Parametrisierung zu reduzieren, wurde im *Universal Force Field* (UFF) versucht, die für unterschiedliche Rollen benötigten Parameter aus Atomeigenschaften vorherzusagen. Auf diese Weise können das komplette Periodensystem abgedeckt und gute Strukturen berechnet werden, allerdings sind die erhaltenen Energien meist von geringer Qualität. Kraftfeldmethoden können aber die Realität nie vollständig abbilden, da sie Effekte der Quantenmechanik vollständig außer Acht lassen. Diese Effekte können durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung berechnet werden.^[16]

3.1.1. Lösung der Schrödinger-Gleichung

Zur Beschreibung von Molekülen und deren Eigenschaften eignen sich rein klassische Methoden nur sehr bedingt, da bei sehr kleinen Teilchen deren Wellencharakter nicht vernachlässigt werden

¹ Dieses Kapitel orientiert sich an den grundlegenden Büchern von *Frank Jensen* sowie *Wolfram Koch* und *Max C. Holthausen*.^[16,17] Die Kategorisierung der verschiedenen DFT-Funktionale stützt sich auf die Arbeit *John P. Perdew* und *Karla Schmidt*.^[18]

darf. Im Jahr 1926 postulierte Erwin Schrödinger die später nach ihm benannte Gleichung zur vollständigen Beschreibung des Welle-Teilchen-Dualismus.^[19] Ihr zentraler Bestandteil ist die Wellenfunktion, die alle Informationen über ein System enthält. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens ergibt sich beispielsweise aus dem Quadrat der Wellenfunktion. Die Energie des Systems wird als Eigenwert des Hamiltonoperators erhalten, dieser besteht in der Regel aus einem ortsabhängigen Term (potentielle Energie) sowie aus einem bewegungsabhängigen Term (kinetische Energie). Zur Berechnung der Energie eines Systems muss also die Schrödinger-Gleichung gelöst werden. Eine analytische Lösung ist allerdings für Mehrelektronensysteme nicht möglich, so dass das Problem numerisch unter Verwendung geeigneter Näherungen gelöst werden muss.^[20] Das einfachste derartige Verfahren ist die Hartree-Fock-Methode, die im Wesentlichen auf folgenden Annahmen beruht:^[21]

- Born-Oppenheimer-Näherung^[22] (Entkopplung von Elektronen und Atomkernen)
- Verwendung von Basissätzen zur Beschreibung von Orbitalen
- Aufspaltung des Mehrkörperproblems der miteinander wechselwirkenden Elektronen in mehrere Einkörperprobleme durch Verwendung der Slater-Determinante^[23]
- Gemittelte Betrachtung des Einflusses der Elektronen mit entgegengesetztem Spin (*mean field approximation*)

Mit Hilfe dieser Näherungen lässt sich die Schrödinger-Gleichung lösen und unter Ausnutzung des Variationsprinzips durch stete Iteration (*self-consistent field*) die beste Wellenfunktion berechnen. Aus dieser lassen sich sodann die gewünschten physikalischen Größen ableiten. Auf diese Weise ist es möglich, bessere Ergebnisse als mit Kraftfeldmethoden zu erzielen. Allerdings steht dem größerer Rechenaufwand gegenüber. Zudem sind die erhaltenen Energien für quantitative Aussagen nicht genau genug. Es konnte gezeigt werden, dass selbst mit einem vollständigen Basissatz nicht die korrekte Energie berechnet werden kann (Hartree-Fock-Limit). Dieser Unterschied wird auf die Vernachlässigung der vollständigen Elektronenkorrelation durch die Näherung des gemittelten Feldes zurückgeführt.^[24] Nichtsdestotrotz eignet sich die Hartree-Fock-Methode heutzutage nach wie vor, um in kurzer Zeit viele Strukturoptimierungen durchzuführen, wie sie beispielsweise für die Abtastung der Potentialhyperfläche notwendig sind.

Sollen allerdings extrem große Systeme wie Proteine mit mehreren tausend Atomen berechnet werden, werden bevorzugt vereinfachte Hartree-Fock-Methoden eingesetzt. Durch die Beschränkung auf Valenzelektronen in der minimalen Basis, die Vernachlässigung bestimmter Integrale sowie Parametrisierung der verbliebenen Integrale kann der Rechenaufwand deutlich reduziert werden. Beispiele für derartige semiempirische Methoden sind AM1 oder PM3.^[16]

Um genauere Energien zu erhalten, müssen die in der Hartree-Fock-Methode vereinfachten Terme genauer berechnet werden. Der größte Fehler entsteht dabei durch die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation. 1934 veröffentlichten *Christian Møller* und *Milton S. Plesset* einen störungstheoretischen Ansatz, mit dem dieser Beitrag beliebig genau berechnet werden kann, wobei die Reihenentwicklung meist nach der zweiten Ordnung abgebrochen wird (MP2).^[25] Weitere Verfahren zur Bestimmung der Elektronenkorrelation sind sogenannte *Configuration-Interaction*- und *Coupled-Cluster*-Methoden, die durch Reihenentwicklungen die Wechselwirkung der einzelnen Elektronen untereinander abbilden.^[26] Heute gilt die CCSD(T) Methode, ein Coupled-Cluster-Ansatz mit direkter Berechnung der Einfach- und Zweifach-Anregung sowie störungstheoretischer Beschreibung von Dreifach-Anregungen, am Basissatzlimit als Referenzniveau.^[27]

Nicht mehr strikt dem *ab-initio* Gedanken folgend, wurden auch Methoden entwickelt, die auf einer Sequenz vorgegebener Rechenschritte hohen Niveaus bestehen. Anhand dieser Ergebnisse kann durch Extrapolation die korrekte Energie sehr gut berechnet werden. Die erste derartige Methode (G1) wurde 1989 von *John A. Pople* vorgestellt und im Lauf der Zeit weiter verbessert.^[28] Die Methode G3 berechnet zuerst die Struktur auf MP2/6-31G(d) Niveau und führt im Anschluss weitere Berechnungen mit MP2, MP4 und QCISD(T) unter Verwendung verschiedener Basissätze durch. Die durchschnittliche Abweichung von den experimentellen Werten beträgt dabei lediglich 1.02 kcal/mol über alle 299 berechneten Energien.^[29] Somit stehen mit derartigen Verbundmethoden genaue Referenzwerte auch für größere Systeme, die sich nicht mehr mit dem Referenzniveau berechnen lassen, zur Verfügung. Allerdings versagen beide Ansätze bei Rechnung mit schweren Atomen ab der fünften Periode, da hier relativistische Effekte zum Tragen kommen. Zur exakten Berechnung dieser ist es nötig, anstatt der Schrödinger-Gleichung die Dirac-Gleichung zu lösen. Alternativ können diese Effekte auch durch Verwendung sogenannter Pseudopotentiale (*Effective Core Potential*, ECP) mit den etablierten Methoden angenähert werden.^[30]

3.1.2. Basissätze

Für die Lösung der Schrödinger-Gleichung, wie sie von *ab-initio* Methoden betrieben wird, ist eine mathematische Beschreibung der Atomorbitale notwendig. Die Gestalt der Atomorbitale lässt sich dabei am einfachsten durch Slater-Funktionen darstellen. Allerdings bringen diese Nachteile in den weiteren Berechnungen mit sich, so dass die benötigten Orbitale durch mehrere Gauß-Funktionen abgebildet werden. Zur Beschreibung der Atomorbitale der einzelnen Elemente haben

sich verschiedene Systeme herausgebildet. Die größte Verwendung finden Basissätze von *Pople* (z. B. 6-31G), *Ahlrichs* (z.B. TZVP = *triple zeta valence polarized*) und *Dunning* (z.B. aug-cc-pVTZ = *augmented correlation consistent polarized valence triple zeta*).^[16] Alle diese Basissätze sind sogenannte *Split Valence* Basissätze. Dadurch wird ausgedrückt, dass Valenzorbitale genauer beschrieben werden als die verbliebenen Orbitale, da Valenzorbitale beispielsweise für chemische Bindungen verantwortlich sind.¹¹ Der Basissatz 3-21G^[31] verwendet so drei kombinierte Gauß-Funktionen für die Darstellung eines inneren Orbitals und eine Kombination aus zwei zueinander fixierten sowie einer dazu variablen Gauß-Funktion für ein Valenzorbital. Durch die Teilung der Valenzorbitale in zwei unabhängig voneinander variierbare Komponenten wird ein derartiger Basissatz als *Double Zeta* bezeichnet. Dies trifft auch auf den häufig verwendeten 6-31G Basissatz^[32] zu, bei dem die Orbitale allerdings durch mehr Gauß-Funktionen dargestellt werden. Der entsprechende *Triple Zeta* Basissatz lautet 6-311G^[33], für Valenzorbitale wird eine dritte, freie Komponente aus einer Gauß-Funktion eingefügt. Alle *Pople* Basissätze lassen sich zusätzlich um diffuse, weiter vom Kern entfernte s- und p-Funktionen für Nichtwasserstoffatome (+) und s-Funktionen für Wasserstoffatome (++) erweitern.^[34] Außerdem können Polarisationsfunktionen, die Orbitale in eine bestimmte Richtung beeinflussen können, sehr detailliert hinzugefügt werden. Somit ist es möglich, ein Orbital sowohl bezüglich der Entfernung vom Kern als auch bezüglich der räumlichen Orientierung an die Situation im Molekül anzupassen.^[35] Der größte *Pople* Basissatz lautet 6-311++G(3df,3pd). Der 6-311G Basissatz wird also für Nichtwasserstoffatome um je eine diffuse s- und p-Funktion sowie um drei d- und eine f-Polarisationsfunktion und für Wasserstoffatome um eine diffuse s-Funktion sowie drei p- und eine d-Polarisationsfunktion erweitert. Im Gegensatz zu den *Pople* Basissätzen sind *Dunning* Basissätze hierarchisch aufgebaut, was es ermöglicht, sich systematisch dem Basissatzlimit zu nähern.^[16]

3.1.3. Dichtefunktionaltheorie

Das Fundament der Dichtefunktionaltheorie (DFT) bilden die Hohenberg-Kohn-Theoreme.^[36] Das erste Theorem besagt, dass der Grundzustand eines Systems durch die Elektronendichte eindeutig bestimmt wird. Aus der Elektronendichte lassen sich damit alle gewünschten Größen berechnen.

¹¹ In Abhängigkeit der Anwendung können auch die inneren Orbitale genauer beschrieben werden, wie es für die Berechnung von NMR-Parametern notwendig ist.

Direkt aus diesem Theorem folgt aber auch, dass mit DFT nur der Grundzustand berechnet werden kann. Durch die Erweiterung des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems um den zeitabhängigen Aspekt ist es inzwischen aber auch möglich, angeregte Zustände zu berechnen (*time-dependent density functional theory*, TDDFT). Laut dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem gilt das Variationsprinzip, so dass für die richtige Elektronendichte bei einem gegebenen Funktional die niedrigste Energie erhalten wird. Auf dieser Basis wurde mit dem Kohn-Sham-Ansatz die bis heute gängigste Variante der Dichtefunktionaltheorie geschaffen.^[37] Für die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie wurde *Walter Kohn* 1998 der Nobelpreis in Chemie verliehen.^[38] Ähnlich zur Hartree-Fock-Methode besteht der Dichtefunktional-Ansatz nach Kohn-Scham, der *a priori* ohne Näherungen auskommt und somit eine exakte Lösung darstellt, aus einem SCF. Zur Berechnung muss aber das sogenannte Austausch-Korrelationspotential bestimmt werden, für das die exakte Formel nicht bekannt ist. Somit besteht die Hauptaufgabe bei der Entwicklung von Dichtefunktionalen darin, geeignete Methoden zur Bestimmung des Austausch-Korrelationsterms zu finden. In der Vergangenheit wurden dazu teilweise aufeinander aufbauende Näherungen entwickelt. Mit fortschreitender Entwicklung verbesserte sich die Leistungsfähigkeit der Funktionale, so dass sich diese anhand der verwendeten Näherungen in der sogenannten Jakobsleiter^{III} („*Jacobs Ladder*“ nach *John P. Perdew*) sortieren lassen (Abbildung 3.1).^[18,39]

Die einfachste Näherung der Dichtefunktionaltheorie stellt die Annahme eines gleichförmigen Elektronengases dar. Dieses entspricht der untersten Sprosse der Jakobsleiter und wurde in der *local spin-density approximation* (LSDA) realisiert. Durch diese Annahme sind derartige Funktionale sehr gut für Metalle geeignet, führen aber bei der Berechnung von Molekülen zur Überschätzung der Bindungsstärke. Im Gegensatz zu den anderen Modellen ist die Form für die Austausch- und Korrelationsfunktionale in der LSD-Näherung analytisch bekannt und im SVWN-Funktional^{IV} in Gaussian implementiert. Mit Hilfe dieser Methode war es möglich, die Atomisierungsenergien des G2-Datensatzes mit einem durchschnittlichen Fehler von 36 kcal/mol zu berechnen, was einer deutlichen Verbesserung der Genauigkeit gegenüber dem Hartree-Fock-Niveau (durchschnittlicher Fehler 78 kcal/mol) bedeutet. Aber brauchbare Berechnungen ließen

^{III} Ursprünglich wird damit eine Verbindung zwischen Himmel und Erde für Engel bezeichnet, von der der Patriarch Jakob laut der biblischen Erzählung im 1. Buch Mose (Gen 28,12) träumt.

^{IV} Für das VWN-Korrelationsfunktional wurden mehrere Varianten vorgeschlagen, die sich in ihrer Beschreibung für das Elektronengas unterscheiden. Hier bezieht sich VWN auf die dritte Variante unter Einbeziehung der RPA (*random phase approximation*), teilweise wird auch die, auf der Ceperly-Alder Lösung beruhende, fünfte Variante (VWN5) verwendet.^[40]

sich damit noch nicht anstellen, was auch die geringe Bedeutung dieser Methode in der Chemie erklärt.^[17,39]

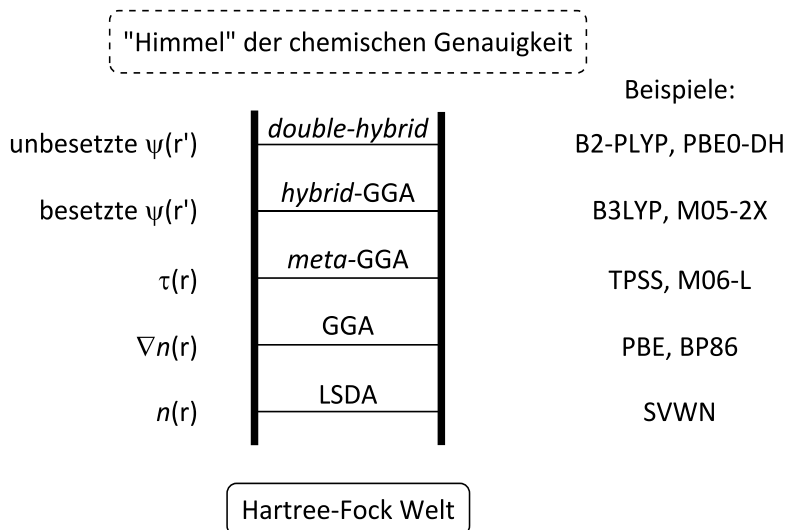


Abbildung 3.1 Darstellung der Qualität von Näherungen in DFT-Funktionalen anhand der Jakobsleiter (n Spindichte, τ kinetische Energiedichte, ψ Kohn-Sham Orbitale).

Die nächste Stufe der Genauigkeit wird durch gradientenkorierte Funktionale (*generalised gradient approximation*, GGA) erklommen. In GGA-Funktionalen gehen neben der Elektronendichte auch die Gradienten dieser ein, um deren Heterogenität Rechnung zu tragen. Interpretiert man DFT-Funktionalen entsprechend einer Taylor-Reihe, entspricht die LSD-Näherung dem ersten Term und durch den GGA-Formalismus wird der zweite Term hinzugefügt. Somit ist auch der nächste Schritt der Evolution leicht absehbar. Es kommt neben den Gradienten in einem dritten Term die Krümmung der Elektronendichte, die kinetische Energiedichte, hinzu. Derartige Funktionale werden *meta-GGA*-Funktionale (*mGGA*) genannt und stehen auf der dritten Sprosse der Jakobsleiter. Typische Beispiele für GGA-Funktionalen, die aufgrund ihrer Geschwindigkeit noch häufig für die Berechnung von Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden, sind die Funktionale BP86 oder PBE. Aus dem PBE-Funktional ging TPSS als *mGGA*-Funktional hervor. Auch das später erwähnte M06-L-Funktional gehört in die Gruppe der *mGGA*-Funktionale.^[17,39]

Eine weitere Verbesserung der DFT-Funktionalen kann erreicht werden, indem als weiterer Beitrag der exakte Hartree-Fock-Austausch und somit ein Beitrag der besetzten KS-Orbitale herangezogen wird. Derartige *hybrid*- oder *hyper-GGA*-Funktionale nehmen die vierte Sprosse der Jakobsleiter ein.^[39] 1993 stellte Axel D. Becke mit B3PW91 das erste *hybrid-GGA*-Funktional vor, das auf der

Kombination des B88 Austauschfunktionals, exaktem HF-Austausch und dem PW91 Korrelationsfunktional beruht.^[41] Die beste Zusammensetzung dieser drei Komponenten wurde durch Anpassung an die G1-Datensammlung ermittelt. Dieses Funktional lieferte eine halb so große mittlere absolute Abweichung wie die damals gängigen GGA-Funktionale und eine nur noch doppelt so große Abweichung wie die teure G2-Verbundmethode. Ohne weitere Anpassung wurde das Austauschfunktional PW91 durch das LYP Korrelationsfunktional getauscht und so das sehr beliebte und weit verbreitete Funktional B3LYP geschaffen.^[42] Dieses Funktional zeichnet sich durch eine nochmals verbesserte Berechnung der Atomisierungsenergien der G2-Datenbank von knapp über 2 kcal/mol aus.^[17] Weitere häufig verwendete Hybridfunktionale sind PBE0^v und TPSSh, die aus ihren jeweiligen (*meta*-)GGA-Funktionalen hervorgegangen sind. Die neueste Errungenschaft sind *range-separated hybrid* Funktionale (RSH-GGA), z. B. M11, deren Anteil an Hartree-Fock-Austausch variabel gestaltet ist. Hinter dieser Idee steht, dass so immer die notwendige Menge an exaktem Austausch einbezogen wird und Funktionale somit für verschiedenste Anwendungsfälle geeignet sind.

Die letzte Sprosse auf der Jakobsleiter stellen Funktionale dar, deren Korrelationsterm um einen Term der unbesetzten Orbitale erweitert wurde.^[39,43] Allerdings ist dies nur durch aufwändige MP2-Rechnungen möglich, da dieser Beitrag im Hartree-Fock-Verfahren vernachlässigt wird. Somit entstehen *double-hybrid* Funktionale (DHDFT) wie beispielsweise B2-PLYP oder PBE0-DH mit kombinierten HF- und MP2-Austausch. Diese sind sehr rechenintensiv und finden noch keine breite Verwendung. Alternativ zur Verwendung des störungstheoretischen Ansatzes kann auch eine Variante beruhend auf der *Coupled-Cluster*-Methode gewählt werden.^[44,45]

Abschließend stellt sich die Frage, ob die Dichtefunktionaltheorie eine *ab-initio* Methode ist. In der Literatur werden beide Meinungen vertreten, da einerseits der Formalismus der DFT-Methode direkt aus den quantenmechanischen Gesetzen und dem Coulomb-Gesetz hergeleitet werden kann, andererseits eine analytische Form des Austauschkorrelationsfunktional nicht bekannt ist. Die Konstruktion des Funktionals ist also für die Einstufung verantwortlich. Auf der einen Seite stehen Funktionale wie SVWN, PBE und TPSS, die direkt aufeinander aufbauen und deren Parameter sich aus den Gesetzen der Physik herleiten lassen. Diese Funktionale können also als nicht empirisch aufgefasst werden.^[39] Auf der anderen Seite stehen beispielsweise die durch die Gruppe um *Donald G. Truhlar* entwickelten Funktionale der Minnesota-Familie, die

^v PBE0 wird in der Literatur auch PBE1PBE genannt.

durch viele Parameter an gegebene Daten angepasst werden und somit eher einen semiempirischen Ansatz vertreten.^[46]

Während *ab-initio* Methoden zwangsläufig alle physikalischen Effekte abdecken, gilt dies nicht *a priori* für DFT-Methoden. Daher müssen DFT-Methoden vor ihrer Verwendung anhand geeigneter Fragestellungen oder experimenteller Daten auf ihre Eignung getestet werden. Bisher wurde im eigenen Arbeitskreis das B3LYP-Hybridfunktional in Zusammenspiel mit dem 6-31+G(d)-Basissatz verwendet und die Eignung dieser Methode belegt.^[47] Allerdings versagt diese Methode – wie die meisten DFT-Funktionale – bei der Beschreibung langreichweitiger, dispersiver Wechselwirkungen.^[17] Bisher wurden zwei Ansätze entwickelt, um derartige Interaktionen mit DFT-Methoden beschreiben zu können. Zum einen beschäftigt sich die Gruppe von *Stefan Grimme* mit einem generellen Ansatz zur Korrektur etablierter Funktionale.^[48] Ein weiterer Ansatz beruht auf der Parametrisierung der einzelnen Funktionale an entsprechende Daten wie bei der Minnesota-Familie.

Die bisher vorgestellten Methoden unterscheiden sich enorm in ihrer Komplexität und Leistungsfähigkeit. Auf der einen Seite stehen Kraftfeld- und semiempirische Methoden, die zwar sehr schnelle Berechnungen ermöglichen, aber lediglich grobe Energien liefern können. Aufgrund des geringen Aufwands ist es allerdings möglich sehr große Systeme mit mehreren tausend Atomen wie Proteine zu berechnen.^[49] Auf der anderen Seite stehen hochkorrelierte *post-Hartree-Fock*-Methoden, die zwar sehr präzise Energien liefern können, allerdings sehr rechenintensiv und nur für wenige Dutzend Atome geeignet sind. Moderne Dichtefunktionaltheorie kann diese Lücke schließen und ermöglicht die Berechnung von Energien auf *post-Hartree-Fock*-Niveau auch noch für Systeme mit hundert Atomen.

3.1.4. Funktionale der Minnesota-Familie

Im Jahr 2005 veröffentlichten *Truhlar et al.* die Funktionale M05 und M05-2X.^[50,51] Das Suffix „2X“ weist dabei auf eine Verdopplung des HF-Austausches hin. Es handelt sich somit bei beiden um *hybrid-meta*-GGA-Funktionale (entspricht der vierten Sprosse auf der Jakobsleiter). Im Gegensatz zu M05-2X wurden bei der Parametrisierung von M05 Übergangsmetallverbindungen einbezogen. Kurze Zeit später wurden die Funktionale M06-L, M06, M06-2X und M06-HF mit in dieser Reihenfolge ansteigendem HF-Austausch als Nachfolger veröffentlicht. Anhand eines Vergleichs dieser Funktionale mit dem häufig verwendeten B3LYP-Funktional sowie fünf weiteren etablierten

Funktionalen leiten *Zhao* und *Truhlar* folgende Empfehlungen für die Verwendung ihrer Funktionale ab:

“(1) the M06-2X, BMK, and M05-2X functionals for main-group thermochemistry and kinetics; (2) M06-2X, M05-2X, and M06 for systems where main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions are all important; (3) the M06-L and M06 functionals for transition metal thermochemistry; (4) M06 for problems involving rearrangements of both organic and transition metal bonds; (5) M06-2X, M05-2X, M06-HF, M06, and M06-L for the study of noncovalent interactions; (6) M06-HF when the use of full Hartree–Fock exchange is important, for example, to avoid the error of self-interaction at long range; and (7) M06-L when a local functional is required, because a local functional has much lower cost for large systems.”^[52]

Die erzielten exzellenten (M05-2X, M06-2X) bis guten (M06) Ergebnisse der Minnesota-Funktionalen für die Hauptgruppenchemie konnten in späteren Untersuchungen anderer Gruppen bestätigt und auf weitere Felder ausgedehnt werden.^[53–55] Allerdings zeigte sich dabei auch eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit der Ergebnisse von der Anzahl der zur numerischen Integration verwendeten Datenpunkte. Dies verursacht Probleme bei der Konvergenz des selbstkonsistenten Feldes sowie kleine negative Frequenzen in der Frequenzanalyse als numerische Artefakte.^[56] Häufig können diese Fehler durch Berechnungen mit deutlich mehr Datenpunkten behoben werden, was allerdings zu Lasten der Rechenzeit geht.^{vi} Außerdem ist zu beachten, dass nur Rechnungen mit den gleichen Einstellungen für die Integration miteinander vergleichbar sind.^{vii} Ein weiterer systematischer Fehler, der zu Problemen bei der Konvergenz des SCF führte, wurde in neueren Funktionalen der Familie behoben, was das Funktional M11 sehr interessant macht.^[57,58] Nachdem bisher vergleichsweise wenig Erfahrung mit diesem Funktional besteht, wird im Folgenden auf eine eingehendere Betrachtung verzichtet. Lithiumorganyle fehlen häufig in den zur Parametrisierung und zum Test von Funktionalen verwendeten Datensammlungen, da

^{vi} Die Frequenzrechnung von **52** (vgl. Kap 3.2.2) zeigte unter Verwendung des UltraFineGrid (99 radiale Schalen, 590 Winkelinkremente) auf M06-L/6-31+G(d) Niveau zwei imaginäre Frequenzen in Höhe von 21 cm^{-1} und 36 cm^{-1} . Eine Frequenzrechnung mit dem SuperFineGrid (150, 974) führte ebenso zu zwei imaginären Frequenzen von 6 cm^{-1} und 15 cm^{-1} . Erst durch die Verwendung eines noch größeren Grids (99, 70, 140) konnten diese numerischen Artefakte vermieden werden. Die Rechenzeit erhöhte sich dabei um den Faktor 5 für den ersten Schritt zum SuperFineGrid und abermals um den Faktor 17 für den zweiten Schritt.

^{vii} Berechnungen mit den Minnesota Funktionalen wurden soweit nicht anders angegeben immer mit der Option *UltraFineGrid* (99, 590) von Gaussian durchgeführt.

zum einen präzise experimentelle Daten fehlen und zum anderen aufgrund der Größe der gebildeten Aggregate hochgenaue *ab-initio* Rechnungen nur schwer möglich sind. Eine erste Studie kommt allerdings zu dem Ergebnis, dass sich M06-L, M06 und M06-2X besser für die Beschreibung von Lithiumorganylen eignen als B3LYP.^[54] Ein Ansatz um derartige Beschränkungen zu umgehen, besteht in der Entwicklung von Daten auf Basis von „künstlichen Molekülen“, die in hoher Zahl aufgrund von bestimmten Kriterien generiert werden können. Dies bietet den Vorteil, verschiedenste Wechselwirkungen betrachten zu können, vor allem solche, die sich der chemischen Intuition entziehen. In einem derartigen Test konnte festgestellt werden, dass die Minnesota-Funktionale gute Ergebnisse liefern, wobei die M06-Familie eine deutliche Verbesserung gegenüber der M05-Familie darstellt.^[53] Aufbauend auf diesen Erfahrungen sollen nun anhand eigener Berechnungen mit kleinen Modellsystemen sowohl die Leistungsfähigkeit als auch Fehleranfälligkeit der neuen Funktionale und ihre Abhängigkeit vom gewählten Basissatz getestet werden.

3.2. Evaluation von Funktionalen der Minnesota-Familie anhand eigener Modellsysteme

Um die Qualität der theoretischen Beschreibung von Lithiumalkylen durch verschiedene theoretische Methoden quantifizieren zu können, braucht es geeignete, hochgenaue Daten, die dem gewünschten Anwendungsszenario entsprechen. Derart hochgenaue Daten können entweder experimentell bestimmt werden oder durch *ab-initio* Rechnungen hohen Niveaus berechnet werden. Dabei ist im Allgemeinen die von quantenchemischen Berechnungen unabhängige, experimentelle Bestimmung vorzuziehen. Im Falle von Lithiumalkylen ist es allerdings aufgrund ihrer hohen Reaktivität nur begrenzt möglich, derartige Daten zu erheben, so dass für diesen Vergleich auf Berechnungen von MP2- oder G3-Güte zurückgegriffen wird.^[54] Neben dem bisher verwendeten B3LYP-Funktional werden die Funktionale M05-2X, M06-L, M06 und M06-2X der Minnesota-Familie evaluiert. Außerdem findet abschließend ein Vergleich mit den Funktionalen PBE, PBE0, TPSS und TPSSh statt.

Die Chemie von Lithiumalkylen zeichnet sich durch die hohe Neigung zur Aggregation, unterschiedlichste Bindungsmodi und verschiedene Koordinationszahlen aus.^[59] Um diesen Faktoren Rechnung zu tragen, wurde das Aggregationsverhalten von Lithiumchlorid, Methyl-lithium und *tert*-Butyllithium untersucht. Des Weiteren wird im Folgenden die Deaggregation des

Tetramers von Methyllithium mit TMEDA und Dimethylether (DME) beschrieben, sowie zwei Deprotonierungsreaktionen und eine Carbolithiierung mit Methyllithium betrachtet.^{viii}

3.2.1. Aggregationsverhalten von Lithiumchlorid und einfachen Lithiumalkylen

Nachdem ein zentrales Charakteristikum von Lithiumalkylen deren Aggregationsverhalten ist, muss dies durch quantenchemische Methoden korrekt reproduziert werden. Durch Untersuchung der Molekülstruktur im Kristall ist bekannt, dass sowohl Methyllithium^[60] als auch *tert*-Butyllithium^[61] als tetramere Aggregate mit einem zentralen Li₄-Tetraeder vorliegen.^[59] Die Aggregation von Monomeren über die entsprechende dimere Struktur hin zum Tetramer bildet daher den ersten Testfall. Außerdem spielen Additive wie Alkoholate eine wichtige Rolle in der Reaktivität und Selektivität von Lithiumorganyle.^[62] Daher sollte auch die Aggregation von LiCl als sehr einfaches Modell, in dem kovalente Wechselwirkungen keine Rolle spielen, betrachtet werden.

Tabelle 3.1 Anzahl der berechneten imaginären Frequenzen des dimeren Methyllithiums.

	C _{2h}		C _{2v}	
	ekliptisch	gestaffelt	ekliptisch	gestaffelt
MP2/6-31+G(d)	2	0	2	0
B3LYP/6-31+G(d)	0	2	0	2
M05-2X/6-31+G(d)	0	2	0	2

Für jedes Molekül wurden die Grundzustände der Monomere, Dimere und Tetramere in der höchstmöglichen Symmetrie gewählt.^[63] Das Methyllithiumdimer kann dabei sowohl in der Punktgruppe C_{2v} als auch in der Gruppe C_{2h} auftreten. Dabei können die Methylgruppen wiederum gestaffelt oder ekliptisch bezüglich der Lithiumverbindungsachse stehen. Alle vier Konformere wurden zuerst mit den Methoden B3LYP, M05-2X und MP2 berechnet. Dabei fiel auf, dass die Frequenzanalyse für jedes Monomer bei mindestens einer der getesteten Methoden imaginäre Frequenzen aufwies (vgl. Tabelle 3.1).

Da bei allen getesteten Methoden die Energieunterschiede der einzelnen Konformere kleiner als 1 kJ/mol waren, wurde auf eine genauere Analyse verzichtet und das ekliptische Konformer mit C_{2h}-Symmetrie für die Vergleichsrechnungen ausgewählt. Dieses Konformer wurde häufig in Molekülstrukturen im Kristall gefunden und weist zwei chemisch äquivalente Lithiumatome auf.

^{viii} Teile dieser Ergebnisse wurden bereits in ^[61] veröffentlicht.

Jede Methylgruppe bildet darin eine hyperkonjugative C–H...Li-Wechselwirkung zu einem der beiden Lithiumzentren aus.^[63,64] Da auch die Tetramere von hoher Symmetrie (T_d bzw. T) sind, konnten für alle untersuchten Aggregationsenergien Referenzdaten auf G3-Niveau berechnet werden.

Wie erwartet zeigen die beiden MP2-Niveaus lediglich geringe Abweichungen von 4-5 kJ/mol gegenüber dem G3-Referenzniveau. Somit eignen sich diese beiden Methoden als vereinfachte, ressourcenschonende Referenzmethoden für die weiteren Testfälle.^[54] Wie sich dabei zeigte (vgl. Kapitel 3.2.3) ist der MP2/6-31+G(d)-Methode zur Beschreibung von Deprotonierungsreaktionen ungeeignet. Daher wurde das MP2/6-311+G(d,p)-Niveau als Referenzniveau verwendet.

Für die Aggregation liegt die Abweichung im Fall des B3LYP-Funktionalen bei ungefähr 15 kJ/mol und stellt somit das Dreifache des MP2-Fehlers dar. Die größte Abweichung der Minnesota-Familie zeigt das Funktional M06 in Kombination mit dem 6-311+G(d)-Basissatz mit 8.5 kJ/mol, was gerade einmal dem doppelten *ab-initio* Fehler entspricht. Die besten Ergebnisse erzielten die Funktionale M05-2X und M06-2X mit dem 6-311+G(d,p)-Basissatz mit 1.5 kJ/mol bzw. 1.4 kJ/mol Abweichung vom G3-Referenzwert. Die Ergebnisse des deutlich kleineren Basissatzes 6-31+G(d) blieben mit 1.7 kJ/mol und 1.8 kJ/mol bezogen auf die gleichen Methoden nur knapp dahinter. Diese beiden theoretischen Niveaus können also in Hinsicht auf die benötigten Ressourcen durchaus empfohlen werden. Die dazu deutlich schlechteren Ergebnisse des M06-Funktionalen lassen sich auf die schlechte Beschreibung der Aggregate von Methyllithium und *tert*-Butyllithium zurückführen.

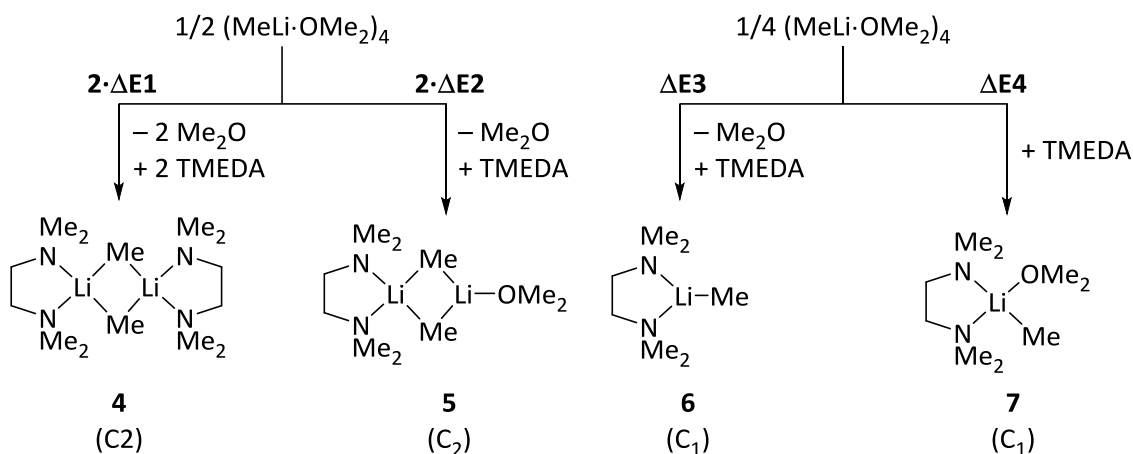
Tabelle 3.2. Reaktionsenergien (in kJ/mol) der Aggregation von Lithiumchlorid, Methyllithium und *tert*-Butyllithium bezogen auf das jeweilige Monomer mit mittlerem absoluten Fehler (SCF-Energien in Klammern; * Es trat mindestens eine imaginäre Frequenz auf.).

Methode	$\frac{1}{2}$ (LiCl) ₂ (D _{2h})	$\frac{1}{4}$ (LiCl) ₄ (T _d)	$\frac{1}{2}$ (MeLi) ₂ (C _{2h})	$\frac{1}{4}$ (MeLi) ₄ (T _d)	$\frac{1}{2}$ (^t BuLi) ₂ (C _{2h})	$\frac{1}{4}$ (^t BuLi) ₄ (T)	Fehler
G3	-106	-154	-92	-141	-98	-155	
MP2/ 6-311+G(d,p)	-111 (-114)	-160 (-164)	-91* (-93)	-137 (-144)	-93 (-96)	-148 (-154)	4.3
MP2/ 6-31+G(d)	-110 (-112)	-161 (-165)	-88* (-91)	-136 (-143)	-93 (-94)	-148 (-152)	4.9
B3LYP/ 6-31+G(d)	-101 (-103)	-144 (-148)	-85 (-88)	-126 (-132)	-86 (-88)	-116 (-122)	14.7
B3LYP/ 6-311+G(d,p)	-99 (-102)	-139 (-143)	-88 (-91)	-127 (-134)	-87 (-89)	-115 (-121)	15.1
M05-2X/ 6-31+G(d)	-107 (-109)	-157 (-162)	-91 (-94)	-140 (-146)	-97 (-99)	-151 (-157)	1.7

Methode	$\frac{1}{2}$ (LiCl) ₂ (D _{2h})	$\frac{1}{4}$ (LiCl) ₄ (T _d)	$\frac{1}{2}$ (MeLi) ₂ (C _{2h})	$\frac{1}{4}$ (MeLi) ₄ (T _d)	$\frac{1}{2}$ (tBuLi) ₂ (C _{2h})	$\frac{1}{4}$ (tBuLi) ₄ (T)	Fehler
M05-2X/ 6-31+G(d,p)	-107 (-109)	-157 (-162)	-91 (-94)	-140 (-147)	-97 (-100)	-151 (-157)	1.6
M05-2X/ 6-311+G(d,p)	-106 (-109)	-153 (-158)	-94* (-97)	-141 (-148)	-99 (-101)	-151 (-158)	1.5
M05-2X/ 6-311+G(3df,3pd)	-107 (-110)	-155 (-160)	-95* (-97)	-142 (-149)	-100 (-103)	-152 (-159)	1.8
M06-L/ 6-31+G(d)	-102 (-105)	-152 (-156)	-88* (-91)	-134 (-140)	-93 (-96)	-148 (-155)	4.6
M06/ 6-31+G(d)	-102 (-105)	-151 (-154)	-87* (-89)	-129 (-134)	-89 (-92)	-139 (-146)	8.1
M06/ 6-31+G(d,p)	-102 (-105)	-151 (-154)	-86 (-89)	-129 (-134)	-89 (-92)	-140 (-146)	8.1
M06/ 6-311+G(d,p)	-100 (-103)	-148 (-150)	-89* (-91)	-129 (-135)	-89 (-92)	-139 (-147)	8.5
M06-2X/ 6-31+G(d)	-107 (-110)	-158 (-163)	-92 (-94)	-141 (-148)	-95 (-98)	-151 (-158)	1.8
M06-2X/ 6-31+G(d,p)	-107 (-110)	-158 (-163)	-92 (-95)	-141 (-148)	-95 (-98)	-151 (-158)	1.9
M06-2X/ 6-311+G(d,p)	-106 (-109)	-155 (-160)	-95* (-97)	-143 (-150)	-98 (-100)	-152 (-159)	1.4

3.2.2. Deaggregation von Methyllithium mit TMEDA und DME

Gerade die in Lösung vorliegenden reaktiven Spezies sind von zentraler Bedeutung für die lithiumorganische Chemie. *Viktoria H. Gessner* untersuchte daher das Aggregationsverhalten verschiedener zweizähliger Diaminliganden in Bezug auf Methyllithium in Dimethylether [(MeLi·Me₂O)₄].^[65] Als Produkte (vgl. Schema 3.1) wurden dabei neben dem symmetrisch von zwei Diaminmolekülen koordinierten Dimer **4** auch das unsymmetrische Dimer **5**, in dem neben einem Molekül Diamin ein Molekül Ether koordiniert, untersucht. Das unsymmetrische Dimer weist dabei die Koordinationszahlen drei und vier für die einzelnen Lithiumzentren auf. Des Weiteren wurde das Monomer sowohl mit einem Diamin **6** als auch mit einem Diamin- und einem Ethermolekül **7** betrachtet.



Schema 3.1 Betrachtete Wege der Deaggregation von $(\text{MeLi} \cdot \text{Me}_2\text{O})_4$ (S_4) mit TMEDA (C_2) in Gegenwart von Dimethylether (C_{2v}). Die Punktgruppe ist in Klammern angegeben.

Dabei wurde festgestellt, dass die berechneten Werte nur schlecht mit den experimentellen Befunden in Einklang gebracht werden konnten. Während symmetrische dimere Strukturen beispielsweise mit (–)-Spartein und (*R,R*)-TMEDA im Kristall gefunden wurden,^[66,67] zeigten die Berechnungen auf B3LYP/6-31+G(d)-Niveau leicht endotherme Energien für die entsprechenden Reaktionen. Aufgrund dieser Problematik und der vielfältigen Struktur motive und Koordinationszahlen am Lithiumatom eignen sich die dargestellten Reaktionen gut zum Test von theoretischen Methoden.

Mit Hinblick auf die benötigten Ressourcen wurde darauf geachtet, jedes Molekül mit der höchstmöglichen Symmetrie zu berechnen. Die dadurch erzielten Ergebnisse auf B3LYP/6-31+G(d)-Niveau entsprechen den von Gessner berechneten Werten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass trotz der höheren Symmetrie die gleichen Energien erhalten werden. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, eignet sich das MP2/6-311+G(d,p)-Niveau gut als Referenz. Die Ergebnisse dieses Niveaus geben auch die chemische Realität wieder, nämlich dass nur das Aggregat **4** als Produkt der untersuchten Reaktion nachgewiesen werden konnte.

Auch hier zeigt sich, dass die B3LYP-Methode mit über 13 kJ/mol deutlich größere Fehler als die modernen Minnesota-Funktionale liefert. Nur das M06-L-Funktional und das M05-2X/6-311+G(3df,3pd)-Niveau fallen mit Abweichungen über 5 kJ/mol aus der Reihe. Somit beschreiben Hybridfunktionale die hier auftretenden Bindungsverhältnisse besser. Deutlich größere Basissätze liefern außerdem keine Vorteile. Die im vorherigen Abschnitt empfohlenen Niveaus M05-2X/6-31+G(d) und M06-2X/6-31+G(d) erreichen mit 2.8 kJ/mol bzw. 1.4 kJ/mol auch in diesem Fall gute Ergebnisse. Auch die Ergebnisse des M06-Funktionalen liegen in diesem Bereich. Die geringste

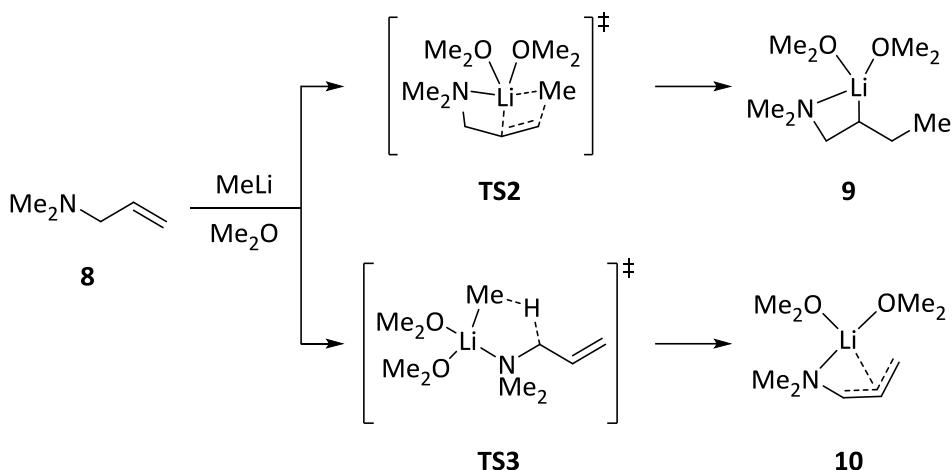
Abweichung zeigt mit lediglich 0.8 kJ/mol das M06-2X/6-31+G(d,p)-Niveau. Alle untersuchten Niveaus, die auf Funktionalen der Minnesota-Familie beruhen, lieferten das chemisch korrekte Ergebnis.

Tabelle 3.3 Energien (in kJ/mol) für die Deaggregation des Tetramers (MeLi·OMe₂)₄ durch TMEDA bezogen auf Methyllithium (SCF-Energie in Klammern) mit dem mittleren absoluten Fehler im Vergleich zu den Ergebnissen mit MP2/6-311+G(d,p). (* Die Produktstruktur zeigte mindestens eine imaginäre Frequenz.)

Methode	$\Delta E1$	$\Delta E2$	$\Delta E3$	$\Delta E4$	Fehler
MP2/6-311+G(d,p)	-12 (-10)	12 (15)*	66 (71)	10 (10)	
MP2/6-31+G(d)	-16 (-14)	11 (14)	60 (66)	7 (8)	3.2
B3LYP/6-31+G(d)	2 (2)	9 (10)	50 (52)	31 (29)	13.6
B3LYP/6-311+G(d,p)	3 (3)	9 (10)	51 (55)*	31 (30)	13.5
M05-2X/6-31+G(d)	-7 (-7)	14 (15)	64 (68)	14 (13)	3.3
M05-2X/6-31+G(d,p)	-8 (-7)	14 (14)	64 (68)	13 (11)	2.8
M05-2X/6-311+G(d,p)	-6 (-5)	14 (15)	67 (72)	14 (13)	3.5
M05-2X/6-311+G(3df,3pd)	-5 (-4)	15 (16)	69 (73)	19 (17)	5.4
M06-L/6-31+G(d)	-5 (-6)	18 (18)*	72 (75)	20 (17)	7.1
M06/6-31+G(d)	-10 (-9)	13 (15)*	64 (67)	15 (12)	2.5
M06/6-31+G(d,p)	-11 (-11)	12 (14)	64 (67)	13 (10)	1.8
M06/6-311+G(d,p)	-11 (-10)	12 (14)*	67 (71)*	13 (11)	1.4
M06-2X/6-31+G(d)	-11 (-9)*	14 (16)	67 (72)	11 (10)	1.4
M06-2X/6-31+G(d,p)	-12 (-10)*	13 (15)	67 (72)	9 (8)	0.8
M06-2X/6-311+G(d,p)	-8 (-8)*	14 (16)	70 (73)	12 (10)	2.7

3.2.3. Deprotonierungen und Carbolithierung mit Methyllithium

Für die vorliegende Arbeit ist nicht nur die korrekte Beschreibung der Grundzustände von zentraler Bedeutung, ebenso wichtig ist die richtige Wiedergabe von Übergangszuständen. Typisch für Lithiumalkyle sind Deprotonierungsreaktionen. Aufgrund der Arbeiten im eigenen Arbeitskreis^[68,69] wurde daher die Deprotonierung von TMEDA durch MeLi (**TS1**) ausgewählt.^[70]



Schema 3.2 Berechnete Konkurrenz zwischen Carbolithierung (**TS2**, oben) und Deprotonierung (**TS3**, unten) von Allyl-dimethylamin (**8**) mit Methyllithium unter Verwendung von Dimethylether zur Vervollständigung der Koordinationssphäre.

Neben der bemerkenswerten Basizität weisen Lithiumalkyle auch eine häufig vernachlässigte Nucleophilie auf, sichtbar beispielsweise in der Addition an Allylamine.^[71] Da diese Carbolithierung in Konkurrenz zur Deprotonierungsreaktion steht, liefert eben diese Konkurrenzsituation (vgl. Schema 3.2) ein gutes Beispiel für die Bewertung von theoretischen Methoden. Neben den in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen thermodynamischen Daten bilden nun drei verschiedene Reaktionen die kinetische Komponente.

Die Aktivierungsenergien der Deprotonierungsreaktionen werden von MP2/6-31+G(d) deutlich überschätzt, dies liegt wahrscheinlich an einer unzureichenden Beschreibung des Wasserstoffatoms im Übergangszustand. Durch die Einführung zusätzlicher Basisfunktionen an diesem Zentrum durch den 6-311+G(d,p)-Basissatz wird diese Beschreibung deutlich besser. Überraschend ist, dass die Ergebnisse des B3LYP-Funktionalen nur um grob 3 kJ/mol von den Ergebnissen des Referenzniveaus abweichen. Das bisher sehr gut abschneidende Niveau M05-2X/6-31+G(d) liegt mit 4.9 kJ/mol deutlich darüber. Alleine durch das Einfügen einer p-Funktion für Wasserstoffatome [M05-2X/6-31+G(d,p)] wird der Fehler auf 2.4 kJ/mol halbiert. Zusammen mit dem M06-2X/6-31+G(d,p)-Niveau stellt dieses Ergebnis auch den besten Wert im vorliegenden Vergleich dar. Das M06-L-Funktional liefert im Gegensatz dazu mit 6.7 kJ/mol die größte Abweichung vom Referenzniveau. Die Ergebnisse des M06-Niveaus liegen im Mittelfeld. Als eindeutige Empfehlung aus diesem Testszenario lässt sich die Verwendung des 6-31+G(d,p)-Basissatzes festhalten.

Tabelle 3.4 Aktivierungsenergien in kJ/mol (SCF-Energien in Klammern) und mittlerer absoluter Fehler im Vergleich zu den Ergebnissen auf MP2/6-311+G(d,p)-Niveau.

	TS1	TS2	TS3	Fehler
MP2/6-311+G(d,p)	103 (114)	68 (65)	69 (81)	
MP2/6-31+G(d)	118 (129)	72 (70)	77 (91)	9.3
B3LYP/6-31+G(d)	107 (119)	66 (63)	65 (77)	3.3
B3LYP/6-311+G(d,p)	102 (112)	69 (66)	62 (75)	3.0
M05-2X/6-31+G(d)	107 (119)	62 (59)	73 (86)	4.9
M05-2X/6-31+G(d,p)	104 (115)	64 (61)	72 (84)	2.4
M05-2X/6-311+G(d,p)	102 (113)	62 (59)	72 (85)	3.2
M05-2X/6-311+G(3df,3pd)	103 (113)	63 (60)	74 (86)	3.5
M06-L/6-31+G(d)	98 (110)	56 (55)	65 (77)	6.7
M06/6-31+G(d)	105 (116)	59 (58)	67 (81)	4.1
M06/6-31+G(d,p)	102 (102)	60 (60)	66 (66)	3.8
M06/6-311+G(d,p)	100 (112)	63 (62)	71 (82)	3.2
M06-2X/6-31+G(d)	102 (113)	65 (62)	73 (85)	2.5
M06-2X/6-31+G(d,p)	99 (110)	67 (64)	71 (83)	2.4
M06-2X/6-311+G(d,p)	98 (110)	66 (63)	72 (84)	3.1

3.2.4. Bewertung der Ergebnisse & Empfehlungen zur Verwendung von Minnesota-Funktionalen

In den drei vorliegenden Testfällen zeigte sich die grundsätzliche Eignung aller getesteten Minnesota-Funktionale. Am besten schnitten dabei die Funktionale M05-2X und dessen Nachfolger M06-2X ab. Auch das M06-Funktional zeigte seine Eignung bei der Beschreibung gemischter Aggregate und von Übergangszuständen. Am schlechtesten schnitt das M06-L-Funktional ab. Um die erhaltenen Ergebnisse besser bewerten und einordnen zu können, wurden anhand der vorgestellten Szenarien auch noch die Funktionale SVWN (LSDA), PBE (GGA), TPSS (meta-GGA), PBE0 und TPSSh (beide hybrid-GGA) getestet. Zum Vergleich aller untersuchten Niveaus wird die absolute mittlere Abweichung über alle Daten herangezogen.

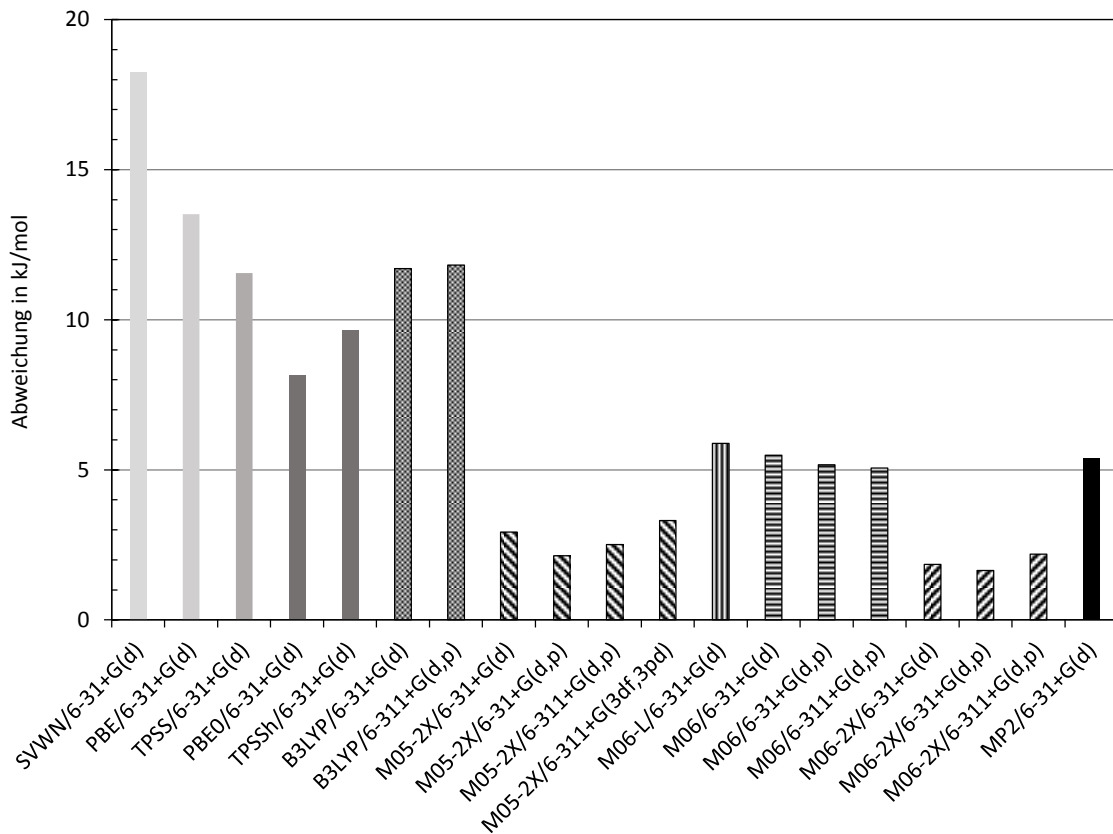


Abbildung 3.2 Vergleich der getesteten Minnesota-Funktionale (schraffiert) mit dem bisher verwendeten B3LYP-Funktional (gepunktet). Zum Vergleich wurden die Ergebnisse von „*ab-initio*“ DFT-Funktionalen und des MP2/6-31+G(d) Niveaus abgebildet (nicht gemustert; je dunkler desto „höher“ die Methode).

Wie erwartet liefert das SVWN-Funktional mit 18.2 kJ/mol die größte Abweichung von den Referenzdaten. Diese Abweichung sinkt über das PBE-Funktional bis auf 11.6 kJ/mol im Falle von TPSS auf B3LYP-Niveau. Die beiden „*ab-initio*“ hybrid-Funktionale PBE0 und TPSSh unterbieten dieses Niveau mit 8.2 kJ/mol bzw. 9.6 kJ/mol. Jedes getestete hochparametrisierte Niveau muss sich – dem *ab-initio*-Gedanken folgend – an diesen Werten messen lassen. Einen weiteren guten Vergleichspunkt liefert das niedrige MP2-Niveau mit 5.4 kJ/mol Abweichung. In dieser Größenordnung bewegt sich auch das Ergebnis der Funktionale M06-L und M06, mit leichten Vorteilen für Letzteres. Deutlich besser schneiden die beiden Funktionale M05-2X und M06-2X ab. M05-2X erzielte das beste Ergebnis in Kombination mit dem 6-31+G(d,p)-Basissatz mit 2.1 kJ/mol Abweichung. Die Verwendung größerer Basissätze führte nicht zu einer verbesserten Genauigkeit, sondern ließ im Falle des 6-311+G(3df,3pd)-Basissatzes den Fehler sogar auf 3.3 kJ/mol anwachsen. Die besten M05-2X-Ergebnisse konnten mit Hilfe des M06-2X-Funktionalen und den

6-31G-Basissätzen unterboten werden, wobei der 6-31+G(d,p)-Basissatz eine Abweichung von lediglich 1.6 kJ/mol ergab.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Ergebnisse aller Minnesota-Funktionale mindestens im Bereich des niedrigen MP2-Niveaus lagen. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit den Funktionalen mit doppeltem Hartree-Fock-Austausch erhalten. Als Basissatz empfiehlt sich der 6-31+G(d,p)-Basissatz. Größere Basissätze bieten entgegen der Erwartung keinen weiteren Vorteil.

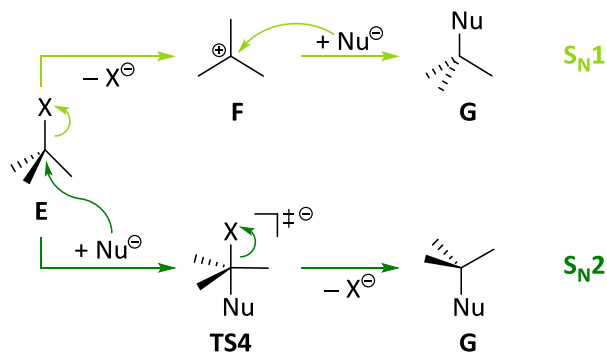
4. Nucleophile Substitution an Tetraorganosilanen

4.1. Mechanismen von Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum

Um nucleophile Substitutionsreaktionen am Silicium zu verstehen, lohnt sich zuerst ein Blick auf die Situation an dessen kleineren Homologen Kohlenstoff. Hier gehören nucleophile Substitutionen zu den einfachsten und wichtigsten Reaktionen. Dementsprechend wurden sie schon sehr lange untersucht und sind gut verstanden. Entsprechend der Reaktionsordnung werden zwei Reaktionsmechanismen unterschieden.^[8]

4.1.1. Nucleophile Substitution am Kohlenstoffzentrum

Reaktionen nach dem S_N1 -Mechanismus weisen eine Kinetik erster Ordnung auf und hängen nur von der Konzentration des Elektrophils ab. Durch den initialen Bruch der Kohlenstoff–Nucleofug-Bindung entsteht ein planares, sp^2 -hybridisiertes Carbeniumion, das mit dem Nucleophil reagiert. Aufgrund dieses Mechanismus kann von Chiralitätsverlust am Kohlenstoffzentrum ausgegangen werden. Der Grad dieses Verlustes bemisst sich an der Art des entstehenden Kations. Während solvensseparierte Ionenpaare eher zu vollständiger Racemisierung führen, ist bei Kontakt-Ionenpaaren teilweiser Erhalt der Stereoinformation möglich.^[8]

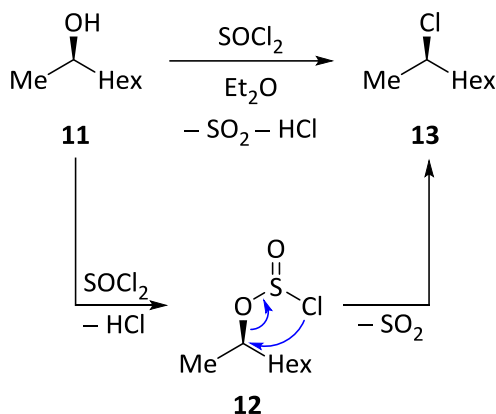


Schema 4.1 Mechanismen der nucleophilen Substitution am Kohlenstoffatom im Vergleich.

Der S_N2 -Mechanismus gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, in das neben der Konzentration des Elektrophils auch die des Nucleophils einfließt. Das Nucleophil greift in einer bimolekularen Reaktion von der Rückseite der Kohlenstoff-Nucleofug-Bindung am Elektrophil an.

In einem Elementarschritt werden die Produkte über einen pentavalenten, trigonalbipyramidalen Übergangszustand gebildet. Dieser Mechanismus bedingt somit stets Inversion der Konfiguration.^[8]

Die Vorhersage, welcher dieser beiden Reaktionsmechanismen zum Tragen kommt, anhand einfacher Kriterien möglich. Ein entscheidender Faktor ist die Stabilität des entstehenden Carbeniumions. Daher tritt die Substitution bei primären Kohlenstoffatomen nur nach dem S_N2 -Mechanismus auf, bei tertiären nur nach dem S_N1 -Mechanismus. Auch hat die Wahl des Lösungsmittels einen Einfluss. Es ist daher möglich, stereochemische Umwandlungen direkt in die Syntheseplanung einzubeziehen. Dies gehört zu den Erfolgsfaktoren der modernen organischen Chemie.^[8]



Schema 4.2 Chlorierung von (*R*)-2-Octanol (**11**) mit Thionylchlorid unter Retention der Konfiguration.^[8]

In seltenen Fällen tritt neben diesen beiden Mechanismen auch noch ein dritter auf, der sogenannte S_{Ni} -Mechanismus. Dieser stellt eine intramolekulare Substitution nach Herstellung einer Bindung zwischen Nucleophil und Elektrophil dar. Dieser Reaktionstyp kann beispielsweise bei der Chlorierung von Alkoholen mit Thionylchlorid auftreten (vgl. Schema 4.2). Unter Freisetzung von Chlorwasserstoff entsteht das Alkyl(chlorsulfit) **12**, das sich in Diethylether unimolekular zersetzt. In einem viergliedrigen Übergangszustand löst sich die C–O-Bindung und die C–Cl-Bindung wird gebildet. Es wird somit ein Vorderseitenangriff des Nucleophils erzwungen und es kommt zur Retention der Konfiguration. Ein Wechsel des Lösungsmittels von Ether zu Pyridin führt im Gegensatz dazu zu vollständiger Inversion der Konfiguration. Pyridin reagiert mit dem entstehenden Hydrogenchlorid zum entsprechenden Pyridiniumsalz. Somit stehen Chlorid-

Ionen als Nucleophile zur Verfügung und es erfolgt eine entsprechende S_N2 -Substitution am Alkyl(chlorsulfit) **12**.^[8]

4.1.2. S_N1 -Mechanismus am Siliciumzentrum

Während die Situation beim Kohlenstoffatom recht eindeutig ist, stellen sich die Zusammenhänge beim höheren Homologen Silicium komplexer dar. Bisher konnte am Siliciumatom noch keine Substitution über ein Silyliumion beobachtet werden.^[72] Das erste derartige Kation – Me_3Si^+ – konnte erst 1997 in Lösung nachgewiesen werden.^[73] Dies beruht nicht auf einer geringeren thermodynamischen Stabilität, sondern auf einer im Vergleich zu Carbokationen erhöhten Elektrophilie.^[74] Durch die im Vergleich zu Kohlenstoff geringere Elektronegativität von Silicium besteht keine Stabilisierung durch induktive Effekte. Aufgrund des zusätzlichen Knotens der Orbitale der dritten Schale ist eine Überlappung mit den Orbitalen der zweiten Schale, wie sie organische Substituenten aufweisen, symmetriebedingt ungünstig. Daher kann das Kation nicht analog zum Carbokation durch mesomere Effekte oder Hyperkonjugation stabilisiert werden und das Siliciumzentrum trägt eine höhere positive Ladung. Daher ist der Bruch der Si–X-Bindung deutlich erschwert und Silyliumionen werden nicht spontan gebildet. Des Weiteren kommt hinzu, dass die Bindungen zum Silicium länger sind, was eine sterische Abschirmung erschwert.^[75]

4.1.3. S_N2 -Mechanismus am Siliciumzentrum

Die Effekte, die die Darstellung von Silyliumionen erschweren, sind aber auch für das Auftreten höherkoordinierter Siliciumspezies verantwortlich. Durch die Größe des Siliciumatoms werden sterische Abstoßungen zwischen den Substituenten reduziert. Dessen geringere Elektronegativität erlaubt die Stabilisierung der negativen Ladung durch Verteilung auf alle Substituenten. Somit wird aus dem fünfgliedrigen Übergangszustand des S_N2 -Mechanismus am Kohlenstoff ein pentavalentes, anionisches Intermediat (**I**) im Falle der Substitution am Silicium (vgl. Abbildung 4.1). Dieser Mechanismus weist daher auch zwei Übergangszustände auf – zum einen den Angriff des Nucleophils (**TS5**), zum anderen den Austritt des Nucleofugs (**TS6**). Entsprechend dem Bell-Evans-Polanyi-Prinzip^[8] ist davon auszugehen, dass dabei der Angriff des Nucleophils der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[72]

Für den nucleophilen Angriff sind unterschiedliche Trajektorien möglich (Schema 4.3), die sich durch die Stellung des Nucleophils und die Anordnung der Substituenten im Intermediat

unterscheiden. Das Nucleophil kann von der Rückseite einer Bindung am Silan angreifen und dadurch im Intermediat eine axiale Position einnehmen. Erfolgt dieser Angriff von der Rückseite des Nucleofugs liegt Variante **A** aus Schema 4.3 vor. Das Nucleofug kann daraufhin aus dem Intermediat **L** direkt abgespalten werden und die Reaktion erfolgt unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum.

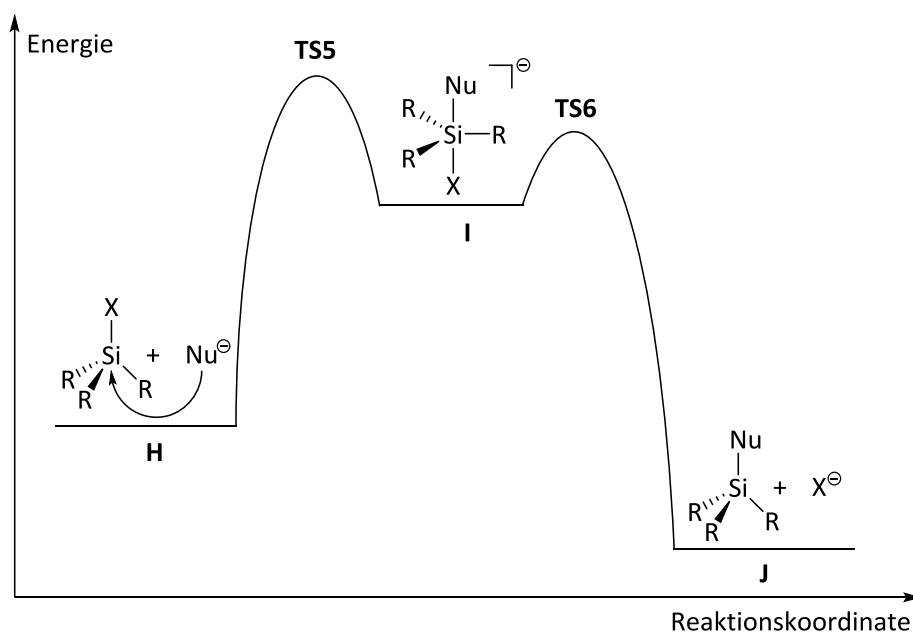
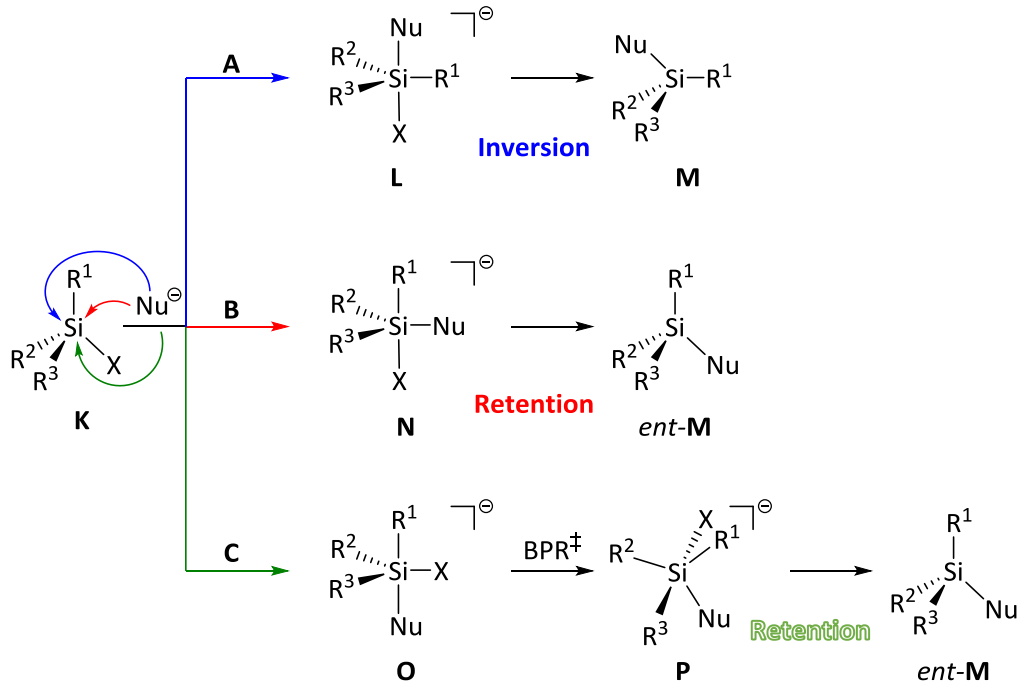


Abbildung 4.1 Energiediagramm den S_N2 -Substitution am Siliciumzentrum.^[72]

Erfolgt der Angriff dagegen von der Rückseite eines anderen Substituenten (Variante **C**), steht das Nucleofug im Intermediat äquatorial. Daher kann der Austritt erst nach einer Konformationsänderung des pentavalenten Intermediats erfolgen (vgl. Kapitel 4.1.5). Diese Konformationsänderung birgt aber auch die Gefahr des Verlusts von Stereoinformation. Nachdem für eine Inversion der Konfiguration im Gegensatz zur Retention allerdings mehrere derartige Schritte ablaufen müssen, ist diese benachteiligt. Die Sequenz aus Angriff des Nucleophils, Konformationsänderung und Austritt des Nucleofugs unter Retention über den gesamten Prozess entspricht dem in der Phosphorchemie gemeinhin akzeptierten Modell.^[76]

Das Nucleophil interagiert bei einem axialen Angriff mit dem rückseitigen Teil eines σ^* -Orbitals am Silicium. Unter der Voraussetzung, dass das Nucleofug den elektronegativsten Substituenten im Silan darstellt, ist dieser Orbitalteil der größte am Siliciumzentrum. Somit kommt es hier zur

größten Wechselwirkung mit dem Nucleophil und der Angriff von der Rückseite des Nucleophils stellt den bevorzugten Angriffsweg dar.^{ix}



Schema 4.3 Angriffstrajektorien des Nucleophils am Silan.

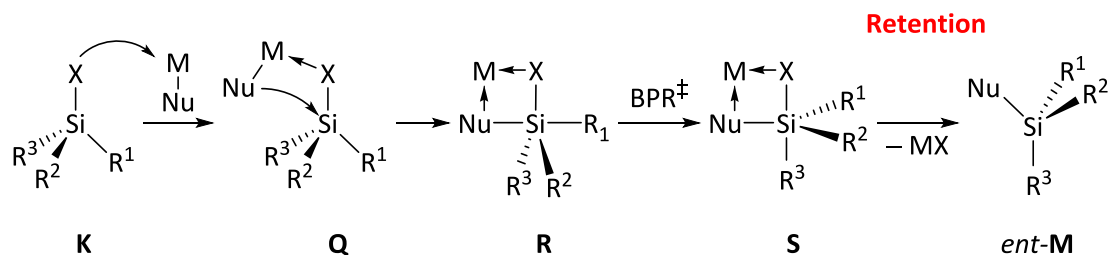
Eine grundsätzlich andere Art des Angriffs besteht in einem Angriff über eine Kante des SiX_4 -Tetraeders anstatt über eine Tetraederfläche wie beim axialen Angriff. Das Nucleophil nimmt nach einem derartigen Angriff im Intermediat eine äquatoriale Position ein (Variante **B**, Schema 4.3). Das Nucleofug kann direkt aus dem so gebildeten Intermediat **N** austreten. Die Reaktion erfolgt daher unter Retention der Konfiguration. Auch in diesem Fall ist es möglich, dass ähnlich zur Variante **C** ein Intermediat gebildet wird, in dem sich sowohl Nucleophil als auch Nucleofug in der Äquatorialen befinden und eine Konformationsänderung zwingend notwendig wird.

^{ix} Die Ausbildung dieser Wechselwirkung konnte von A. A. *Macharashvili et al.* anhand der Einkristallröntgenstrukturanalysen von *N*-(Halodimethylsilylmethyl)lactamen nachvollzogen werden. Die erhaltenen Strukturen illustrieren den mechanistischen Verlauf der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution vom losen $\text{Si} \cdots \text{O}$ -Kontakt (Fluorid) über eine trigonale Bipyramide (Chlorid) bis hin zur vollständig ausgebildeten $\text{Si}-\text{O}$ -Bindung mit losem Kontakt zum Halogenid (Iodid, Bromid).^[77] Dieser Zusammenhang konnte per NMR-Spektroskopie 2003 auch in Lösung nachgewiesen werden.^[78]

Aufgrund einer geringen Überlappung zwischen dem HOMO des Nucleophils und dem LUMO des Silans ist der äquatoriale Angriff ungünstiger als der Axiale.^[79,80] Ist das Siliciumzentrum Bestandteil eines Ringsystems, kann der axiale Angriff behindert werden und somit ein äquatorialer Angriff erfolgen.^[81] Nach dem Prinzip der Mikroreversibilität entspricht der Austritt des Nucleofugs mechanistisch dem Angriff des Nucleophils. Damit wird klar, warum stets der Austritt des Nucleofugs aus einer axialen Position vorausgesetzt wurde.

4.1.4. S_{Ni} -Mechanismus am Siliciumzentrum

Analog zur Situation am Kohlenstoff kann es auch bei der Substitution am Silicium zu einem S_{Ni} -Mechanismus kommen. Dabei koordinieren sowohl Nucleophil als auch –fug an eine Lewis-Säure, meist ein Metallkation. Aus dieser Situation kommt es zum Angriff am Siliciumzentrum. Durch den gebildeten viergliedrigen Ring steht nach einer Berry-Pseudorotation die Abgangsgruppe zwingend in axialer Position und kann aus dem Intermediat austreten. Dadurch wird eine Racemisierung auf der Stufe des Intermediats vermieden und es kommt zur Retention der Konfiguration.^[82,83]



Schema 4.4 Substitution entsprechend dem S_{Ni} -Mechanismus.

Im Gegensatz zu Substitutionsreaktionen am Kohlenstoffzentrum lässt sich die Stereochemie am Siliciumatom nur begrenzt vorhersagen, da unterschiedlichste Einflüsse auf den Mechanismus vorliegen. Dazu zählen unter anderem die Eigenschaften von Nucleophil und Nucleofug. Ist eine Wechselwirkung zwischen beiden möglich, liegt eine Reaktion entsprechend dem S_{Ni} -Mechanismus nahe. Wird dabei allerdings ein größerer Ring gebildet, ist wiederum eine andere Angriffstrajektorie denkbar. Nachdem Konformationsänderungen im pentavalenten Intermediat eine Schlüsselrolle zukommen, nehmen auch die restlichen Substituenten des Silans Einfluss auf den Mechanismus. Elektronegative Substituenten stabilisieren dieses Intermediat und ermöglichen somit unter Umständen Berry-Pseudorotationen, was dem Verlust von

Stereoinformation entspricht. Diesem Problem kann durch intramolekularen Ringschluss begegnet werden, da auf diese Weise bestimmte Konformere energetisch ungünstig werden.

4.1.5. Berry-Pseudorotation

In den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde NMR-spektroskopisch festgestellt, dass die axialen und äquatorialen Liganden in trigonal-bipyramidalen Verbindungen ihre Position tauschen.^[84] Dieses Verhalten wurde für verschiedenste Zentralatome wie Phosphor, Silicium oder auch Übergangsmetalle beobachtet. Der erste mechanistische Vorschlag für diesen Prozess stammt von *Stephen R. Berry*.^[85] Unter der Annahme fünf gleicher Substituenten durchläuft die D_{3h} -symmetrische Bipyramide einen C_{4v} -symmetrischen, quadratisch-pyramidalen Übergangszustand, um im Anschluss wieder zur D_{3h} -Symmetrie zurückzukehren (vgl. Abbildung 4.2).

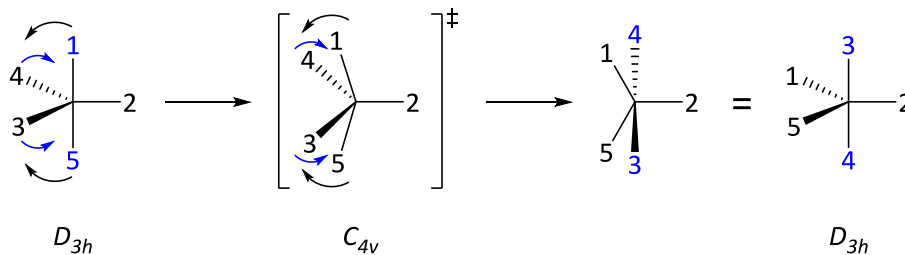


Abbildung 4.2 Mechanismus der Berry-Pseudorotation mit Substituent 2 als Angelpunkt. Die axialen Substituenten sind blau eingefärbt.

Dabei nehmen die beiden vormals axialen Substituenten äquatoriale Positionen und zwei vormals äquatoriale Substituenten axiale Positionen ein. Der verbleibende äquatorial-ständige Substituent (Nummer 2 in Abbildung 4.2) dient als Angelpunkt und ändert seine Position im Molekül nicht. In der Folgezeit wurden weitere mechanistische Vorschläge ausgearbeitet.^[86] Vor kurzem konnten *Erik P. A. Couzijn*, *Koop Lammertsma* und Kollegen diese auf den Mechanismus von *Berry* als elementaren Schritt zurückführen. Auch wenn das Energieprofil dieser Vorschläge energetisch nur einen Übergangszustand zeigt, erfolgt topologisch eine Sequenz aus mehreren Berry-Pseudorotationen.^[87]

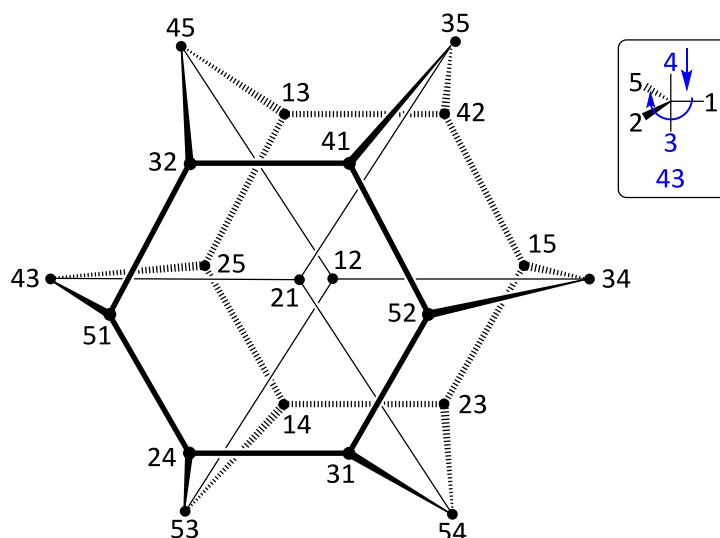


Abbildung 4.3 Desargues-Levi-Graph für eine trigonal-bipyramidale Verbindung mit fünf unterschiedlichen Substituenten. Die Bezeichnung bezieht sich auf die beiden Substituenten in axialer Position, wobei der Substituent, aus dessen Richtung die Substituenten in der Äquatorialen im Uhrzeigersinn angeordnet sind, zuerst erwähnt wird.

In einer fünffach koordinierten, trigonal-bipyridalen Verbindung gibt es 20 verschiedene Isomere^x, die durch 30 Berry-Pseudorotationen miteinander verknüpft sind.^{xi} Diese Zusammenhänge lassen sich in einem Desargues-Levi-Graphen (vgl. Abbildung 4.3) darstellen; Punkte entsprechen dabei Isomeren und Kanten Berry-Pseudorotationen. Zwei Enantiomere sind durch verschiedenste Wege verbunden. Die Kürzesten beinhalten fünf verschiedene Berry-Pseudorotationen, wobei jeder Substituent genau einmal als Angelpunkt dient.^[88]

^x Eine trigonal-bipyramidale Verbindung entsteht häufig aus einer entsprechenden vierfach koordinierten, tetraedrischen Verbindung und einem Angriff des Nucleophils. Dieser Angriff kann über die vier Flächen und sechs Kanten des Tetraeders erfolgen und führt somit zu zehn Isomeren. Bei fünf unterschiedlichen Substituenten muss die tetraedrische Verbindung chiral sein; somit verdoppelt sich die Zahl der Isomere auf 20.

^{xi} Eine trigonal-bipyramidale Verbindung kann drei verschiedene Berry-Pseudorotationen eingehen, wobei eine Berry-Pseudorotation genau zwei Isomere miteinander verbindet. 20 verschiedene Isomere werden somit von 30 Reaktionspfaden miteinander verknüpft. Diese bestehen wiederum aus zueinander enantiomeren Paaren, womit 15 unterschiedliche Reaktionsbarrieren zu erwarten sind.


4.2. Bisherige Studien zu Substitutionsreaktionen an Organosilanen

4.2.1. Studien zum stereochemischen Verlauf

Zur besseren Verständnis der hier diskutierten Aspekte sei auf Schema 4.3 verweisen.

Von den 60er bis zu den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts beschäftigten sich besonders die Gruppen um *Leo H. Sommer*^[82] und *Robert J. P Corriu*^[72,89] mit der Stereospezifität^{XII} von Substitutionsreaktionen am Silicium. Der Forschungsstand wurde zudem innerhalb der letzten Jahrzehnte in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[83,91] Allerdings ist bis heute noch kein vollständiges Bild der unterschiedlichen stattfindenden Mechanismen verfügbar. Klar scheint, dass Substitutionen nach dem S_N2-Mechanismus Inversion bevorzugen, wohingegen Substitutionen nach dem S_Ni-Mechanismus eher zu Retention führen. Ein Weg zur Stereokontrolle liegt also in der Beeinflussung des stattfindenden Reaktionsmechanismus, beispielsweise über die Wahl des Lösungsmittels. Außerdem haben sowohl Nucleofug als auch -phil, das Gegenion und die Struktur des Silans Einfluss auf die Stereospezifität. Im Folgenden sollen diese Einflüsse kurz beleuchtet werden.^{XIII}

Den größten Einfluss auf den stereochemischen Verlauf nehmen Nucleophil und -fug. Die restlichen Einflüsse kommen vor allem in Grenzfällen zum Tragen. Versuche, die stereochemische Präferenz in Abhängigkeit des Nucleofugs mit physikalischen Eigenschaften, beispielsweise dem pK_A-Wert, zu verknüpfen, konnten nicht alle experimentellen Befunde erklären. Empirisch wurde dagegen ein Zusammenhang zwischen der Stereochemie und der Tendenz des Nucleofugs, abgespalten zu werden, gefunden. Außerdem zeigte sich, dass die Fähigkeit des Nucleofugs zur Verlängerung der Bindung zum Silicium während des Angriffs mit der Tendenz zur Inversion korreliert:^[72,89,92]

Stereochemie:	Inversion  Retention
Tendenz zur Abspaltung:	Br ~ Cl > SR ~ F > OR >> H
Fähigkeit zur Bindungsverlängerung:	Br ~ Cl > SR ~ F > OR ~ H

^{XII} Eine stereospezifische Reaktion setzt Edukte, die sich nur in ihrer Konfiguration unterscheiden, in stereoisomere Produkte um. Stereospezifische Reaktionen sind daher auch immer stereoselektiv. Eine nur partielle Stereospezifität ist dabei möglich.^[90]

^{XIII} Diese Zusammenstellung stützt sich im Wesentlichen auf den lesenswerten Übersichtsartikel von *Alan R. Bassindale, Simon J. Glynn* und *Peter G. Taylor*.^[83]

Substitutionsreaktionen an Brom- und Chlorsilanen finden fast ausschließlich unter Inversion statt. Im Gegensatz dazu gibt es nur wenige Beispiele für Inversion an Hydridosilanen. Allerdings zeigen gerade Mercapto- und Fluorsilane sowohl Inversion als auch Retention und sind daher potente Substrate für Studien zu weiteren Faktoren.

Bei gleichbleibendem Nucleofug lässt sich der Einfluss des Nucleophils studieren. Anhand einer Vielzahl an Ergebnissen leitet *Corriu* ab, dass harte Nucleophile (im Sinne von HSAB) zu Retention und weiche Nucleophile zu Inversion neigen. Aufgrund der theoretischen Arbeiten von *Nguyen T. Anh* und *Christian Minot*^[93] wird bei harten Nucleophilen ein Vorderseitenangriff postuliert, weiche Nucleophile greifen dagegen von der Rückseite an.^[72,89,92]

Der elektronische Charakter von Carbanionen variiert von lokalisiert, im Fall von Aryl- oder Alkyl-Lithiumverbindungen, bis hin zu stark delokalisiert, beispielsweise bei Allyl- oder Benzyl-Lithiumverbindungen. Lokalisierte, also harte Anionen reagieren entsprechend dem allgemeinen Trend unter Retention der Konfiguration und delokalisierte Anionen wie weiche Nucleophile unter Inversion. Durch Substituenten mit einem positiven mesomeren Effekt kann sich der Charakter von Benzyl-Lithiumverbindungen aber auch zu lokalisierten Anionen und damit Retention der Konfiguration verschieben. Dieser Charakter der Carbanionen wird auch signifikant vom metallischen Kation geprägt. Während Lithiumalkyle als hart gelten können, sind Grignardreagentien eher weich. Dies spiegelt sich auch in ihrer Reaktivität wider. Alkyl-Lithiumverbindungen führen im Allgemeinen zu Retention der Konfiguration, wohingegen die entsprechenden Grignardreagentien zu Inversion führen. Durch gezielte Wahl des Lösungsmittels oder Zusatz von koordinierenden Additiven lässt sich darüber hinaus Einfluss auf die Selektivität nehmen.^[89]

Auch die restlichen Substituenten am Silan können sich auf die stereochemischen Verlauf auswirken. Organylsubstituenten, unbeachtet ihres sterischen Anspruchs oder elektronischer Effekte, üben dabei allerdings keinen Einfluss aus. Der Austausch einer derartigen Gruppe durch ein Hydrid führt hingegen zu Retention und durch Fluorid zu Inversion. Eine weitere Maßnahme zur Beeinflussung der Selektivität besteht im Einbau des Silans in kleine Ringe. Liegt dabei ein extracyclisches Nucleofug vor, führt dies im Vergleich zum offenkettigen Analogon eher zu Retention. Ist dagegen das Nucleofug ein Teil des Ringsystems verlaufen Substitutionsreaktionen vermehrt unter Inversion.^[72,82]

Da der S_Ni -Mechanismus ohne weiteres mit Retention der Konfiguration zusammenhängt, steuern Faktoren, die diesen begünstigen, direkt auch die Stereospezifität. Im S_{Ni} -Mechanismus kommt dem Kation eine zentrale Rolle zu. Durch dessen Lewis-Acidität werden sowohl das Nucleophil als

auch das Nucleofug während des Substitutionsprozesses gebunden. Daher wurde der Begriff der elektrophilen Unterstützung geprägt (*electrophilic assistance*). Entsprechend diesem Gedanken zeigt sich auch bei der Substitution von Alkoxy-, Mercapto- und Floursilanen mit Alkoholen in Benzol Retention der Konfiguration. Durch Zugabe von Alkoholen lässt sich der stereochemische Verlauf in Richtung Inversion verschieben. Die Metallkationen werden durch den Alkohol koordiniert und stehen somit nicht mehr für den S_N1 -Mechanismus zur Verfügung. Außerdem kann das Nucleofug durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden.^[82,83]

Auch die Wahl des Kations wirkt sich in diesem Zusammenhang aus. Zwischen dem Lithiumkation – einer harten Lewis-Säure – und dem ebenfalls harten Alkoholat besteht eine stärkere Bindung als zu den weicheren Homologen des Lithiums. Daher kommt es im Fall des Lithiumkations zur Reaktion entsprechend dem S_N1 -Mechanismus, bei den höheren Homologen dagegen eher zum klassischen S_N2 -Mechanismus. Damit einher geht der Wechsel von Retention zu Inversion der Konfiguration.

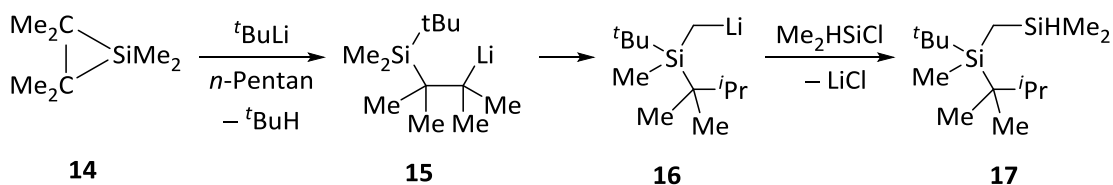
Corriu weist allerdings den von *Sommer* postulierten S_N1 -Mechanismus aufgrund von widersprechenden stereochemischen Ergebnissen und kinetischen Daten der Reaktionen von Floursilanen mit Grignard- bzw. Alkyllithiumreagenzien zurück. Stattdessen erklärt er Effekte des Lösungsmittels und des Gegenions über eine Veränderung der Härte des Nucleophils.^[72,89,92] Neuere Arbeiten konnten allerdings den stattdessen postulierten Vorderseitenangriff des Nucleophils nicht bestätigen.^[79,80]

Unabhängig vom Angriff des Nucleophils besteht jedoch stets die Möglichkeit, dass es zur Racemisierung kommt. Häufig wird die Berry-Pseudorotation des pentavalenten Intermediats für die Racemisierung während des Reaktionsverlaufs verantwortlich gemacht. Diese Möglichkeit wurde erstmals von *Frank Klanberg* und *Earl L. Muetterties* diskutiert.^[94] *Corriu* konnte durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie nachweisen, dass die Barriere für die Berry-Pseudorotation unter der Barriere der Dissoziation liegt.^[95] Außerdem konnte ein Zusammenhang der absoluten Barriere für die Pseudorotation von der Anzahl der elektronegativen Gruppen gefunden werden. Bei Verbindungen mit lediglich einem elektronegativen Substituenten ist diese (ΔG^\ddagger) größer als 20 kcal/mol. Bei zwei elektronegativen Substituenten sinkt die Barriere auf ungefähr 9 bis 12 kcal/mol. Ein Dritter lässt diese auf unter 7 kcal/mol fallen.^[96] Eine Vielzahl von Studien konnte diese Befunde inzwischen durch quantenchemische Berechnungen belegen, so dass ein Reaktionsmechanismus ausgehend vom axialen Angriff über Pseudorotation des pentavalenten Intermediats hin zum axialen Austritt plausibel erscheint.^[97] Darüberhinaus konnte

gezeigt werden, dass die Barriere für die Pseudorotation am Silicium unter der entsprechenden am Phosphor liegt, für das eben dieser Mechanismus akzeptiert wird.^[98]

In Fortführung der Arbeiten von *Sommer* und *Corriu* verschob sich in den letzten Jahrzehnten der Fokus zur gezielten Synthese siliciumstereogener Silane.^[99] Auch im eigenen Arbeitskreis wurde eine derartige asymmetrische Synthesestrategie für *N,O*-funktionalisierte Organosilane entwickelt.^[100,101]

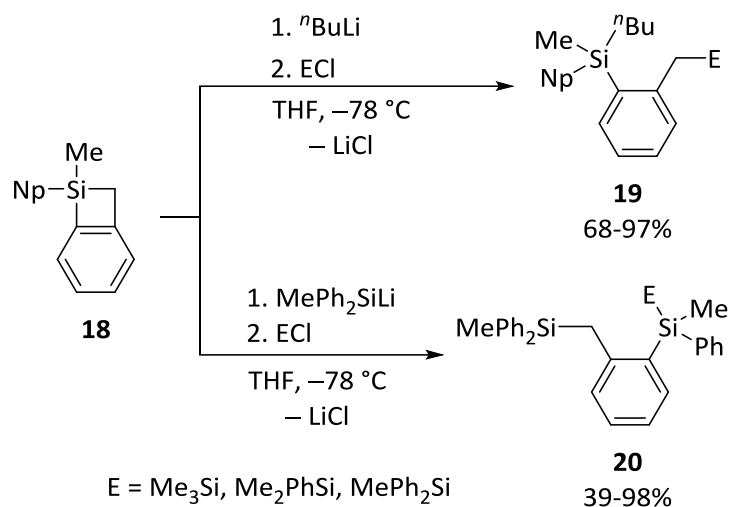
4.2.2. Beispiele für den Angriff von Carbanionen an Tetraorganosilanen



Schema 4.5 Nucleophile Substitution durch *tert*-Butyllithium unter Ringöffnung mit anschließender intramolekularer Deprotonierung.

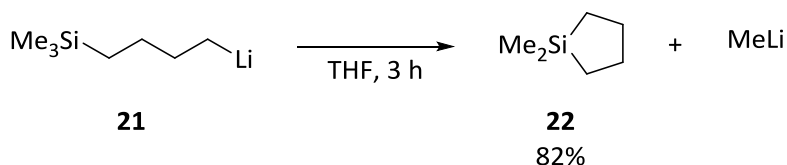
Bisher wurde nur vereinzelt über Substitutionsreaktionen von Alkylolithiumverbindungen mit Tetraorganosilanen berichtet. Diese Reaktivität zeigen beispielsweise Silacycloalkane. *Dietmar Seyferth* und Kollegen berichteten so bereits 1984 von der Ringöffnung in Hexamethylsiliran (**14**) durch *tert*-Butyl-, *n*-Butyl und Methylolithium mit Ausbeuten von 40-50% (vgl. Schema 4.5).^[102]

Im ersten Schritt kommt es dabei zum nucleophilen Angriff des Carbanions am Siliciumzentrum, wodurch der Ring geöffnet wird. Nach intramolekularer Deprotonierung entsteht das thermodynamisch günstigere α -metallierte Silan **16**, das im letzten Schritt mit dem Elektrophil reagiert. Wird die Reaktion anstatt in *n*-Pentan in Tetrahydrofuran durchgeführt, sinkt die Ausbeute auf unter 20%. Dies erklären die Autoren durch anionische Polymerisation des Silans, entsprechendes Material wurde auch erhalten.^[102]



Schema 4.6 Selektive Ringöffnung in Abhängigkeit des verwendeten Anions.

Derartige lebende, anionische Polymerisation wird bei Silacyclobutanen gezielt durchgeführt.^[103] Das Silan **18** kann dabei in enantiomerenreiner Form verwendet werden. Allerdings zeigte sich, dass die Stereoinformation während der Polymerisation teilweise verloren geht, was auf eine Konkurrenz zwischen $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ - und $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus zurückgeführt wird.^[104] Abhängig vom eingesetzten Initiator kann der nucleophile Angriff über das Kohlenstoff- oder Siliciumzentrum erfolgen. Carbanionen greifen dabei am Siliciumzentrum unter Abspaltung einer benzyllischen Position an, Silylanionen bevorzugen dagegen das Kohlenstoffzentrum. Aufgrund dieser Kreuzbeziehung wird somit die gleiche Verknüpfung des Polymers erreicht (vgl. Schema 4.6).^[105]

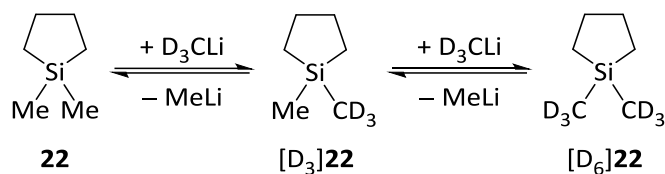


Schema 4.7 Intramolekularer Ringschluss unter Eliminierung von Methylolithium.

Bei der Untersuchung von 4-Lithiobutylsilanen fanden mehrere Gruppen eine Cyclisierungsreaktion zu Silacyclopentanen unter Abspaltung von Organolithiumverbindungen (vgl. Schema 4.2).^{xiv}

^{xiv} Für 1,1-Diphenylsilacyclopentan wurde dies von *Dietmar Wittenberg* und *Henry Gilman* bereits 1958 untersucht.^[106] Die Gruppe um *Adalbert Maercker* fand diese Reaktivität später auch für 1,1-Dimethylsilacyclopentan.^[107] In einer nachfolgenden Arbeit widmete sich diese Gruppe der systematischen Untersuchung dieser Reaktivität.^[108]

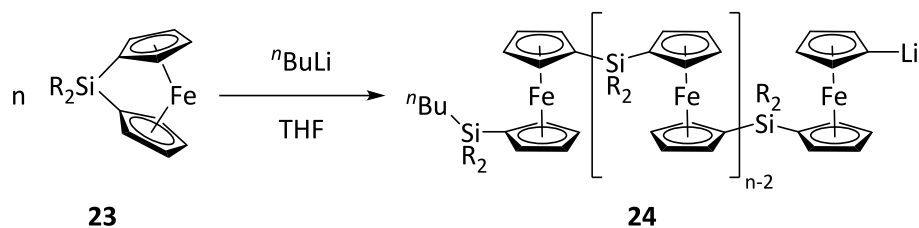
Hierbei handelt es sich um einen intramolekularen Effekt, da eine entsprechende bimolekulare Substitution nicht stattfindet.^[109] Diese intramolekulare Cyclisierung läuft in Tetrahydrofuran binnen drei Stunden mit einer Ausbeute von 82% ab. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Diethylether senkt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich. Binnen elf Tagen wurden nur 21% des Silacyclobutans **22** gebildet. Gleichzeitig stieg der Anteil der in Konkurrenz stattfindenden intramolekularen 1,6-Protonenverschiebung um den Faktor zehn. Die Autoren leiten daraus ab, dass die Cyclisierung im Gegensatz zur Protonenverschiebung über stark polare Übergangszustände bzw. Intermediate verläuft. Außerdem konnte gezeigt werden, dass auf analogem Weg auch 1,1-Dimethylsilacyclohexan erhalten werden kann. Dessen Bildung verläuft aber im Vergleich zum Silacyclopentan langsamer.^[107]



Schema 4.8 Methylaustausch in **22** binnen 11 Tagen.

Aufbauend auf dieser Erfahrung untersuchten *Adalbert Maerker* und *Reinhard Stötzl* gezielt Substitutionsreaktionen an Silacyclopentanen.^[108] Durch Isotopenmarkierungsexperimente konnte gezeigt werden, dass die Substituenten in Silacyclopentanen gegenüber Alkylolithiumverbindungen labil sind (vgl. Schema 4.8). Entsprechende Experimente mit 1,1-Diphenylsilacyclopentan bestätigten dies. Der postulierte α -Komplex als Intermediat konnte aber für beide Substrate nicht nachgewiesen werden. Die Reaktivität des Phenyl-substituierten Silacyclopentans erwies sich als deutlich größer. Dies wird auf eine bessere Stabilisierung der negativen Ladung durch den mesomeren Effekt der Phenylgruppen zurückgeführt. Auch der Austausch mit anderen Lithiumalkylen wie beispielsweise *n*-Butyllithium gelang, wobei stets Mehrfachsubstitution beobachtet wurde.^[108]

Im Gegensatz zu den Silacyclopropanen und –butanen zeigte sich bei den Silacyclopentanen durch Einwirkung von Carbanionen keine Tendenz zur Ringöffnung. Dies lässt sich durch die deutlich geringere Ringspannung erklären. Somit kommt der Chelateffekt zum Tragen und andere Substituenten werden abgespalten.



Schema 4.9 Ring-öffnende Polymerisation durch nucleophile Substitution am Silicium.

Der Abbau von Ringspannung durch nucleophilen Angriff eines Carbanions findet sich auch bei verbrückten Ferrocenen. Ähnlich zur Ringöffnung bei Silacyclobutanen wird auch in diesem Fall durch den Angriff von *n*-Butyllithium eine anionische Oligomerisierung in Gang gesetzt. In Ihrem weiteren Verlauf greift ein metallierter Cyclopentadienylrest des Ferrocens am Siliciumzentrum an.^[110]

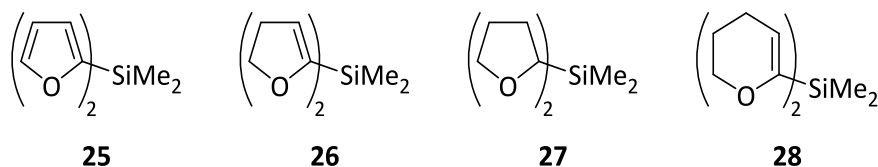


Abbildung 4.4 Substrate für die Reaktion mit LiAlH_4 .^[106,111]

Darüber hinaus wurde die Reaktivität einiger Furanyl- und Pyran-2-ylgruppen (Abbildung 4.4) gegenüber Lithiumaluminiumhydrid als Nucleophil untersucht. Die besten Ergebnisse wurden für den Dihydrofurylsubstituenten in Silan **26** erhalten, wobei die Selektivität vom Lösungsmittel abhängt. In Diethylether kann selektiv eine Gruppe substituiert werden, wobei in Tetrahydrofuran beide Gruppen ausgetauscht werden. Beide Reaktionen laufen bei Raumtemperatur binnen sechs Stunden quantitativ ab. Ähnliche Reaktivität wurde zwar auch für die restlichen Silane erhalten, jedoch waren meist höhere Reaktionszeiten und -temperaturen nötig.^[106,111]

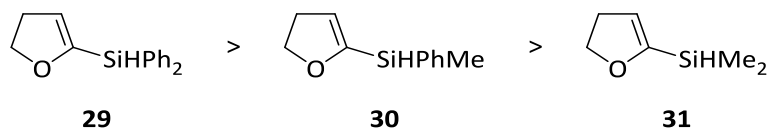


Abbildung 4.5 Reaktivität gegenüber LiAlH_4 in Abhängigkeit der Zahl aromatischer Substituenten.^[111]

Im Rahmen dieser Studien konnte gezeigt werden, dass Substituenten, die über ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden sind, leichter ausgetauscht werden können als

solche mit sp^3 -Hybridisierung.^[106] Im Einklang mit den Ergebnissen von *Maercker* erwiesen sich auch in diesem Fall Phenyl-substituierte Silane als reaktiver (Abbildung 4.5).^[111]

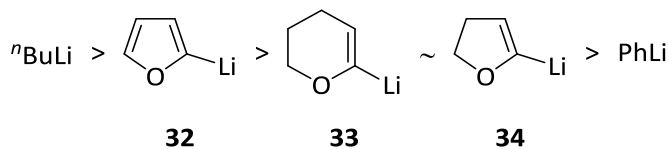
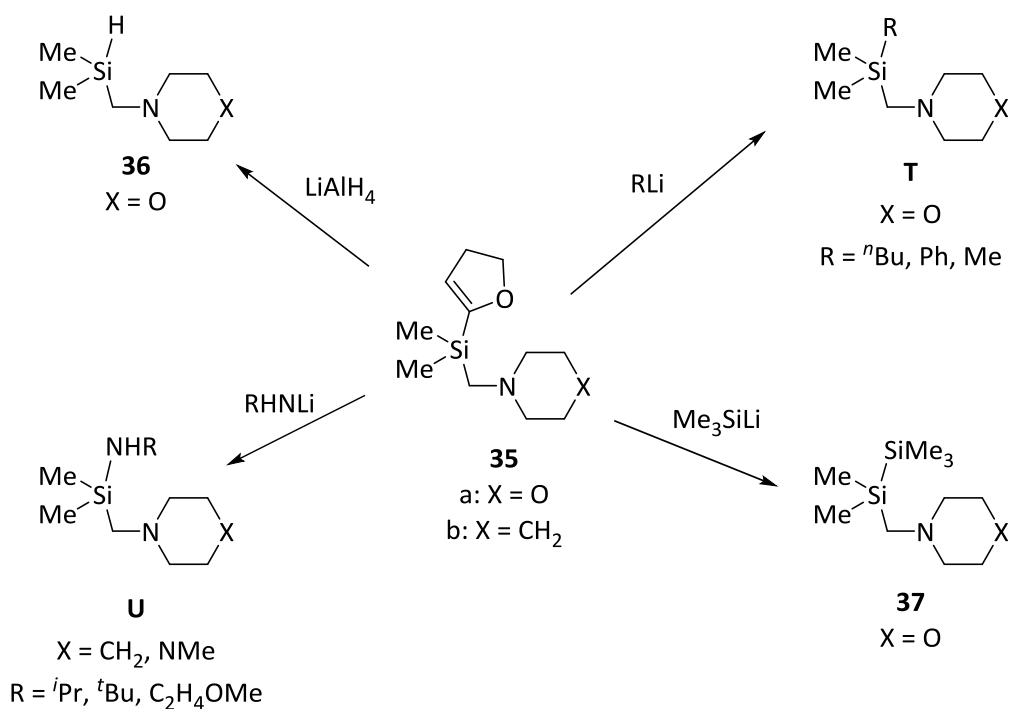


Abbildung 4.6 Reaktivität der getesteten Lithiumorganyle im Vergleich.^[112]

Die für Lithiumaluminiumhydrid erhaltenen Ergebnisse ließen sich später auch auf Alkylolithiumverbindungen übertragen. Dabei zeigte sich die in Abbildung 4.6 dargestellte Reaktivität der eingesetzten Nucleophile. Im Gegensatz zur Reaktivität gegenüber Lithiumaluminiumhydrid fällt dabei auf, dass bei Umsetzung von **28** (86%) mit *n*-Butyllithium eine höhere Ausbeute erhalten wird als bei der entsprechenden Reaktion mit **26** (53%).^[112]



Schema 4.10 Reaktionswege für die Abspaltung der Dihydrofurylgruppe aus dem Aminomethylsilan **35**.

In der Siliciumchemie werden häufig Aminomethylsubstituenten zur Beeinflussung der Reaktivität verwendet. Beispielsweise können Lithiumalkyle durch derartige intramolekulare Lewis-Basen

vorkoordiniert und somit Reaktivitäten beeinflusst werden.^{xv} Diesen Ansatz kombinierte die Gruppe von *Tak-Hang Chan* mit der Variabilität der Dihydrofurylgruppe.^[113] Das Silan **35a** konnte nicht nur in das entsprechende Hydridosilan **36** und die Organosilane **T** überführt werden. Es gelangen auch die Substitutionsreaktionen mit einem Silylanion. In der eigenen Gruppe konnte gezeigt werden, dass sich die Dihydrofurylgruppe auch durch Lithiumamide substituieren lässt (vgl. Schema 4.10).^[114]

4.3. Ausarbeitung einer nucleophilen Substitution an Tetraorganosilanen

Während es in der Chemie des Kohlenstoffatoms einfach möglich ist, Substituenten unter Erhalt der Stereoinformation auszutauschen, stellt dies in der Siliciumchemie trotz langwieriger Forschung noch immer ein Problem dar. Am Kohlenstoffatom sind die Mechanismen gut untersucht, manche Intermediate sogar isoliert und Übergangszustände verstanden. Somit sind diese Reaktionen für die moderne organische Chemie sehr wertvolle Werkzeuge in der Synthese chiraler Verbindungen.

In der Siliciumchemie kommt derartigen Substitutionsreaktionen unter Erhalt der stereochemischen Information eine noch größere Rolle zu. Im Gegensatz zur organischen Chemie entfallen hier nämlich sämtliche Methoden, die auf prochiralen Doppelbindungssystemen beruhen. Wie in Kapitel 4.2.1 dargestellt, ist bisher noch kein vollständiges Bild der Stereochemie in Substitutionsreaktionen verfügbar. Klar erscheint indes, dass dem Angriff des Nucleophils sowie der Stabilität der pentavalenten Intermediate eine entscheidende Rolle zukommt.

Für stereospezifische Reaktionen empfehlen sich daher möglichst klar definierte Aggregate, aus denen der nucleophile Angriff erfolgt und die zu möglichst instabilen Intermediaten führen. Zur Kontrolle der Art des Angriffs eignen sich Donorgruppen in einem Substituenten des Silans. Aufgrund des CIP-Effekts können diese Alkylolithiumverbindungen vorkoordinieren und damit das Carbanion in räumliche Nähe zum Siliciumzentrum bringen. Nachdem die pentavalenten Intermediate in der Regel negativ geladen sind, wurden bisher bevorzugt elektronegative

^{xv} Es handelt sich dabei um den sogenannten *Complex Induced Proximity Effect* (CIPE). Auf eine genauere Beschreibung soll an dieser Stelle verzichtet werden. Eine sehr gute Beschreibung findet sich beispielsweise in der Dissertation von *Viktoria H. Gessner* aus dem eigenen Arbeitskreis.^[14]

Substituenten gewählt. Dies führt aber zu relativ stabilen Intermediaten und birgt somit die Gefahr des Verlusts von Stereoinformation. Aufgrund ihrer thermischen Instabilität gelang es erst in den letzten Jahren, entsprechende Pentaorganosilicate unter Ausnutzung des Chelateffekts zu isolieren.^{xvi} Derartige Verbindungen sollten sich also als Intermediate in einer hoch stereospezifischen Substitutionsreaktion bestens eignen. Allerdings werden diese durch nucleophilen Angriff eines Carbanions an ein Tetraorganosilan erhalten, was die Gefahr der Konkurrenz von Deprotonierungsreaktionen mit sich bringt.

Derartige σ -Komplexe wurden in den bisher beobachteten (vgl. Kapitel 4.1.3) Substitutionsreaktionen an Tetraorganosilanen als Intermediate postuliert. Als Konkurrenz zu den Substitutionsreaktionen unter Ringschluß wurden intramolekulare Protonentransfers beobachtet. Die bisher einzige Gruppe, die sich durch Carbanionen nucleophil in Tetraorganosilanen ersetzen lässt, wurde von *Chan* vorgestellt. Diese Dihydrofurangruppe ist jedoch über ein sp^2 -konfiguriertes Kohlenstoffatom an das Silan gebunden und somit säurelabil. Durch Bindung über ein sp^3 -Kohlenstoffatom kann dies vermieden werden.

Diese Überlegungen und Beobachtungen führen direkt zu der Frage, welche Abgangsgruppen sich eigenen könnten. Zweifelsfrei müssen diese die negative Ladung besser stabilisieren als das Nucleophil. Die Stabilität der Anionen von Kohlenwasserstoffen korreliert mit den zugehörigen pK_A -Werten, so dass auf diesem Weg passende Gruppen ausgewählt werden können. Die negative Ladung kann durch verschiedene Effekte stabilisiert werden, beispielsweise durch Konjugation oder negative Hyperkonjugation. Diese Kriterien wurden herangezogen und die in Abbildung 4.7 dargestellten Gruppen als mögliche Abgangsgruppen identifiziert.

Sowohl die Allyl- als auch die Benzyl-Gruppe stabilisieren die negative Ladung durch Mesomerie. Die pK_A -Werte ihrer korrespondierenden Säure liegen unter denen für typische Alkylolithiumverbindungen.^{xvii} Auf der anderen Seite können die Gruppen **40** und **41** die negative Ladung durch negative Hyperkonjugation stabilisieren.

^{xvi} Derartige Pentaorganosilicate neigen zur Abspaltung eines Organylrestes,^[115,116] daher gestaltete sich die Isolierung dieser Verbindungen schwierig.^[117] Den bei Raumtemperaturen stabilen Verbindungen ist ein bidentater aromatischer Substituent gemein.^[118–120] Theoretische Studien konnten zeigen, dass derartige Substituenten bezüglich sterischen Gesichtspunkten und elektronischer Stabilisation gut geeignet sind.^[121]

^{xvii} Die pK_A -Werte CH-acider Verbindungen können nicht direkt gemessen werden und müssen daher abgeschätzt werden. Ausgehend von den Bindungsdissoziationsenergien wurde für Toluol bei 25 °C in einer Lösung von Tetrahydrofuran und Hexamethylphosphorsäuretriamid ein pK_A -Wert von 44.4–45.2 und für

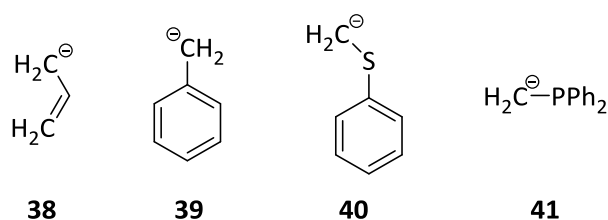


Abbildung 4.7 Einfache organische Gruppen, die eine negative Ladung besser stabilisieren als aliphatische Carbanionen.

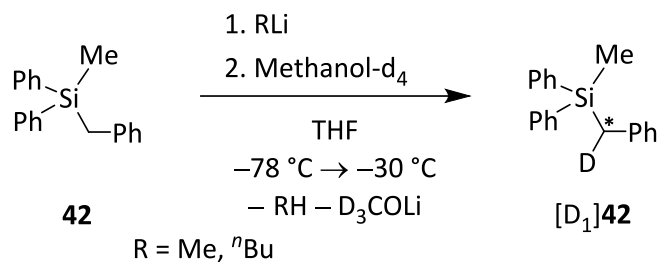
Erst vor kurzem berichtete *Donal O'Shea* von einer nucleophilen Substitution an Benzylsilanen mit *tert*-Butanolat als Nukleophil.^[124] Dieses vielversprechende Ergebnis führte zur Auswahl von Benzylsilanen als Substrat für die Substitutionsreaktion der Benzylgruppe durch Carbanionen. Darüber hinaus beschrieb *Klaus Lehmen* aus dem eigenen Arbeitskreis vor gut zehn Jahren die Enantiomerenspaltung von Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan, so dass auch ein enantiomerenreines Substrat zur Verfügung steht.^[125]

4.3.1. Versuche zur Substitution an Benzylmethylphenylsilanen

Einfache Benzylsilane können leicht durch Grignard-Reaktionen erhalten werden. Benzylmethyl-diphenylsilan (**42**) wurde auf diese Weise mit einer Ausbeute von 75% aus Chlormethyldiphenylsilan dargestellt. Durch die relativ schwere Silyleinheit eignet sich dieses Silan gut für Experimente zur Substitution, da selbst Fragmente im Vakuum nicht flüchtig sind.

In einem ersten Versuch wurde daher **42** mit Methyllithium und *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei niedrigen Temperaturen umgesetzt. Wie aus Kapitel 5.3 bekannt, kommt es mit (*R,R*)-TMCD in *n*-Pentan bei 0 °C nahezu vollständig zur Deprotonierung an der benzyllischen Position. Durch den Wechsel zu einem polaren Solvens können polare Intermediate der Substitutionsreaktionen besser stabilisiert werden. Außerdem verhindert die Reaktionsführung bei tiefer Temperatur möglicherweise die Deprotonierungsreaktion.

Propen von 47.1-48.0 bestimmt.^[122] In Dimethylsulfoxid (DMSO) können pK_A -Werte bis zu einem Wert von 35 gemessen werden. Daher werden häufig abgeschätzte Werte in DMSO angegeben. Für Toluol beträgt dieser 43 und für Propen 44.^[123] Alkanen wird in der Regel ein pK_A -Wert größer 50 zugeschrieben. In DMSO wurde für Methan ein Wert von 56 ermittelt.^[123]



Schema 4.11 Umsetzung von Benzylmethyldiphenylsilan (**42**) mit Methyl- und *n*-Butyllithium.

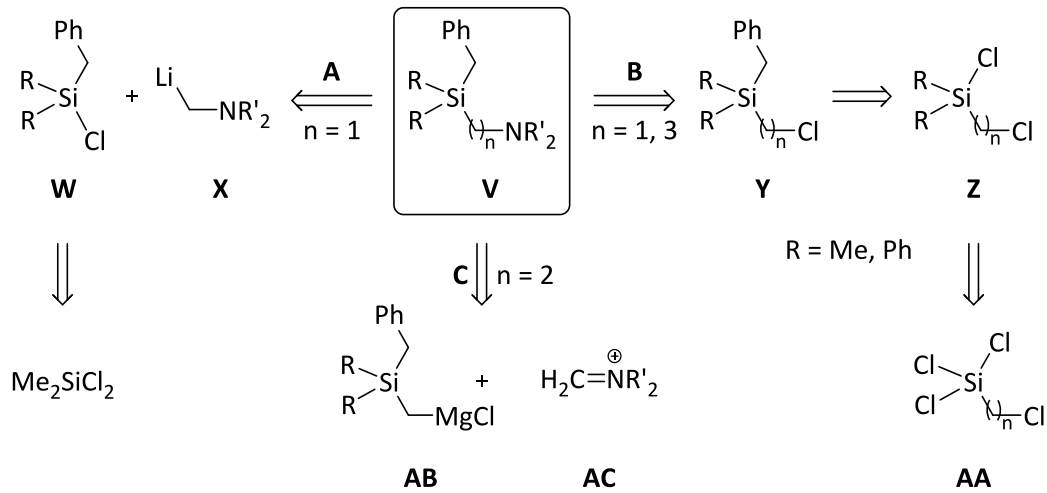
Bei der Verwendung von *n*-Butyllithium wurden neben dem Deprotonierungsprodukt [D₁]**42** Methyldiphenylsilanol und Spuren von 1,2-Diphenylethan erhalten. Mit Methylolithium konnte bei den gewählten Reaktionsbedingungen keine Deprotonierung festgestellt werden, jedoch wurden die Nebenprodukte ebenfalls, wenn auch in deutlich verminderter Menge, gefunden. Nachdem in diesen Fällen keine Substitutionsreaktion beobachtet werden konnte, wurde das Modellsystem zur Ausnutzung des CIP-Effektes um eine intramolekulare Lewis-Base erweitert.

4.3.2. Substitutionen an Benzylsilanen mit intramolekularer Lewis-Base

4.3.2.1. Synthese der Edukte

Zur Koordination von Lithiumalkylen eignen sich sowohl stickstoff- als auch sauerstoffhaltige Lewis-Basen. In der Siliciumchemie sind (Aminoalkyl)silane weit verbreitet und verschiedene Synthesewege etabliert. Daher ist eine große Variabilität in den verwendeten Substituenten gegeben.

Zur Darstellung von (Aminomethyl)silanen eignen sich die in Abbildung 4.8 gezeigten Synthesewege **A** und **B**. Im Fall **A** muss sich das verwendete Amin allerdings in α -Position zum Stickstoffatom metallieren lassen. Typische Beispiele für diese Reaktivität sind tertiäre, mehrzählige Amine wie TMEDA^[70,126] oder PMDTA^[127,128]. Das nötige Benzylsilan lässt sich durch Grignard-Reaktionen aus den entsprechenden Dichlorsilanen darstellen. Neben (Aminomethyl)silanen lassen sich auch (Aminopropyl)silane durch Umsetzung der entsprechenden (Chloralkyl)silane mit einem sekundären Amin unter Zuhilfenahme einer Base herstellen (Weg **B**), was die Bandbreite der einsetzbaren Amine deutlich erhöht. Durch Verwendung von (Chlorpropyl)silanen lässt sich auch der Abstand zwischen Siliciumatom und Donor-Funktionalität erhöhen. Allerdings sind durch beide Methoden (Aminoethyl)silane nicht zugänglich.

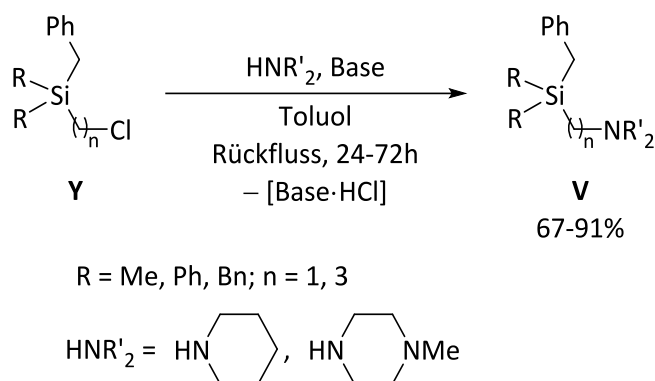
Abbildung 4.8 Retrosynthese für (Aminoalkyl)benzylsilane **V**.

Eine Möglichkeit zur Synthese dieser besteht in der Umsetzung von (Chlormethyl)silanen zu den entsprechenden Grignard-Verbindungen und deren Addition an Imminiums Salze (Weg **C**). Die in allen Synthesewegen benötigten Silanbausteine lassen sich durch Grignard-Reaktionen aus kommerziell erhältlichen Dichlorsilanen und (Chloralkyl)silanen (**Z** bzw. **AA**) synthetisieren. Die zur Darstellung der Edukte durchgeführten Grignard-Reaktionen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1 Durchgeführte Grignard-Reaktionen zur Synthese der Edukte.

Edukt	Grignard	Produkt	Ausbeute	Literatur
Me_2SiCl_2	BnMgCl	43	65%	[129]
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})$	$2x \text{ PhMgBr}$	44 + 45	68%	[130,131]
$\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})$	BnMgCl	46	99%	[132–134]
$\text{ClPh}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})$	BnMgCl	47	86%	
$\text{ClMe}_2\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]$	BnMgCl	48	89%	
$\text{Cl}_2\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})$	$2x \text{ BnMgCl}$	49	72%	

Die so erhaltenen (Chlormethyl)- und (Chlorpropyl)silane wurden entsprechend typischer Literaturvorschriften aus dem eigenen Arbeitskreis mit Ausbeuten von 68-91% aminiert (Schema 4.12, Tabelle 4.2).^[135,136]

Schema 4.12 Aminierungsreaktionen von (Chloralkyl)silanen **Y** mit sekundären Aminen.Tabelle 4.2 Aminierungsreaktionen von (Halomethyl)silanen **Y**.

Edukt	R ₃ Si	X	n	HNR' ₂	Base	Produkt	Ausbeute
46	BnMe ₂ Si	Cl	1	Piperidin	Piperidin	49	79% ^[135]
46	BnMe ₂ Si	Cl	1	Piperazin	Piperazin	50	67%
47	BnPh ₂ Si	Cl	1	Piperidin	Piperidin	51	79%
48	BnMe ₂ Si	Cl	3	Piperidin	Piperidin	52	33%
46	Me ₂ (PhSCH ₂)Si	Cl	1	Piperidin	Piperidin	53	91%

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde ein Ethertrennungsgang durchgeführt, bei dem alle aminhaltigen Verbindungen abgetrennt werden. Im Falle der Reaktion von **47** zu **51** bildete sich durch Zugabe von 2N Salzsäure ein weißer Feststoff, der weder in der organischen noch in der wässrigen Phase löslich war. Dieser Feststoff wurde abfiltriert und konnte als Hydrochlorid **54** des (Aminomethyl)silans **51** charakterisiert werden. Das Produkt dieser Reaktion lässt sich somit durch Säurezugabe einfach aus der Reaktionslösung fällen und bei Bedarf aus dem Hydrochlorid freisetzen.

Einkristalle von **54** konnten durch Umkristallisation aus *iso*-Propanol erhalten werden.^{xviii} Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des Hydrochlorids sowie einem Molekül Wasser. Innerhalb der asymmetrischen Einheit bestehen zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Die

^{xviii} Einkristallröntgenstrukturanalyse von **54**: Weiße Blöcke 0.20 x 0.20 x 0.10 mm³, C₃₅H₃₂ClNOSi, M_r = 426.06 g/mol, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (14), a = 13.7008(10) Å, b = 12.5893(5) Å, c = 14.7890(9) Å, β = 115.956(9)°, V = 2293.5(2) Å³, Z = 4, ρ = 1.234 g/cm³. 20157 Reflexe mit Θ im Bereich von 2.23–27.00° gemessen. 4970 unabhängige Reflexe (R_{int} = 0.0484). R₁ = 0.0432, wR₂ = 0.1113 (alle Daten). Das Wasserstoffatom der NH- und OH-Funktion (H26, H27a & H27b) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

Erste bindet das protonierte Amin an das Chlorid-Ion. Der N \cdots Cl-Abstand beträgt 3.0701(14) Å, der N–H \cdots Cl-Winkel 153.8(12)°. Die zweite Wasserstoffbrückenbindung besteht aus einem Kontakt des Chlorids zum kokristallisierten Wasser [O \cdots Cl-Abstand: 3.2119(18) Å, O–H \cdots Cl-Winkel 178(2)°]. Über das verbliebene Proton des Wassermoleküls besteht ein Kontakt zum Chloridion der durch Inversion erzeugten, benachbarten asymmetrischen Einheit [O \cdots Cl-Abstand: 3.2887(18) Å, O–H \cdots Cl-Winkel 174(2)°], so dass ein Vierring aus zwei Molekülen Wasser und zwei Chlorid-Ionen gebildet wird (vgl. Abbildung 4.9). Die Molekülparameter in der Silaneinheit bewegen sich dabei im üblichen Bereich.

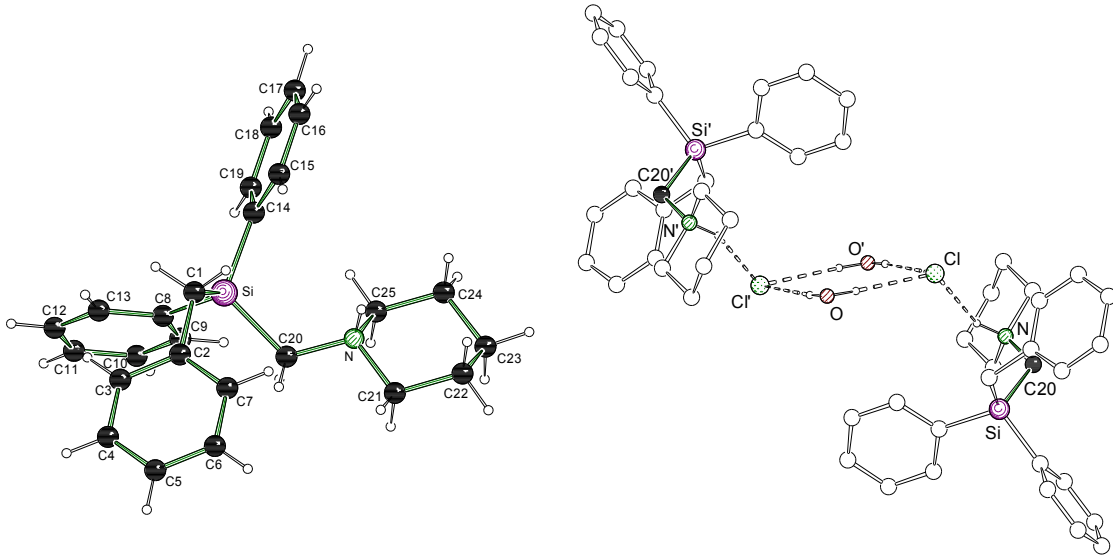
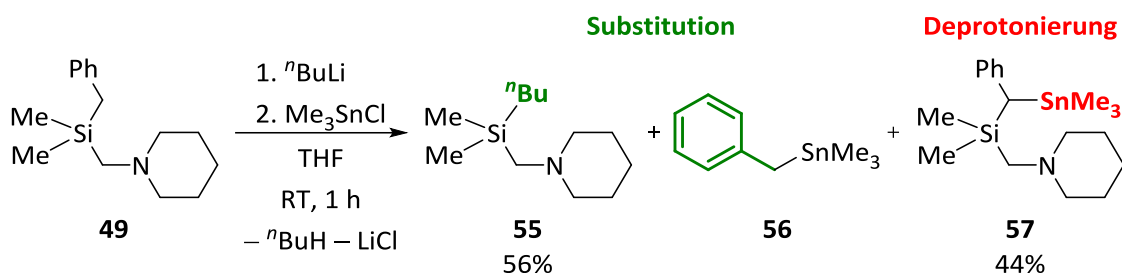


Abbildung 4.9 Molekülstruktur der Silaneinheit von **54** im Kristall (links) und Darstellung der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen (rechts; Symmetrieoperation: $-x, 1-y, 1-z$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **54**: Si–C(1) 1.8805(19), Si–C(8) 1.870(2), Si–C(14) 1.8793(19), Si–C(20) 1.913(2), N–C(20) 1.494(2), N–H(26) 0.88(2), C(1)–C(2) 1.513(3), C(1)–Si–C(8) 112.97(9), C(1)–Si–C(14) 107.68(8), C(1)–Si–C(20) 107.89(9), C(8)–Si–C(14) 109.75(9), C(8)–Si–C(20) 104.80(9), C(14)–Si–C(20) 113.85(9), Si–C(20)–N 119.10(13), Si–C(1)–C(2) 117.32(13).

4.3.2.2. Erste Versuche zur Substitution



Schema 4.13 Die Umsetzung des Benzylsilans **49** mit *n*-Butyllithium liefert sowohl die Substitutionsprodukte **55** und **56** (grün) als auch das Deprotonierungsprodukt **57** (rot).

Wie schon im Fall der Benzylsilane ohne koordinativen Seitenarm (vgl. Kapitel 4.3.1) wurde auch Benzyl dimethyl(piperidinomethyl)silan (**49**) bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach Abfangreaktion mit Chlortrimethylstannan konnten drei Verbindungen nachgewiesen werden. Neben dem Deprotonierungsprodukt **57** wurden *n*-Butyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**55**) und Benzyltrimethylstannan (**56**) als Produkte der nucleophilen Substitution gefunden. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte das Verhältnis von **55** zu **57** auf 56:44 bestimmt werden.

Tabelle 4.3 Verhältnis von Substitution (**55**) zu Deprotonierung (**57**) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Die Reaktionen wurden bei 0 °C binnen 1.5 h durchgeführt. (Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. *Die Integrale sind sehr gering und daher mit einem großen Fehler behaftet.)

Eintrag	Lösungsmittel	55:57	Umsatz
1	THF	71 : 29	89%
2	Et ₂ O	12* : 88	33%
3 ^{xix}	Toluol	< 1 : 99	48% ^{xx}
4	<i>n</i> -Pentan	10* : 90	60%

In weiteren Versuchen wurde die Umsetzung des Benzylsilans **49** mit *n*-Butyllithium bei 0 °C auch in weniger polaren Lösungsmitteln wiederholt. Dabei konnten in Diethylether, Toluol und *n*-Pentan die Substitutionsprodukte nur in Spuren Immebeobachtet werden (vgl. Tabelle 4.3).

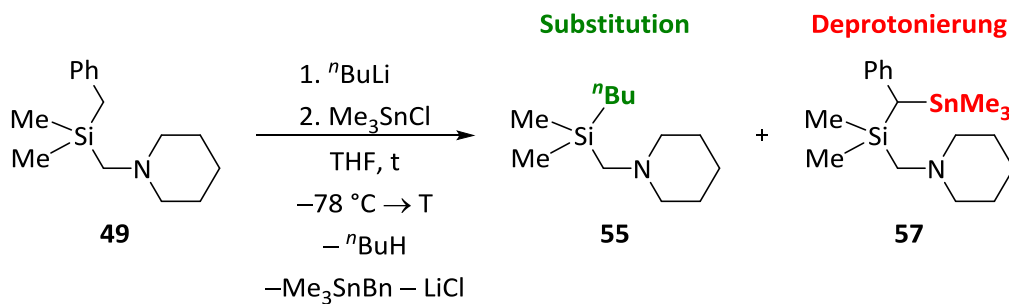
^{xix} Diese Werte wurden bei einer verdreifachten Reaktionszeit und einer um 25 K erhöhten Temperatur erhalten, da sonst kaum Umsatz zu beobachten war.

^{xx} Die Signale des Produkts der kinetische Deprotonierung **58** fallen mit denen von **49** und **57** zusammen. Der tatsächliche Umsatz liegt somit höher.

Dieser Befund deutet darauf hin, dass im Mechanismus der Substitutionsreaktion polare Spezies durchlaufen werden, die nur durch Tetrahydrofuran ausreichend stabilisiert werden können. Genau solche Spezies treten, wie in Kapitel 4.1.3 dargestellt, in Form von pentavalenten Organosilicaten im Mechanismus der Substitution auf. Im weiteren Verlauf sollen nun die optimalen Reaktionsbedingungen im Hinblick auf die Vermeidung der Deprotonierungsreaktion und möglichst hohem Umsatz ausgearbeitet werden. Da eine Variation des Lösungsmittels ausscheidet, bleiben lediglich die Faktoren Reaktionszeit und –temperatur, darüber hinaus soll auch die Bandbreite der gefundenen Reaktivität studiert werden.

4.3.2.3. Einfluss von Reaktionszeit und -temperatur

Nachdem am Beispiel des Benzylsilans **49** die nucleophile Substitution von Carbanionen an Benzylsilanen nachgewiesen werden konnte, muss die beobachtete Konkurrenz zur Deprotonierung unterdrückt werden. Dazu wurde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen zwischen $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Raumtemperatur durchgeführt (Schema 4.14, Tabelle 4.4).



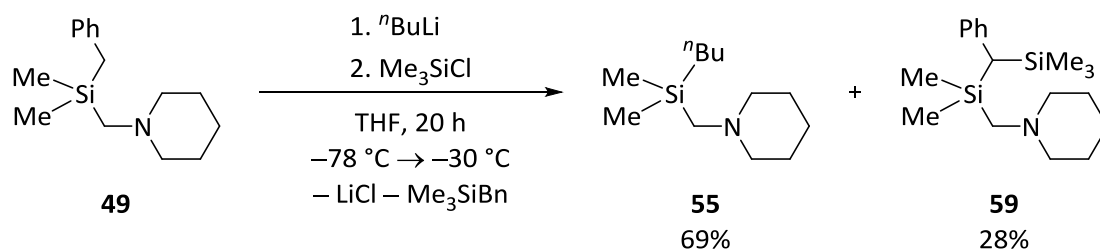
Schema 4.14 Studien zum Verhältnis von Substitution und Deprotonierung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

Bei Raumtemperatur halten sich beide Reaktionspfade mit einem Verhältnis von 56:44 (Substitution zu Deprotonierung) nahezu die Waage. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen verschiebt sich dieses Verhältnis auf die Seite der Substitutionsreaktion. Die Aktivierungsenergie der Substitutionsreaktion liegt somit unter der der Deprotonierungsreaktion.

Tabelle 4.4 Verhältnis von Substitution (**55**) zu Deprotonierung (**57**) in Abhängigkeit von Reaktionszeit und –temperatur mit Tetrahydrofuran als Solvens. (Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie.)

Eintrag	T [° C]	t [h]	55 : 57	Umsatz
1	RT	1	56:44	86%
2	RT	1.5	55:45	92%
3	0	1	66:34	85%
4	-30	1	76:24	18%
5	-30	6	79:21	79%
6	-30	16	76:24	89%
7	-30	24	76:24	95%
8	-30	72	76:24	95%
9	-60	24	77:23	32%

Der höchste Anteil an Substitution nahezu unter vollständigem Umsatz wird bei -30 °C und einer Reaktionszeit von mindestens 16 Stunden erhalten. Unter diesen Bedingungen konnte eine isolierte Ausbeute des *n*-Butylsilans **55** von 69% erreicht werden (vgl. Tabelle 4.4). Die Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan erleichtert dabei die Abtrennung des Deprotonierungsprodukts **59**.

Schema 4.15 Präparative Synthese des Substitutionsprodukts **55**.

Durch Umsetzung mit Hydrogenchlorid in wasserfreiem Diethylether und anschließender Umkristallisation aus Tetrahydrofuran konnten die Hydrochloride **60**^{xxi} bzw. **61**^{xxii} in einkristalliner Form erhalten werden (Abbildung 4.10). Beide Molekülstrukturen im Kristall enthalten ein Molekül in der asymmetrischen Einheit und zeichnen sich durch eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen Chlorid-Ion und quartärnisiertem Amin aus. Im Fall von **60** beträgt der N···Cl-Abstand 3.0750(13) Å und der N-H···Cl-Winkel 170.6(16)°. Die Struktur von **61** zeigt den gleichen Umstand mit einem N···Cl-Abstand von 3.0790(19) Å und einem N-H···Cl-Winkel von 169(2)°.

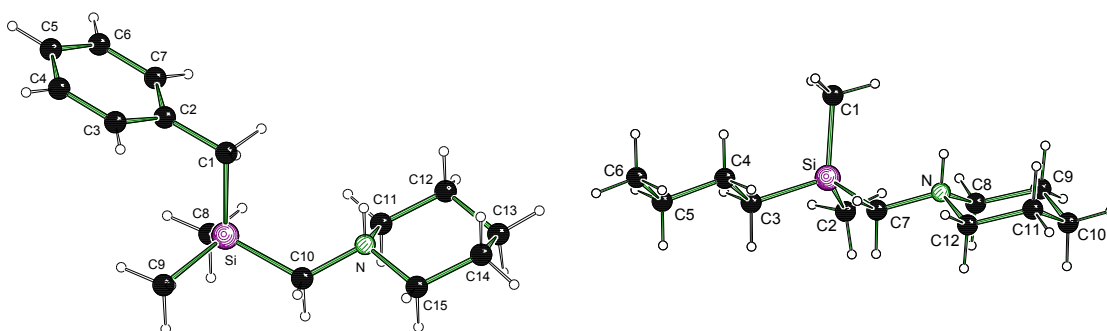
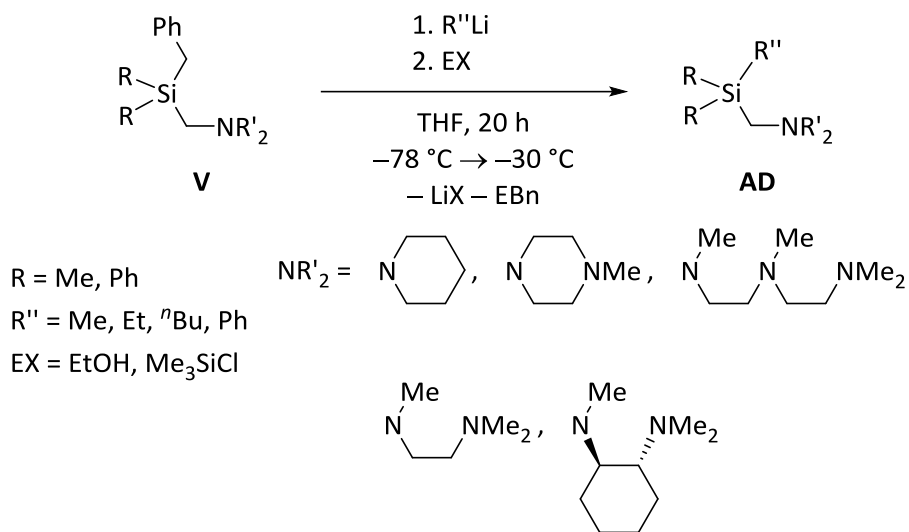


Abbildung 4.10 Gegenüberstellung der Molekülstrukturen der Hydrochloride von Benzylsilan **49** (**60**, links) und Substitutionsprodukt **55** (**61**, links) im Kristall. Die Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **60**: Si-C(1) 1.8771(17), Si-C(8) 1.8568(18), Si-C(9) 1.8578(19), Si-C(10) 1.8948(16), N-C(10) 1.500(2), N-H(16) 0.916(19), C(1)-C(2) 1.508(2), C(1)-Si-C(8) 110.55(8), C(1)-Si-C(9) 111.14(9), C(1)-Si-C(10) 109.99(7), C(8)-Si-C(9) 109.11(9), C(8)-Si-C(10) 112.79(8), C(9)-Si-C(10) 103.05(8), Si-C(1)-C(2) 113.45(12), Si-C(10)-N 120.95(10); und **61**: Si-C(1) 1.858(3), Si-C(2) 1.862(3), Si-C(3) 1.868(2), Si-C(7) 1.902(2), N-C(7) 1.496(3), N-H(13) 0.91(3), C(3)-C(4) 1.529(3), C(4)-C(5) 1.519(3), C(5)-C(6) 1.519(4), C(1)-Si-C(2) 111.00(14), C(1)-Si-C(3) 111.52(12), C(2)-Si-C(3) 107.61(12), C(1)-Si-C(7) 111.83(11), C(2)-Si-C(7) 110.97(11), C(3)-Si-C(7) 103.62(11), Si-C(7)-N 121.11(16).

^{xxi} Einkristallröntgenstrukturanalyse von **60**: Weiße Plättchen 0.20 x 0.20 x 0.50 mm³, C₁₅H₂₆ClNSi, M_r = 283.91 g/mol, triklin, Raumgruppe P1 (2), a = 7.0162(4) Å, b = 10.6029(6) Å, c = 12.2372(8) Å, α = 67.423(6)°, β = 74.773(5)°, γ = 85.123(5)°. V = 810.94(8) Å³, Z = 2, ρ = 1.163 g/cm³. 17947 Reflexe mit Θ im Bereich von 3.01–27.00° gemessen. 3525 unabhängige Reflexe (R_{int} = 0.0433). R₁ = 0.0354, wR₂ = 0.0882 (alle Daten). Das Wasserstoffatom der NH-Funktion (H16) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

^{xxii} Einkristallröntgenstrukturanalyse von **61**: Weiße Nadeln 0.50 x 0.05 x 0.03 mm³, C₁₂H₂₈ClNSi, M_r = 249.89 g/mol, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (14), a = 7.0110(6) Å, b = 9.3151(12) Å, c = 23.383(2) Å, β = 92.143(8)°, V = 1526.1(3) Å³, Z = 4, ρ = 1.088 g/cm³. 11161 Reflexe mit Θ im Bereich von 2.35–26.99° gemessen. 3303 unabhängige Reflexe (R_{int} = 0.0535). R₁ = 0.0505, wR₂ = 0.1333 (alle Daten). Das Wasserstoffatom der NH-Funktion (H13) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

4.3.2.4. Bandbreite der Substrate und Nucleophile



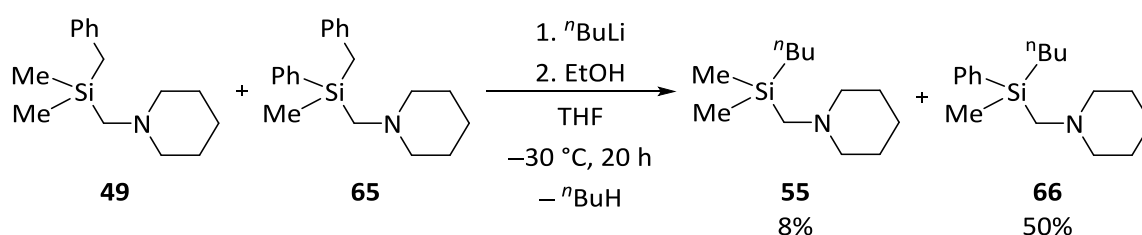
Schema 4.16 Durchgeführte Reaktionen zur nucleophilen Substitution.

Nachdem gezeigt werden konnte, wie nucleophile Substitutionen an Benzylsilanen durchgeführt werden können, sollte nun die Bandbreite dieser Reaktivität studiert werden. Dazu wurden neben den Substituenten am Siliciumzentrum auch der Aminrest sowie das Nucleophil variiert. Bereits in Kapitel 4.3.2.1 wurde die Synthese derartiger Silane aufgezeigt.

Tabelle 4.5 Nucleophile Substitutionsreaktionen an (Aminomethyl)benzylsilanen (**V**).

Eintrag	Edukt	R ₂ Si	NR' ₂	R''Li	EX	Produkt	Ausbeute
1	49	Me ₂ Si	NC ₅ H ₁₀	MeLi	HOEt	62	52%
2	49	Me ₂ Si	NC ₅ H ₁₀	EtLi	HOEt	63	67%
3	49	Me ₂ Si	NC ₅ H ₁₀	ⁿ BuLi	Me ₃ SiCl	55	69%
4	49	Me ₂ Si	NC ₅ H ₁₀	PhLi	Me ₂ PhSiCl	64	50%
5	<i>rac</i> - 65	MePhSi	NC ₅ H ₁₀	MeLi	HOEt	64	51%
6	<i>rac</i> - 65	MePhSi	NC ₅ H ₁₀	ⁿ BuLi	Me ₃ SiCl	<i>rac</i> - 66	66%
7	51	Ph ₂ Si	NC ₅ H ₁₀	ⁿ BuLi	Me ₃ SiCl	67	25%
8	50	Me ₂ Si	NC ₄ H ₈ NMe	MeLi	HOEt	68	42%
10	50	Me ₂ Si	NC ₄ H ₈ NMe	ⁿ BuLi	Me ₃ SiCl	69	47%
11	70	Me ₂ Si	N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ NMe ₂	MeLi	HOEt	71	17%
12	(<i>R,R</i>)- 72	Me ₂ Si	N(CH ₃)C ₆ H ₁₀ NMe ₂	MeLi	HOEt	(<i>R,R</i>)- 73	53%
13	74	Me ₂ Si	N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ N(CH ₃)C ₂ H ₄ NMe ₂	MeLi	HOEt	75	67%

Durch einen Austausch der Methylsubstituenten durch Phenylreste wurde nicht nur der sterische Anspruch am Siliciumzentrum erhöht, sondern auch die elektronische Situation variiert. Die geringe Ausbeute der Substitution am Diphenylsilan **51** (vgl. Tabelle 4.5, Eintrag 7), deutet auf eine sterische Hinderung der Substitution durch die zweite Phenylgruppe hin. Allerdings tragen aromatischen Substituenten zu einer Stabilisierung negativer Ladung bei und lassen einen kinetischen Effekt vermuten, wie er schon beobachtet wurde (vgl. Kapitel 4.2.2).^[108,111] Zur Bestätigung dieses Sachverhalts wurde ein Konkurrenz-Experiment mit **49** und **65** durchgeführt (Schema 4.17). Dabei zeigte sich eine ungefähr sechsfache Bevorzugung der Substitution am phenylsubstituierten Silan **65**.



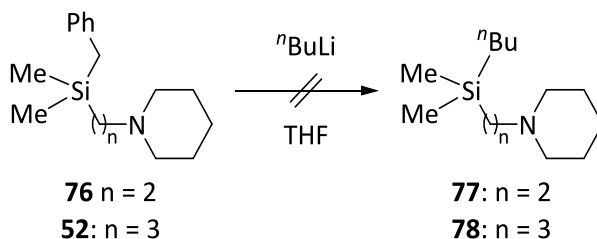
Schema 4.17 Konkurrenz-Experiment zum kinetischen Einfluss aromatischer Substituenten (Umsatz bestimmt per ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie^{xxiii}).

Organolithiumverbindungen sind für ihre verschiedenen Aggregationsmodi bekannt. Amine sind zur Einstellung bestimmter Aggregatgrößen gut geeignet, beispielsweise konnten durch die Verwendung zweizähliger Amine *tert*-Butyllithiummonomere erhalten werden.^[59] Derartige Aggregate können einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität nehmen. So lässt sich beispielsweise Benzol mit Butyllithium nur schlecht deprotonieren, obwohl die Reaktion thermodynamisch begünstigt ist. Erst durch Zugabe von Lewis-Basen wie Diaminen und der damit einhergehenden Deaggregation der Alkylolithiumverbindung gelingt die Reaktion.^[14,67] Wie in Kapitel 4.3.1 gezeigt wurde, gelingt die Substitution nicht für einfache Benzylsilane ohne einen

^{xxiii} Wird bei der Aufnahme von ^{29}Si -NMR-Spektren die INEPT-Sequenz verwendet, entsprechen die Integrale der Signale nicht mehr dem tatsächlichen Mengenverhältnis, da ein Polarisationstransfer vom Wasserstoff- zum Siliciumkern stattfindet. Unter anderem spielt dabei die Größe der Si-H-Kopplungskonstante eine Rolle. Für die Bestimmung von Diastereomenverhältnissen konnte gezeigt werden, dass diese Effekte klein sind und die Ergebnisse der Integration mit denen im ^1H -NMR-Spektrum übereinstimmen.^[137] Über den entsprechenden Vergleich konnte dieser Zusammenhang für **65** und **66** bestätigt und somit auch das Verhältnis von **49** zu **55** bestimmt werden.

koordinierenden Seitenarm. Der Einfluss dieses Seitenarms sollte an weiteren (Aminomethyl)-benzylsilanen (**V**) untersucht werden. Dabei unterscheiden sich diese durch die Anzahl und Art der Lewis-basischen Zentren sowie deren Flexibilität zueinander. Wie sich herausstellte, gelingt die Substitution an allen derartigen Silanen (vgl. Tabelle 4.5, Eintrag 8-12). Dies lässt darauf schließen, dass die konkrete Art der gebildeten Aggregate eine untergeordnete Rolle spielt. Damit kann allerdings nicht erklärt werden, woran die Substitution in Benzylsilanen ohne koordinativen Seitenarm scheitert.

Zum Verständnis des Scheiterns der Substitution an Benzylsilanen ohne koordinierenden Seitenarm, wurde der Abstand zwischen dem Lewis-basischen und dem Siliciumzentrum vergrößert. Der CIP-Effekt bleibt dadurch erhalten, aber die Struktur des Übergangszustands wird verändert. Sowohl das (Aminoethyl)silan **76** als auch das (Aminopropyl)silan **52** wurden entsprechend dem bisherigen Verfahren mit Alkylolithiumverbindungen umgesetzt. In beiden Fällen konnte allerdings kein Substitutionsprodukt nachgewiesen werden. Für das Gelingen der nucleophilen Substitution durch Alkylolithiumverbindungen ist also nicht nur ein Lewis-basischer Seitenarm nötig, dieser Donor muss sich vielmehr zwingend in β -Position zum Siliciumzentrum befinden.



Schema 4.18 Versuch der Substitution an den Aminoethyl- und Aminopropylsilanen **52** bzw. **76**.

Abschließend wurden weitere kommerziell erhältliche Organolithiumverbindungen als Nucleophile getestet (vgl. Tabelle 4.5). Wie sich zeigte, eigneten sich nur primäre Carbanionen zur Substitution. Die sekundären Reagentien *iso*-Propyl- und *sec*-Butyllithium lieferten wie das tertiäre *tert*-Butyllithium nur das Deprotonierungsprodukt. Allerdings lieferten die sekundären Alkylolithiumverbindungen in geringen Ausbeuten Stilben. Dessen Bildungsmechanismus konnte aber nicht nachvollzogen werden. Davon abweichend konnte Phenyllithium erfolgreich zur Substitution eingesetzt werden. Dieser Befund entspricht dem steigenden sterischen Anspruch der Lithiumorganyle.

Diese Substitutionsreaktion toleriert also sowohl Methyl- als auch Phenylgruppen am Siliciumzentrum. Eine Erweiterung des Aminhenkels um weitere Lewis-basische Zentren ist problemlos möglich, ebenso wie die Verwendung anderer primärer Alkylolithiumverbindungen oder Phenyllithium.

4.3.2.5. Variation des Nucleofugs

Nachdem die Substitution an Benzylsilanen gelang und Anforderungen an taugliche Substrate sowie geeignete Reaktionsbedingungen ausgearbeitet wurden, sollte nun versucht werden, das Nucleofug zu verändern. In den einleitenden Worten von Kapitel 4.3 wurden bereits Überlegungen angestellt, welche Eigenschaften erfolgversprechende Nucleofuge auszeichnen und derartige Gruppen identifiziert (Abbildung 4.7). Dementsprechend wurde das im Arbeitskreis etablierte Allylsilan **79**^[71,138] und das (Phenylthiomethyl)silan **53** verwendet.

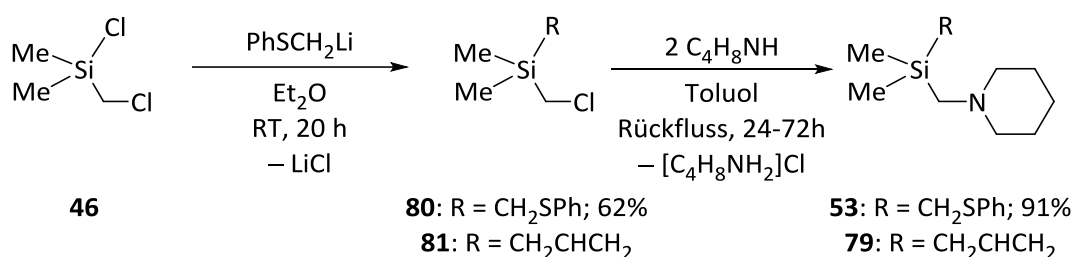


Abbildung 4.11 Synthese von **53** und **79**.

Allylgruppen sind ähnlich wie Benzylgruppen in der Lage, Anionen durch mesomere Effekte zu stabilisieren, wobei das Allylsystem kleiner ist und somit die Stabilisierung geringer ausfällt. Das Phenylthiomethylanion stabilisiert die negative Ladung im Gegensatz dazu durch negative Hyperkonjugation. Beide Silane werden analog zum entsprechenden Benzylsilan **49** durch Aminierung des jeweiligen (Chlormethyl)silans dargestellt. Methylphenylsulfan muss dazu allerdings erst eingeführt werden (Abbildung 4.11).

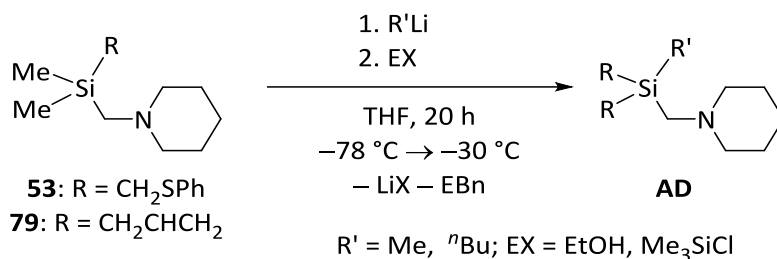


Abbildung 4.12 Substitution weiterer Gruppen durch Alkyl lithiumverbindungen.

Bei der Umsetzung dieser beiden Silane mit Methyllithium bzw. *n*-Butyllithium bei niedriger Temperatur konnten die bereits bekannten Silane **62** bzw. **55** in guten Ausbeuten erhalten werden (Abbildung 4.12, Tabelle 4.6). Die Substitution durch Lithiumalkyle ist somit nicht auf den Benzylsubstituenten beschränkt, sondern eine generelle, bisher unbekannte Reaktivität von (Aminomethyl)silanen (**AD**).

Tabelle 4.6 Nucleophile Substitutionsreaktionen an den Silanen **53** und **79**.

Eintrag	Edukt	R	R''Li	EX	Produkt	Ausbeute
1	53	CH ₂ SPh	MeLi	HOEt	62	55%
2	53	CH ₂ SPh	ⁿ BuLi	Me ₃ SiCl	63	79%
3	79	Allyl	ⁿ BuLi	HOEt	55	81%

4.3.3. Stereochemie der Substitutionsreaktion

Die Stereochemie von Substitutionsreaktionen am Silicium ist bis heute Gegenstand wissenschaftlichen Arbeitens. In Kapitel 4.2.1 wurden bereits die wichtigsten Aspekte dargestellt. Jedoch gelang bis heute noch keine umfassende Erklärung aller auftretenden Effekte. Daher müssen gerade bisher wenig untersuchte Reaktionen auch aus diesem Blickwinkel studiert werden. Da die Substitution auch am chiralen Benzylsilan **65** erfolgt, eignet sich dies gut für derartige Untersuchungen. Bisher zeigten Lithiumalkyle meist Retention der Konfiguration, wobei diese Ergebnisse ohne den koordinativen Aminomethylseitenarm erhalten wurden.

Im Gegensatz zu Alkyl lithiumverbindungen sind Silyllithiumverbindungen bei tiefer Temperatur konfiguratativ stabil. Deren Reaktion mit Alkylhalogeniden lieferte entsprechende Silane teils in hohen stereochemischen Ausbeuten. Zur Aufklärung des stereochemischen Verlaufs dieser Reaktion war es notwendig eine Vergleichsprobe des Produkts in enantiomerenreiner Form

darzustellen. Daher wurde im eigenen Arbeitskreis die Racematspaltung von Benzylmethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (**65**) mit $(-)$ -(2*R*,3*R*)-*O,O'*-Ditoluoylweinsäure ausgearbeitet. So war es möglich, den stereochemischen Verlauf ausgehend vom Disilan (*S*)-**82** bis hin zum Benzylsilan **65** zu ermitteln. Die Umsetzung mit Benzylchlorid erfolgt unter Retention der Konfiguration des Siliciumzentrums (vgl. Abbildung 4.13, oben). Die analoge Reaktion mit *n*-Butylchlorid wurde zwar ebenso durchgeführt, die Konfiguration des Produkts aber nicht explizit bestimmt. Entsprechend der Reaktion von Benzylchlorid kann allerdings von einem (*S*)-konfigurierten Hauptisomer ausgegangen werden. Mit den ebenfalls beschriebenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowohl des Benzyl- als auch des Butylsilans **65** bzw. **66** lässt sich die Substitutionsreaktion durch *n*-Butyllithium nun ebenfalls per NMR-Spektroskopie verfolgen.^[136,139]

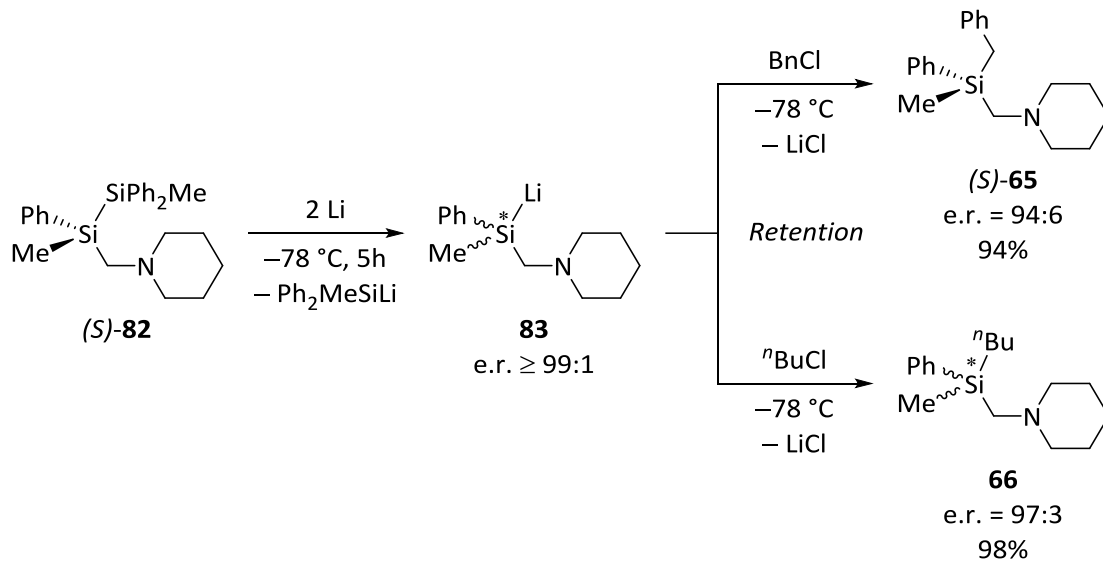


Abbildung 4.13 Stereochemischer Verlauf der Reaktion von Lithiosilanen mit Alkylchloriden.

Zur Bestimmung des stereochemischen Verlaufs der nucleophilen Substitution wurde das Benzylsilan (*S*)-**65** (e.r. = 99:1) in Tetrahydrofuran bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*-Butyllithium umgesetzt (vgl. Abbildung 4.14). Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie unter Zusatz von (*R*)-Mandelsäure wurde das Enantiomerenverhältnis des gebildeten *n*-Butylsilans (*R*)-**66** auf 81:19 bestimmt. Anhand der chemischen Verschiebung konnte dem stereogenen Siliciumzentrum des Hauptdiastereomers (*R*)-Konfiguration zugewiesen werden.^[136,139] Die Reaktion verläuft also unter Inversion.

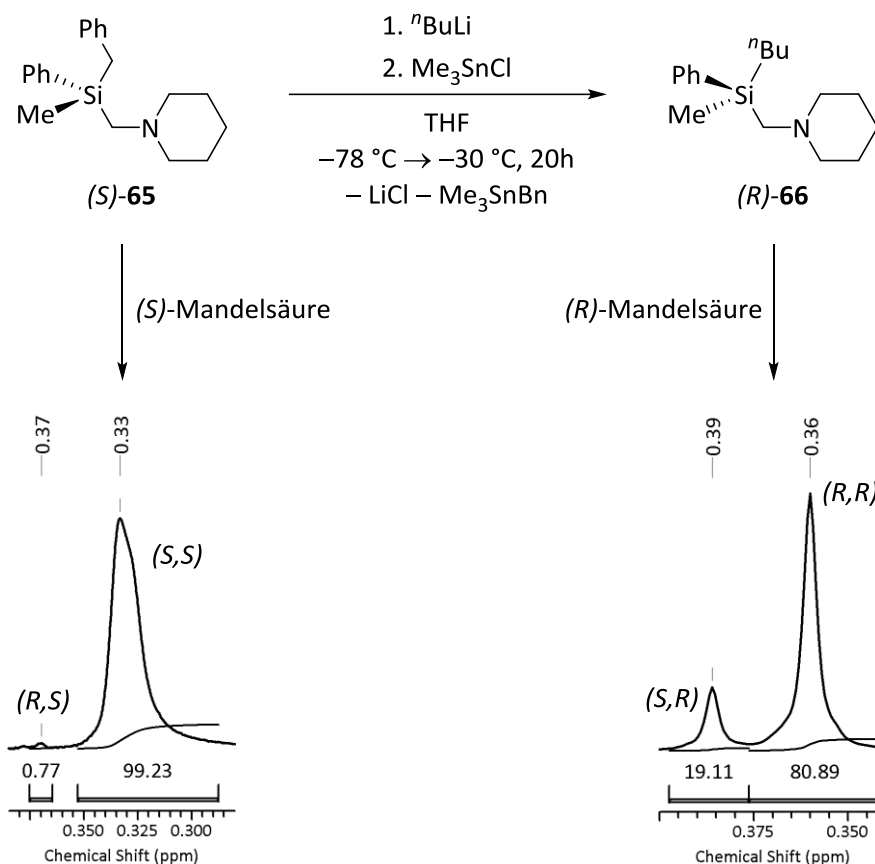


Abbildung 4.14 Substitutionsreaktion am stereochemisch hoch angereicherten Silan (*S*)-**65** (e.r. = 99:1) mit Ausschnitten aus den ^1H -NMR-Spektren zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit. [Vergleichsspektren zu (*S*)-**52** finden sich in der Dissertationsschrift von Jan Hörnig^[139] auf Seite 110 bzw. auf Seite 137 für (*R*)-**66**.]

Durch Umsetzung des Substitutionsprodukts *rac*-**66** mit wasserfreier Salzsäure gelang die Darstellung des Hydrogenchlorids *rac*-**84**. Dieses kristallisierte aus Toluol in Form weißer, einkristalliner Quader.^{xxiv} Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül. Wie auch bei den übrigen Hydrochloriden besteht zwischen der *NH*-Einheit und dem Chlorid-Ion eine Wasserstoffbrückenbindung. Der $\text{N}\cdots\text{Cl}$ -Abstand beträgt dabei $3.110(3)\text{ \AA}$ und der $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Winkel $169(3)^\circ$. Die restlichen Bindungsparameter rangieren im typischen Bereich.

^{xxiv} Einkristallröntgenstrukturanalyse von *rac*-**84**: Weiße Quader $0.30 \times 0.30 \times 0.20\text{ mm}^3$, $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{ClNSi}$, $M_r = 311.96\text{ g/mol}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (14), $a = 14.6577(14)\text{ \AA}$, $b = 7.1815(6)\text{ \AA}$, $c = 17.7092(18)\text{ \AA}$, $\beta = 101.251(9)^\circ$. $V = 1828.3(3)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.133\text{ g/cm}^3$. 13648 Reflexe mit Θ im Bereich von $2.35\text{--}26.00^\circ$ gemessen. 3582 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0541$). $R_1 = 0.0618$, $wR_2 = 0.1585$ (alle Daten). Das Wasserstoffatom der *NH*-Funktion (H25) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

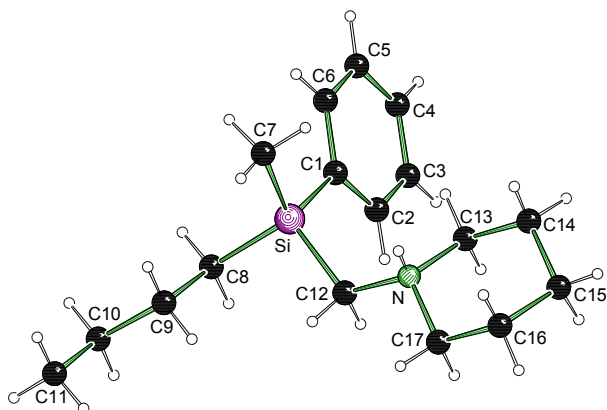


Abbildung 4.15 Molekülstrukturen des Hydrochlorids *rac*-**84** im Kristall. Das Gegenion wurde der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-C(1) 1.882(4), Si-C(7) 1.853(4), Si-C(8) 1.874(4), Si-C(12) 1.898(3), N-C(12) 1.508(4), N-H(25) 0.84(3), C(8)-C(9) 1.511(5), C(9)-C(10) 1.537(5), C(10)-C(11) 1.491(5), C(1)-Si-C(7) 109.98(18), C(1)-Si-C(8) 107.27(16), C(1)-Si-C(12) 113.49(16), C(7)-Si-C(8) 111.64(18), C(7)-Si-C(12) 110.70(17), C(8)-Si-C(12) 103.58(16), Si-C(12)-N 120.9(2).

Die gefundene Stereoselektivität wurde nun auf Abhängigkeit von anderen Parametern der Reaktion überprüft. Keinen Einfluss zeigten dabei die Faktoren Konzentration (vgl. Tabelle 8.3, Eintrag 11, 12, 16 und 17) und Reaktionszeit (vgl. Tabelle 8.3, Eintrag 7, 8 oder 15, 16). Allerdings fiel auf, dass die Reaktionstemperatur die Stereoselektivität verändert. Durch geringe Abweichungen der einzelnen Experimente werden deren Ergebnisse in gemittelter Form diskutiert (vgl. Tabelle 4.7). Der Anteil an Inversion liegt ungefähr bei 80% und scheint bei höheren Temperaturen zuzunehmen. Diese Beobachtung überrascht, da im Allgemeinen die Selektivität bei sinkender Temperatur zunimmt. Eine mögliche Erklärung wäre ein weiterer Reaktionspfad bei höherer Temperatur mit verändertem stereochemischen Verhalten.

Tabelle 4.7 Durchschnittlich erhaltene Enantiomerenreinheiten der Substitutionsreaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern.

Eintrag Tabelle 8.3	e.r. [(<i>S</i>)- 65]	T [°C]	∅ e.r. [(<i>R</i>)- 66]	Anteil Inversion
1-2	99:1	-30	79:21	80%
3-6	91:9	-30	72:28	77%
7-10	91:9	0	76:24	82%
11-17	80:20	0	70:30	83%
18-19	80:20	RT	72:28	87%

Des Weiteren wurde der Einfluss von nucleophilen Additiven untersucht. Von Halogenidionen ist bekannt, dass sie zur Racemisierung von Silanen führen können.^[89] Daher wurden der Reaktion

gezielt Fluorid-Ionen oder Alkoholate zugesetzt. Alkoholate können außerdem die von Lithiumalkylen gebildeten Aggregate verändern und dabei beispielsweise deren Acidität entscheidend erhöhen.^[140,141] In diesem Fall konnte weder ein Einfluss von Cäsiumfluorid noch von Lithiummethanolat beobachtet werden (vgl. Tabelle 8.3, Eintrag 9, 10 und 14).

Tabelle 4.8 Test auf konfigurative Stabilität der Silane (*S*)-**65** und (*R*)-**66**. ROLi bezieht sich auf die Zersetzungsprodukte von Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium.

Eintrag	Silan	e.r.	Additiv	e.r.
1	(<i>S</i>)- 65	80:20	ROLi	77:23
2	(<i>S</i>)- 65	80:20	ROLi	80:20
3	(<i>S</i>)- 65	80:20	CsF	78:22
4	(<i>S</i>)- 65	80:20	CsF	79:21
5	(<i>R</i>)- 66	80:20	ROLi	80:20
6	(<i>R</i>)- 66	80:20	ROLi	80:20
7	(<i>R</i>)- 66	80:20	ⁿ BuLi	80:20
8	(<i>R</i>)- 66	80:20	ⁿ BuLi	80:20

Zur Bestätigung der gefunden stereochemischen Unabhängigkeit von Fluoriden und Alkoholaten wurde die konfigurative Stabilität der Silane **65** und **66** untersucht (siehe Tabelle 4.8). Das Benzylsilan (*R*)-**65** wurde sowohl mit den Produkten der Zersetzung von Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium als auch Cäsiumfluorid getestet, wobei keine Anzeichen für Racemisierung innerhalb der in der Substitution eingesetzten Reaktionsbedingungen gefunden wurde. Auch das *n*-Butylsilan (*S*)-**66** war hinsichtlich *n*-Butyllithium und der Zersetzungsprodukte von Tetrahydrofuran konfiguratativ stabil. Gerade eine Racemisierung des *n*-Butylsilans **66** durch *n*-Butyllithium erscheint somit unter den gewählten Bedingungen vernachlässigbar.

Die erhaltenen Ergebnisse weisen somit auf eine Substitutionsreaktion hin, die überwiegend unter Inversion der Konfiguration abläuft. Dabei ist die Inversion allerdings mit einem Anteil von 80% bevorzugt, wobei dieser bei höheren Temperaturen ansteigt. Eine Racemisierung von Edukt und Produkt unter den gewählten Reaktionsbedingungen scheint dabei ausgeschlossen.

4.4. Mechanistische Überlegungen aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen

Nucleophile Substitutionen am Silicium entsprechen wie eingangs dargelegt (Kapitel 4.1) dem S_N2 -Mechanismus des Kohlenstoffs, wobei der pentavalente Übergangszustand zum Intermediat wird. Auf dieser Stufe kann es in Abhängigkeit von der Lebenszeit des Intermediats zur Racemisierung kommen. Darüber hinaus können entsprechend dem S_Ni -Mechanismus bestimmte Konformere energetisch bevorzugt oder benachteiligt sein. Bisher liegen keine Daten für den stereochemischen Verlauf der Substitution einer Organylfunktion vor. Auch der Effekt der Aminomethylgruppe wurde noch nicht untersucht. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen soll ein mechanistisches Modell der Substitution entwickelt werden. Zusätzlich lassen sich aus den durchgeführten Experimenten folgende Eckpunkte destillieren:

- Aktivierungsenergie der Substitution kleiner als für die entsprechende Deprotonierung
- unterschiedliche Reaktionsordnungen für Substitution und Deprotonierung möglich
- polare Übergangszustände bzw. Intermediate
- sterisch anspruchsvolle Zwischenstufen
- intramolekulare Reaktion aus Aggregat mit Alkylolithiumreagenz (CIPE)
- Inversion und Retention möglich
- Inversion bei höheren Temperaturen bevorzugt

Um ein plausibles Bild der ablaufenden Prozesse zeichnen zu können, ist die Wahl eines möglichst realitätsnahen Modellsystems unverzichtbar. In diesem Fall stellt das Aggregationsverhalten der verwendeten Organolithiumverbindungen die Schwierigkeit dar. Im Festkörper wurden für Methyllithium bisher dimere und tetramere Aggregate gefunden.^[59] In Tetrahydrofuran liegt Methyllithium als Tetramer vor, wobei jedes Lithiumzentrum von einem Molekül Tetrahydrofuran koordiniert wird.^[142] Bei sterisch anspruchsvolleren Lithiumalkylen liegen mitunter kleinere Aggregate vor. Studien zur Reaktivität von *n*-Butyllithium legen in Lösung beispielsweise ein dimeres Aggregat nahe.^[9,143] Auch die Präkoordination des Substrates entsprechend des CIP-Effekts konnte durch kinetische und NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden.^[143] Um die Effekte des Lösungsmittels zu betrachten, genügt die Verwendung einschlägiger Solvensmodelle nicht. Koordinative Lösungsmittel müssen vielmehr explizit zur Absättigung der Koordinationssphäre genutzt werden.^[9,11,12]

4.4.1. Monomeres Model

Aufgrund der beachtlichen Größe der höheren Aggregate wurde dennoch von monomerem Methyllithium ausgegangen. Der im Experiment verwendete Piperidinomethyl-Substituent wurde zu Dimethylaminomethyl vereinfacht und Dimethylether anstelle von Tetrahydrofuran zur Absättigung der Koordinationssphäre am Lithium verwendet. Aus diesen Überlegungen resultiert **Ed1** als Startstruktur der verschiedenen Reaktionswege, wobei unterschiedliche Konformere relevant sind.

Für die Deprotonierung muss das acide, benzyliche Proton dem Carbanion räumlich nahe kommen und sich ein siebengliedriger Übergangszustand ausbilden (Abbildung 4.16, Weg **A**, **TS7**). Im Gegensatz dazu muss sich für die Substitutionsreaktion das Carbanion an das Siliciumzentrum annähern. Im Übergangszustand wird dabei ein Fünfring gebildet. Nachdem der Angriff des Carbanions stets axial erfolgt, kann die Abgangsgruppe (der Benzylsubstituent) entweder ebenfalls axial oder aber äquatorial stehen. Bei einem axialen Benzylsubstituenten wird die Reaktion als Rückseitenangriff (Weg **B**, **TS8**) klassifiziert, ansonsten als Vorderseitenangriff (Weg **C**, **TS9**). Nach den nucleophilen Angriffen entstehen die entsprechenden pentavalenten Intermediate (**Int1** und **Int2**).^{xxv} Beiden Intermediaten ist eine Ladungstrennung gemein: das formal dreifach koordinierte Lithiumkation auf der einen Seite und die negative Ladung, formal am Siliciumzentrum zentriert, auf der anderen Seite. Durch die geringere Elektronegativität des Siliciumatoms im Vergleich zum Kohlenstoffatom, wird die negative Ladung allerdings auf alle fünf Substituenten verteilt. Das elektronegative Stickstoffatom in β -Position trägt dabei ebenfalls zur Ladungsstabilisierung bei. Durch die so erhöhte negative Ladung am Nucleophil bleibt ein Kontakt elektrostatischer Natur zum Lithiumkation bestehen.

^{xxv} Derartige Pentaorganosilicate sind sehr temperaturempfindlich und neigen zur Abspaltung eines Organylrestes,^[115,116] daher gestaltete sich die Isolierung derartiger Verbindungen schwierig.^[117] Den bei Raumtemperaturen stabilen Verbindungen ist ein bidentater aromatischer Substituent gemein.^[118–120] Theoretische Studien konnten zeigen, dass derartige Substituenten bezüglich sterischen Gesichtspunkten und elektronischer Stabilisation ausgewogen sind.^[121]

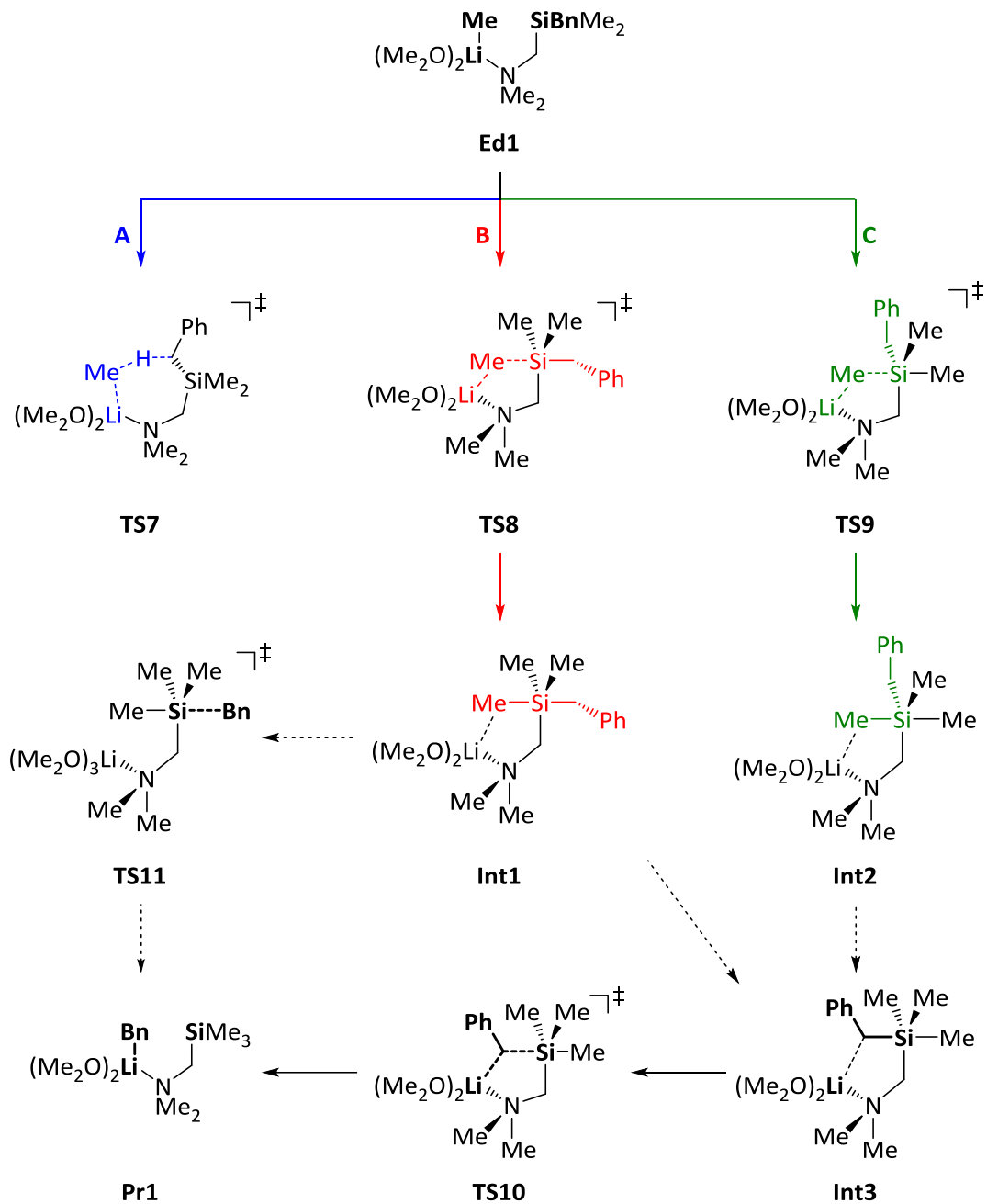


Abbildung 4.16 Unterschiedliche Reaktionen zwischen Methyllithium und Benzyltrimethyl(dimethylaminomethyl)silan als Modellsystem: Deprotonierung (Weg A), Rückseitenangriff (Weg B) und Vorderseitenangriff (Weg C) sowie Austritt der Benzylgruppe.

Nach einer intramolekularen Reorientierung, durch die das Lithiumkation in Kontakt zum Benzylrest tritt (**Int3**), kann das Nucleofug vom Silan abgespalten werden (**TS10**). Dieser Schritt

entspricht nach dem Prinzip der Mikroreversibilität mechanistisch dem Angriff des Nucleophils. Im Falle des axialen Angriffs kann das Nucleofug auch ohne Umorientierung abgespalten werden (**TS11**), wobei die Ionen voneinander getrennt werden. Eine Unterstützung dieses Reaktionspfads durch externe Kationen ist denkbar (**TS16**).

Bei der Deprotonierung handelt es sich um eine irreversible Reaktion, da das gebildete Alkan der Reaktionsmischung entzogen wird. Dadurch wird das kinetische Produkt erhalten. Die nucleophile Reaktion ist im Gegensatz dazu reversibel, so dass das thermodynamische Produkt innerhalb dieses Reaktionswegs gebildet wird. Dieses Gleichgewicht zwischen Edukt und Produkt hat einen Einfluss auf das Geschwindigkeitsgesetz der nucleophilen Substitution, wodurch sich unterschiedliche Reaktionsordnungen erklären lassen.

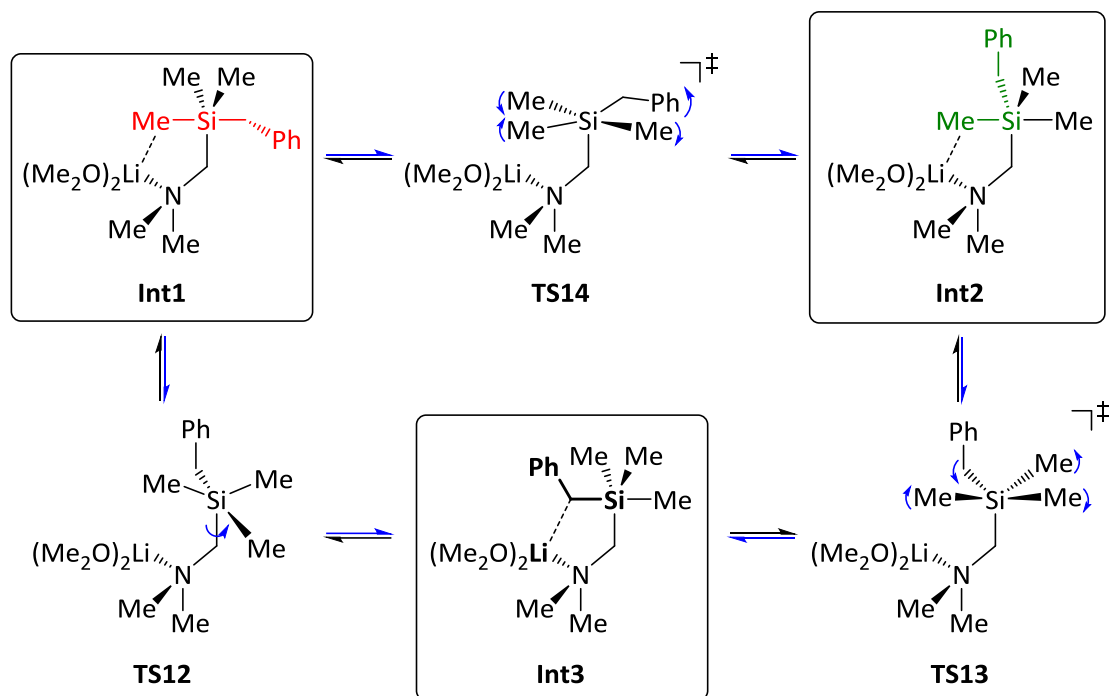


Abbildung 4.17 Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Intermediaten. Die blauen Reaktionspfeile entsprechen der ebenfalls blau gekennzeichneten Konformationsänderung.

Für die Konformationsänderung der pentavalenten Intermediate stehen verschiedene Reaktionswege offen (vgl. Abbildung 4.17). Die Umwandlung von **Int1** zu **Int3** kann durch eine einfache Rotation um die NCH₂-Si-Bindung erfolgen (**TS12**). Dabei wird der Li...Me_{ax}-Kontakt gelöst und im Übergangszustand durch einen schwächeren Li...Me_{äq}-Kontakt ersetzt. Zwischen dem äquatorial stehenden Aminomethylrest und den anderen äquatorialen Substituenten beträgt

der Winkel 120° . Dieser Winkel führt im gebildeten Fünfring zu einem deutlich größeren Li...C-Abstand als der kleine 90° Winkel, der zu axialen Substituenten gebildet wird. Diese Vergrößerung des Abstands führt zu einem Anstieg der Energie.

Aufgrund der äquatorialen Stellung des Benzylsubstituenten kann dieser, obwohl es sich um das thermodynamisch günstigste Nucleofug handelt, das Intermediat **Int2** nicht verlassen. Daher kommt die Berry-Pseudorotation als weitere Möglichkeit der Konformationsänderung in Betracht. Durch die Begünstigung des Kontakts mit axialen Substituenten geht mit der Berry-Pseudorotation in diesem Fall auch eine Rotation um 90° entlang der NCH₂-Si-Bindung einher. Somit werden die Intermediate **Int2** und **Int3** direkt durch den Übergangszustand **TS13** verbunden. Auch die beiden Intermediate **Int1** und **Int2** können durch eine Berry-Pseudorotation (**TS14**) ineinander überführt werden. Dieser Reaktionsweg ist für eine Racemisierung auf dieser Stufe des Reaktionsverlaufs verantwortlich.

Diese vorgestellten Reaktionswege konnten auf M06/6-31+G(d)-Niveau berechnet werden. Unter Verwendung anderer Minnesota-Funktionale gelang die Bestimmung des Austritts der Benzylgruppe auf der Seite des Lithiumkations (**Int3** und **TS10**) nicht.

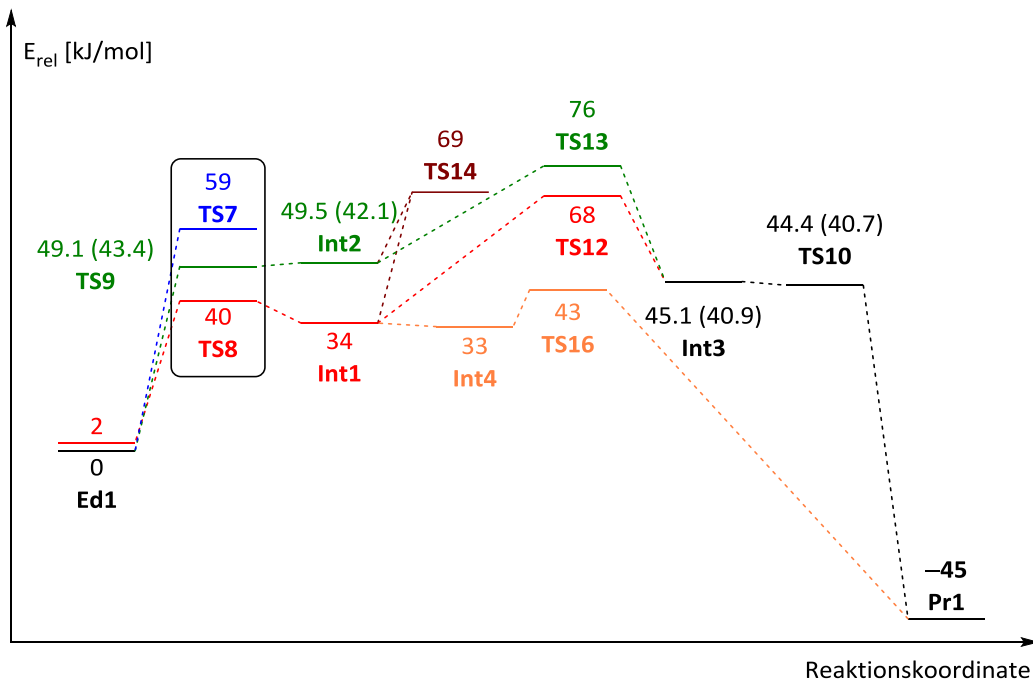


Abbildung 4.18 Energiediagramm für die Substitutions- (Rückseiten- bzw. Vorderseitenangriff) und Deprotonierungsreaktion (blau) unter Verwendung der ZPE (SCF-Energie) in kJ/mol auf M06/6-31+G(d)-Niveau.

Für die Deprotonierung (**TS7**) wurde eine Aktivierungsenergie von 59 kJ/mol erhalten. Die Hürde des Rückseitenangriffs (**TS8**) liegt mit 40 kJ/mol deutlich darunter. Wie zu erwarten war, stellt die Bildung des pentavalenten Intermediats einen mäßigen energetischen Gewinn dar. Für die Rotation um die NCH₂-Si-Bindung muss die höchste Barriere auf diesem Reaktionspfad mit 68 kJ/mol überwunden werden. Der Vorderseitenangriff (**TS9**) schlägt dagegen mit 49 kJ/mol zu Buche und das Intermediat (**Int2**) weist im Rahmen der Genauigkeit der Methode die gleiche Energie auf. Dessen Charakter als lokales Minimum konnte aber durch Frequenzrechnung eindeutig belegt werden. Ebenso liegt die SCF-Energie 1 kJ/mol unter der des Übergangszustands **TS9**.^{xxvi} Die zum Austritt der Benzylgruppe zwingend notwendige Berry-Pseudorotation **TS13** liegt mit 76 kJ/mol über der für die Racemisierung verantwortlichen (**TS14**, 65 kJ/mol). Die Benzylgruppe kann praktisch ohne Barriere aus dem pentavalenten Intermediat abgespalten werden (**TS10**). Auch hier zeigt sich das Problem des sehr geringen Energieunterschieds zwischen Intermediat und Übergangszustand, wie auch schon im Fall des Vorderseitenangriffs. Die SCF-Energie des Intermediats **Int3** liegt sogar über der von **TS10**.

Für die beiden bisher betrachteten Reaktionswege der nucleophilen Substitution ist also die Berry-Pseudorotation bzw. die Rotation um die NCH₂-Si-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Alle derartigen Umwandlungen liegen mindestens 9 kJ/mol über der Barriere für die Deprotonierung.

Einen weiteren Weg der Abspaltung der Benzylgruppe eröffnet die Koordination eines weiteren Ethermoleküls an das Lithiumkation. Dadurch wird der Li...Me-Kontakt geschwächt und somit die Stabilisierung der negativen Ladung reduziert. Dies erleichtert die Abspaltung des Benzylrestes. Der Übergangszustand **16** liegt so nur bei 8 kJ/mol, umgerechnet auf das System ohne drittes Ethermolekül bei 43 kJ/mol. Die Barriere für den Austritt des Nucleofugs entspricht somit in etwa dem Angriff des Nucleophils. Durch den Wechsel des Systems kommt es zu einer weiteren Fehlerquelle, die beim Vergleich der absoluten Zahlen beachtet werden sollte. Eine analoge Reaktionsfolge für den Vorderseitenangriff wurde nicht untersucht, da nach der Reduktion des Li...Me-Kontakts zwingend eine Berry-Pseudorotation vor dem Austritt der Benzylgruppe steht.

^{xxvi} Die Berechnung ähnlicher stationärer Punkte mit geringem energetischem Unterschied war nur schwer möglich. Dies stellt ein generelles Problem der verwendeten Minnesota-Funktionale dar.

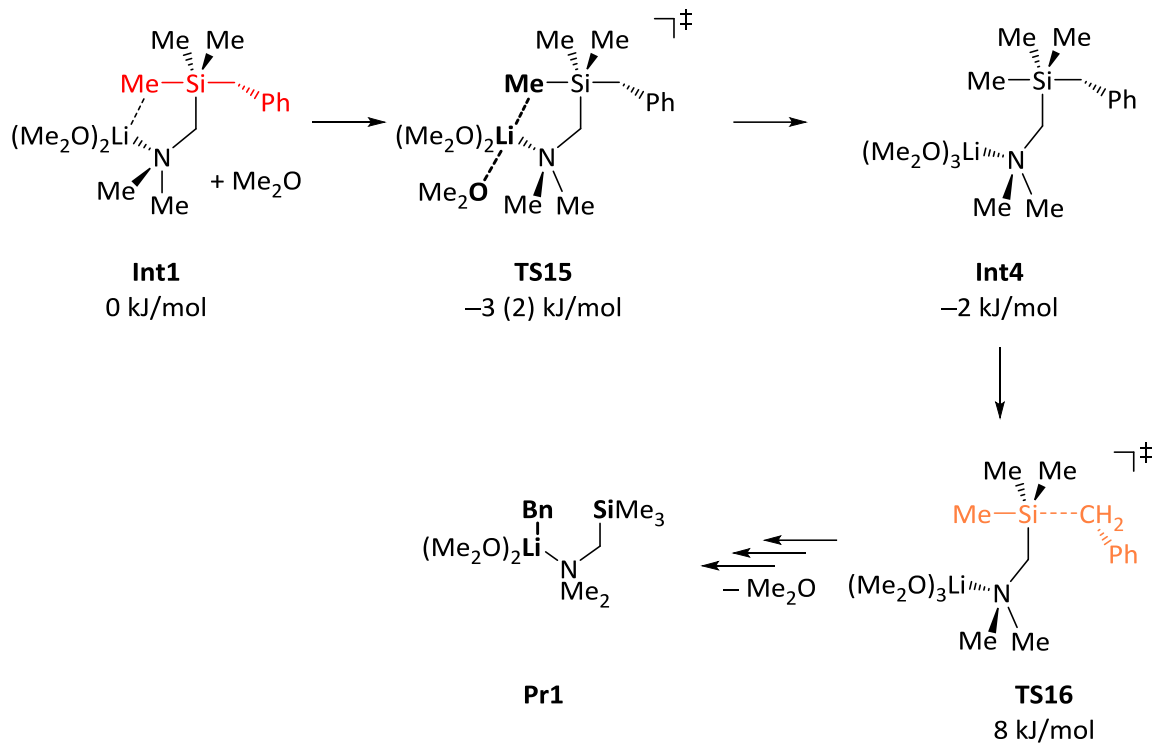


Abbildung 4.19 Abspaltung der Benzylgruppe unter Ladungstrennung ohne vorhergehende Konformationsänderung unterstützt durch einen zusätzlichen Ether. Nullpunktskorrigierte Energien (SCF) in kJ/mol auf M06/6-31+G(d)-Niveau.

Durch diesen Reaktionsweg konnte ein Pfad aufgezeigt werden, der dauerhaft unter der Aktivierungsenergie der Deprotonierungsreaktion bleibt und zu Inversion der Konfiguration am Siliciumzentrum führt. Beides wird von den experimentellen Ergebnissen gefordert. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Barriere für die Racemisierung im energetischen Bereich der Konformationsänderungen entlang des Reaktionspfads ohne zusätzlichen Donor liegt. Die erhaltenen Reaktionsbarrieren des Methyllithiums lassen annehmen, dass die Reaktionen auch bei sehr niedrigen Temperaturen ablaufen. Im Experiment konnte aber bei Temperaturen niedriger als $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Reaktion beobachtet werden. Dieser Umstand lässt sich auf das stark vereinfachte monomere Modell zurückführen.

Nach *Corriu* korreliert die Tendenz zur Inversion der Konfiguration einer Substitution am Silicium mit der Fähigkeit des Nucleofugs die Bindung zum Siliciumzentrum zu verlängern (vgl. Kapitel 4.2.1).^[72,89,92] Im Experiment wurde ein Anteil von ungefähr 80% Inversion gefunden, so dass sich dieser Effekt in den Rechnungen zeigen sollte. In pentavalenten Silicaten ist der Anteil der negativen Ladung bei den axialen Substituenten am größten. Werden diese im Verlauf des

Rückseiten- und Vorderseitenangriffs betrachtet, ergibt sich ein guter Vergleich in der Fähigkeit die Si–C-Bindung zu verlängern zwischen der Benzyl- und Methylgruppe.

Tabelle 4.9 Si–C-Bindungslängen (in Å) des *trans* zum Nucleophil stehenden Liganden (Rückseitenangriff: Si–C_{Bn}; Vorderseitenangriff: Si–Me).

Angriff	Edukt	TS	Intermediat
Rückseite	1.91	2.00	2.12
Vorderseite	1.88	1.96	1.99

Im Fall des Rückseitenangriffs verlängerte sich die Si–C_{Bn}-Bindung um 0.31 Å, beim Vorderseitenangriff die Si–Me-Bindung nur um 0.11 Å. Dies illustriert gut, die von *Corriu* geforderte Verlängerung und lässt vermuten, dass bei einer Substitution der Methylgruppe eher Retention auftritt.

4.4.2. Dimeres Modell

Um die zu niedrigen Energien für den nucleophilen Angriff zu erklären, wurde der erste Schritt der Reaktion mit einem dimeren Modell nachvollzogen, obwohl Methyllithium in Tetrahydrofuran als Tetramer^[142] vorliegt. Das dimere Modell zeigt dadurch aber auch die Situation bei größeren Lithiumorganyle wie *n*-Butyllithium auf. Die beiden Lithiumkationen werden durch die Carbanionen verbrückt und zur Komplettierung der Koordinationssphäre durch den Aminstickstoff des Silans sowie drei Moleküle Dimethylether koordiniert.

In diesem Modell liegen alle Barrieren zwischen 85 und 90 kJ/mol. Dieser Energiebereich passt deutlich besser zum Experiment als die im monomeren Modell erhaltenen Energien. Allerdings werden die Unterschiede zwischen den Aktivierungsenergien kleiner, was auf eine geringere Selektivität hindeutet. Während im monomeren Modell der Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie für den Rückseitenangriff und der Deprotonierung 19 kJ/mol beträgt, schrumpft dieser im dimeren Modell auf gerade mal 1 kJ/mol und liegt damit im typischen Fehlerbereich. Durch das Experiment konnte allerdings gezeigt werden, dass die Substitutionsreaktion bei tiefer Temperatur bevorzugt ist und damit eine geringere Aktivierungsenergie aufweist. Die generelle Erhöhung der Barrieren lässt sich durch vermehrte elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Carbanionen und den Lithiumkationen erklären. Dieser Effekt wiegt dabei bei den Substitutionsreaktionen deutlich schwerer als bei der Deprotonierung. Um diese Hypothese zu testen, wurde das zweite Carbanion durch Methanolat

ersetzt. Nach dem HSAB-Konzept^{xxvii} sind Alkoholate härter als Carbanionen und bilden somit mit Lithiumkation stärkere Bindungen aus, was wiederum zum Sinken der Aktivierungsenergien führen sollte. Genau dieser Effekt tritt ein. Für die Deprotonierung werden nur noch 84 kJ/mol und für die Substitutionsreaktionen 78 bzw. 80 kJ/mol benötigt (vgl. Tabelle 4.10). Diese Beobachtung gewinnt an praktischer Relevanz, da bei Experimenten in Tetrahydrofuran mit Lithiumalkylen stets Alkoholate gebildet werden.

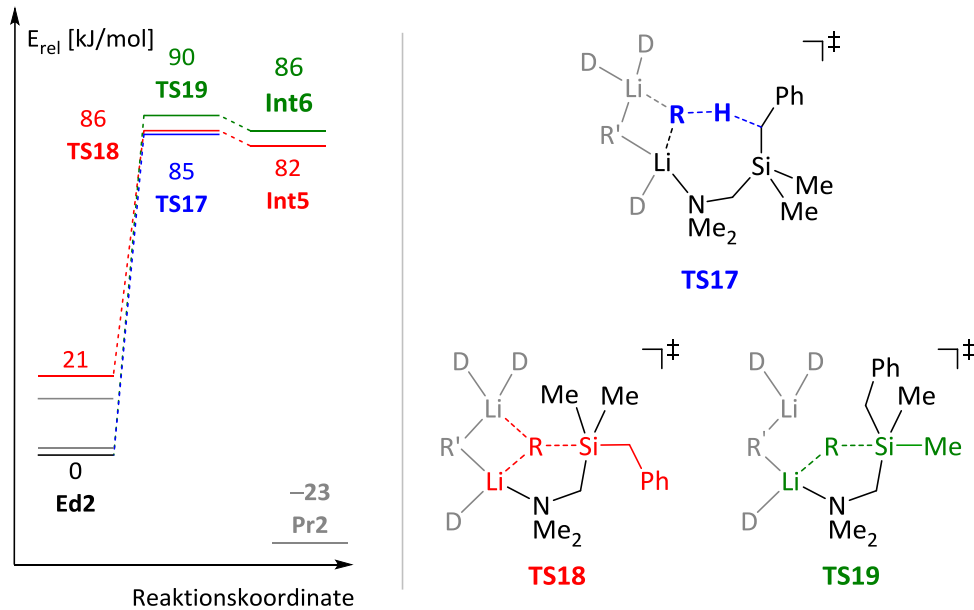


Abbildung 4.20 Berechnung des ersten Reaktionsschritts (ZPE) bei Verwendung eines dimeren Methyllithiummodells (R = Me; R' = Me, OMe; D = Me₂O) auf M06/6-31+G(d)-Niveau.

Wie in Kapitel 3.2 festgestellt wurde, eignet sich das M06-Funktional zwar für Lithiumalkyle, die entsprechenden Funktionale mit höherem Hartree-Fock-Austausch liefern aber genauere Energien. Außerdem sollte der Einfluss von p-Funktionen an den Wasserstoffatomen überprüft werden, da gezeigt werden konnte, dass diesen bei der Konkurrenz von Deprotonierungsreaktionen mit Carbometallierungen eine entscheidende Rolle zukommt. Die Aktivierungsenergien wurden daher zum Vergleich auf dem M05-2X/6-31+G(d)-Niveau berechnet. Außerdem wurden unter Zuhilfenahme der mit M06/6-31+G(d) optimierten Strukturen weitere Methoden getestet (vgl. Tabelle 4.10).

^{xxvii} *Hard and Soft Acids and Bases*: Konzept zur Klassifikation von Lewis-Säuren und -Basen nach *Ralph G. Pearson*.^[4]

Tabelle 4.10 Aktivierungsenergien (SCF) in kJ/mol für die drei betrachteten Reaktionswege unter Variation der Methode und des Modellsystems. (*Die auf M06/6-31+G(d)-Niveau berechnete Struktur wurde verwendet.)

	R	R'	TS17	TS18	TS19
M05-2X/6-31+G(d)	Me	Me	90 (101)	81 (75)	87 (83)
M06/6-31+G(d)	Me	Me	85 (95)	85 (80)	90 (84)
M06/6-31+G(d,p)*	Me	Me	85 (95)	86 (80)	90 (84)
M06-2X/6-31+G(d)*	Me	Me	88 (100)	84 (78)	88 (84)
M06-2X/6-31+G(d,p)*	Me	Me	86 (99)	85 (79)	88 (85)
M05-2X/6-31+G(d)	Me	OMe	84 (97)	78 (73)	80 (78)

Das M05-2X/6-31+G(d)-Niveau zeigt ein leicht verändertes Bild. Der Rückseitenangriff ist in diesem Fall um 6 kJ/mol gegenüber dem Vorderseitenangriff und um 9 kJ/mol gegenüber der Deprotonierung begünstigt. Diese Werte passen gut zu den gefundenen Selektivitäten. Allerdings konnte dieses Bild nicht mit den anderen Methoden bestätigt werden, was aber auch an den mit M06 berechneten Strukturen liegen kann.

Von großem Interesse ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Aktivierungsenergien, da die Reaktion nur in Tetrahydrofuran erfolgt. Derartige Einflüsse lassen sich in die Berechnung einbeziehen, in dem freie Koordinationsstellen im Modell mit konkreten Lösungsmittelmolekülen gesättigt werden. Außerdem besteht die Möglichkeit die umgebende Lösungsmittelhülle implizit zu modellieren. Ein derartiges Verfahren findet in der PCM-Methode^{xxviii} Anwendung. Die Variation des Lösungsmittels von Toluol über Tetrahydrofuran bis Wasser zeigte allerdings keine signifikanten Unterschiede. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Polarität für die Substitutionsreaktion keine entscheidende Rolle spielt. Viel mehr werden stark Lewis-basische Lösungsmittel benötigt, die die Elektronendichte an den Lithiumkationen erhöhen.

Tabelle 4.11 Veränderung der Aktivierungsenergien (ZPE in kJ/mol) in Abhängigkeit des Lösungsmittels, berechnet mit der PCM-Methode auf M06/6-31+G(d)-Niveau. [Die M06/6-31+G(d)-Struktur wurde verwendet.]

	Gasphase	Toluol	Tetrahydrofuran	Wasser
TS17	85	86	86	87
TS18	86	85	85	85
TS19	90	90	90	90

^{xxviii} *Polarizable Continuum Model*: Das Lösungsmittel wird als polarisierbares Kontinuum aufgefasst, das das Molekül umgibt.^[145] Es wurde die Implementierung von Gaussian 09^[146] verwendet, ebenso die integrierten Parameter für die einzelnen Lösungsmittel.

Aus den vorangegangenen Überlegungen lässt sich auch leicht ableiten, warum die Substitution mit *tert*-Butyllithium nicht gelingt. Aufgrund dessen großen sterischen Anspruchs koordinieren nur zwei Donormoleküle an das Dimer. Dieses Aggregat wurde beispielsweise im *tert*-Butyllithiumdimer mit Diethylether gefunden.^[61] Damit geht eine deutlich schlechtere Stabilisierung des Kations einher. Nicht zuletzt wegen der Größe des *tert*-Butylanions werden in beiden Übergangszuständen die Kontakte zu einem Lithiumkation gebrochen, wodurch dieses nur noch zweifach koordiniert vorliegt. Die Aktivierungsenergie für die Substitutionsreaktionen wird daher auf 150 bzw. 152 kJ/mol angehoben. Im Übergangszustand der Deprotonierung sind im Gegensatz dazu noch beide Li...C-Kontakte intakt. Die Barriere liegt mit 84 kJ/mol in dem Bereich, der auch für Methyllithium berechnet wurde (vgl. Abbildung 4.21).

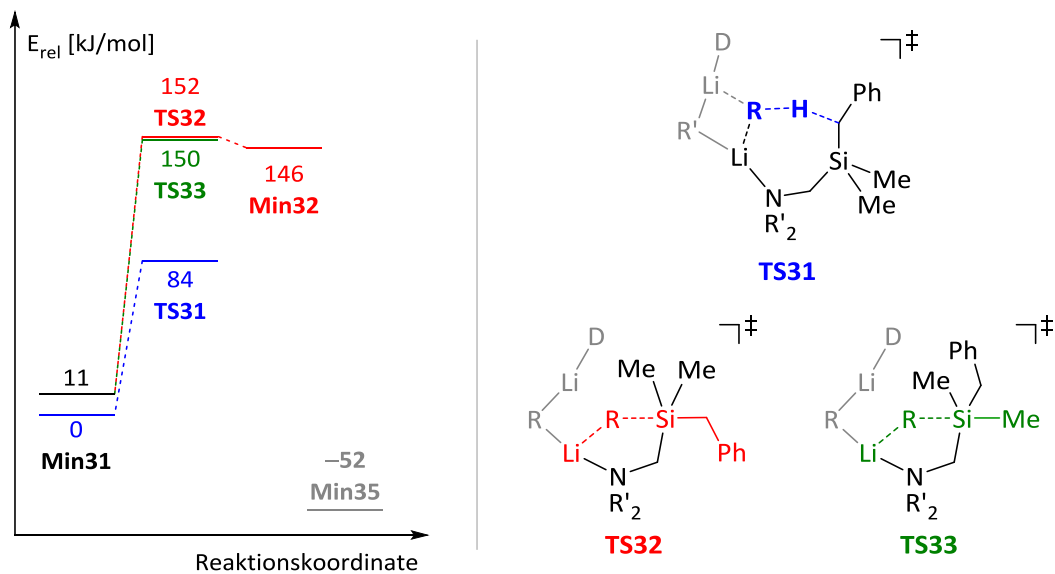


Abbildung 4.21 Berechnung des ersten Reaktionsschritts (ZPE) in Anlehnung an das dimere Methyllithiummodell mit *tert*-Butyllithium ($R = tBu$; $R' = Me$; $D = Me_2O$) auf M05-2X/6-31+G(d)-Niveau.

Die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen entwerfen ein erstes Modell des Reaktionsmechanismus der nucleophilen Substitution mit Carbanionen an Benzylsilanen. Aufgrund der erhaltenen Energien konnte gezeigt werden, welche entscheidende Rolle dem verwendeten Alkylolithiumaggregat zukommt. Dies ist auch für einige der experimentell gefundenen Gegebenheiten verantwortlich. Gerade der über den Reaktionsverlauf erhaltene elektrostatische

Kontakt zwischen dem Lithiumkation und dem Nucleophil trägt maßgeblich zur Senkung der Reaktionsbarriere bei.^{xxix}

Die Berechnungen zeigen außerdem, dass es sich um sehr kleine Energieunterschiede im Bereich der Fehlergrenze und flache Potentialhyperflächen handelt. Durch die gezielt herbeigeführte Destabilisierung der Intermediate nähern sich diese strukturell und energetisch den Übergangszuständen an. Somit wird deren Unterscheidung zunehmend schwieriger. Dies kann im Extremfall dazu führen, dass sich der Reaktionsmechanismus von einem mehrstufigen Prozess zu einem konzertierten wandelt. Gerade bei sehr flachen Potentialhyperflächen wird in letzter Zeit über ein Versagen der etablierten Theorie des Übergangszustandes^{xxx} diskutiert. Zur Beurteilung der genauen Gestalt der Potentialhyperfläche sind allerdings hoch genaue, teure *ab-initio*-Rechnungen nötig.

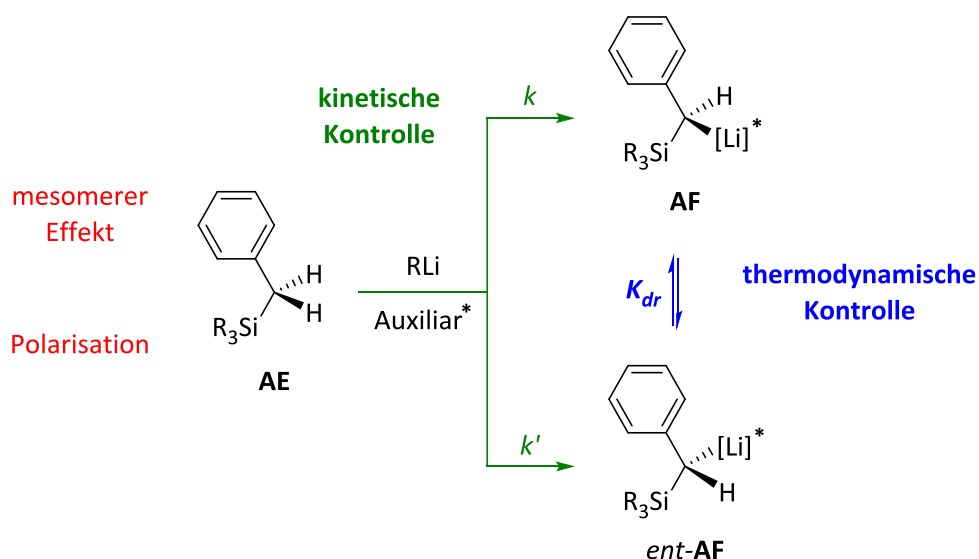
^{xxix} Bei quantenchemischen Rechnungen zur diastereoselektiven nucleophilen Substitution an Dimethoxysilanen mit Trimethylsilylmethylithium beobachtete *Jonathan Bauer* ebenfalls diesen Effekt.^[101,147]

^{xxx} Die Theorie des Übergangszustandes (TST) wurde 1935 von *Henry Eyring* aufgestellt und bildet das Fundament des heutigen Verständnisses zum Ablauf chemischer Reaktionen.^[148] Ein detaillierteres Bild liefert die RRKM-Theorie (nach *Oscar K. Rice, Herman C. Ramsperger, Louis S. Kassel* und *Rudolph A. Marcus*).^[149] Eine der wichtigsten Annahmen dieser Theorie ist die Separation der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate von allen anderen. Gabelt sich der Weg dieser Bewegung nach dem Übergangszustand, werden zwei verschiedene Produkte erreicht, deren Bildungsverhältnis nicht durch die Theorie des Übergangszustandes vorhergesagt werden kann.^[150]

5. Stereoselektive Lithierung von Benzylsilanen

5.1. Grundlagen der stereoselektiven Deprotonierung mit Alkylolithiumverbindungen

In der modernen organischen Chemie werden Alkylolithiumverbindungen als Mehrzweckbausteine verwendet. Aufgrund ihrer vielseitigen Reaktivität kann ein Chiralitäts-transfer auf verschiedene Weise erreicht werden. Jedoch ist die Inversionsbarriere von carbanionischen Zentren sehr gering – in etwa auf dem Niveau von Aminen. Somit kann ihre stereochemische Integrität normalerweise bei Raumtemperatur nicht gewährleistet werden.^{xxxI[151]}



Schema 5.1 Verschiede Möglichkeiten, stereochemisch angereicherten Organolithiumverbindungen zu erhalten, am Beispiel von Benzylsilanen.

^{xxxI} Die Grundzüge der lithiumorganischen Chemie angefangen bei der Neigung zur Aggregation über die konfiguative Stabilität und der Darstellung hoch diastereomerenreiner Beispiele bis hin zu gemischten Alkalimetallorganen wurden vor Kurzem von *Christian Unkelbach* aus dem eigenen Arbeitskreis im Rahmen seiner Dissertation zusammengefasst.^[71] An dieser Stelle soll daher nur kurz auf die wesentlichen Aspekte eingegangen werden.

Gelingt es, die Epimerisierung zu behindern, kann eine Anreicherung in einer stereoselektiv-differenzierenden^{xxxii} Deprotonierung unter kinetischer Kontrolle (Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten: k/k') erreicht werden (vgl. Schema 5.1).

Um die Inversionsbarriere von Alkyllithiumverbindungen zu erhöhen, wurden bisher verschiedene Strategien beschrieben. Einen derartigen Ansatz führte *Gerhard W. Klumpp* mit der sogenannten "side-arm complexation" ein.^[152] Das Kation wird dabei durch intramolekulare lewis-basische Zentren wie Sauerstoff- oder Stickstoffatome in seiner Position festgehalten. Somit wird der Bruch der Lithium-Kohlenstoff-Bindung – zentrales Element der Konfigurationsumkehr – erschwert und die Konfiguration teilweise sogar bei Raumtemperatur stabilisiert.^{xxxiii}

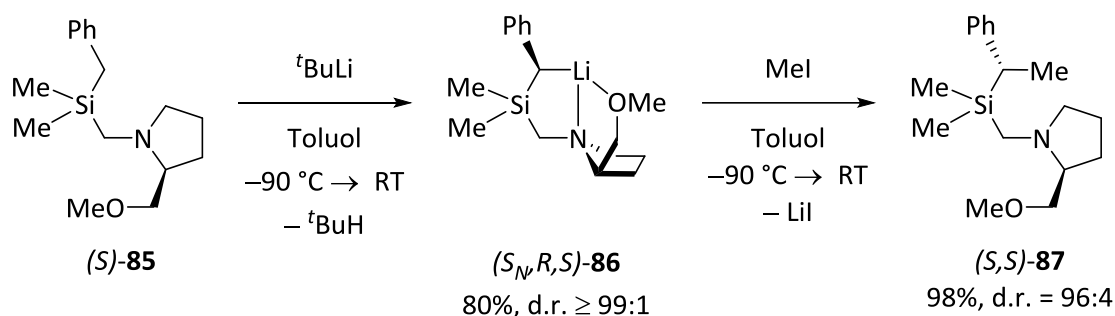
Weitere Strategien zur Erhöhung der Inversionsbarriere liegen in der Stabilisierung der negativen Ladung, beispielsweise durch Konjugation (Benzyleinheit) oder Polarisation (Silicium).^[155] Auch $n_c\text{-}\sigma_{c,s}^*$ -Orbitalwechselwirkung (negative Hyperkonjugation, beispielsweise in Sulfanen) oder induktive Effekte können negative Ladungen stabilisieren.^[156,157] Bisher sind allerdings nur wenige Beispiele bekannt, die mit Hilfe dieser Strategien optisch reine Alkyllithiumverbindungen erhalten haben.^[15,69,133,151,153,154,158–162,163] Allen derartigen Beispielen ist aber gemein, dass mehrere Aspekte zur Konfigurationsstabilisierung kombiniert wurden.^[151] Benzylsilane bieten also die idealen Voraussetzungen zur Stabilisierung einer definierten Konfiguration am Carbanion.

Scheidet die Möglichkeit einer kinetisch kontrollierten asymmetrischen Deprotonierung aus, bleibt noch die Möglichkeit der thermodynamischen Kontrolle. Dabei spielt die Lage des Gleichgewichts (K_{dr}) zwischen den beiden gebildeten diastereomeren Verbindungen **AF** die entscheidende Rolle bei der stereochemischen Anreicherung (thermodynamische Kontrolle). Die Gleichgewichtslage korreliert entsprechend der Arrhenius-Gleichung mit dem Energieunterschied der gebildeten Diastereomere. Um dies berechnen zu können, ist ein Einblick in die Struktur der lithiierten Zwischenprodukte **AF** von großer Relevanz.

^{xxxii} Unter stereoselektiv-differenzierend ist die Gesamtheit aus enantiotop- und diastereotop-differenzierend zu verstehen. Enantiotop-differenzierend bezeichnet Reaktionen an einer achiralen Verbindung, die unter intermolekularer Einwirkung eines chiralen Auxiliars ein stereogenes Zentrum aufbauen. Als diastereotop-differenzierende Reaktionen werden solche benannt, deren Edukt bereits über ein stereogenes Zentrum verfügt. Beide Typen verlaufen aber über diastereomere Übergangszustände mit diastereotopen Protonen.

^{xxxiii} In Abhängigkeit von weiteren funktionellen Gruppen im carbanionischen Molekül können sich die Details des Inversionsprozesses und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt unterscheiden.^[151] Ein koordinierender Seitenarm kann bei der Inversion assistieren.^[133,153,154] Eine gute Übersicht der Mechanismen findet sich in [101].

Durch die geschickte Kombination dieser Faktoren gelang 1989 *Chan* die diastereotop-differenzierende Deprotonierung eines Benzylsilans und die Aufklärung der Konfiguration des Abfangprodukts.^[158–160] Dabei wurde (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin als intramolekulareres chirales Auxiliar verwendet. Die Synthese dieses Substituenten erfordert ausgehend von L-Prolin mehrere Schritte, wodurch es sich um ein relativ teures Auxiliar handelt. Die Konfiguration am carbanionischen Zentrum konnte aber erst einige Jahre später im eigenen Arbeitskreis durch *Klaus Lehmen* und *Daniel Schildbach* aufgeklärt werden, nachdem es gelang das Intermediat in einkristalliner Form zu erhalten.^[15] In einer weiterführenden Untersuchung gelang es, durch quantenchemische Berechnungen zu zeigen, dass es sich beim kinetischen und thermodynamischen Produkt um die gleiche Verbindung handelt. Die Barriere für die Inversion am Carbanion sinkt beträchtlich durch die Komplettierung der Koordinationssphäre des Lithiums durch Lewis-Basen.^[161]



Schema 5.2 Diastereotop-differenzierende Deprotonierung von (*S*)-**85** und Abfangreaktion mit Methylidid unter Inversion der Konfiguration.

Seitdem konnten diese Untersuchungen auch auf Derivaten von (*S*)-**85** ausgeweitet werden. Das System mit einer Trimethylsilylgruppe statt des Phenylrings [(*S_N*,*R,S*)-**88**] ermöglichte die Untersuchung der kinetischen und thermodynamischen Kontrolle. Wie sich zeigte, erfolgt die Reaktion in Tetrahydrofuran unter thermodynamischer Kontrolle, in einem unpolaren Gemisch aus Toluol und Cyclohexan dagegen unter kinetischer Kontrolle. Für die Reaktion unter kinetischer Kontrolle war allerdings eine Reaktionszeit von 30 Tagen notwendig, während die Synthese unter thermodynamischen Bedingungen binnen Stunden abläuft.^[69] Ferner gelang die diastereoselektive Deprotonierung des entsprechenden Ethylsilans [(*S_N*,*R,S*)-**89**]. Die stabilisierenden Effekte des koordinierenden Seitenarms und eines Siliciumzentrums reichen also für die Unterdrückung der Racemisierung des carbanionischen Zentrums aus. Allen drei Beispielen ist

gemein, dass die intermediäre lithiierte Spezies am carbanionischen Zentrum (*R*)-Konfiguration aufweist.^[131]

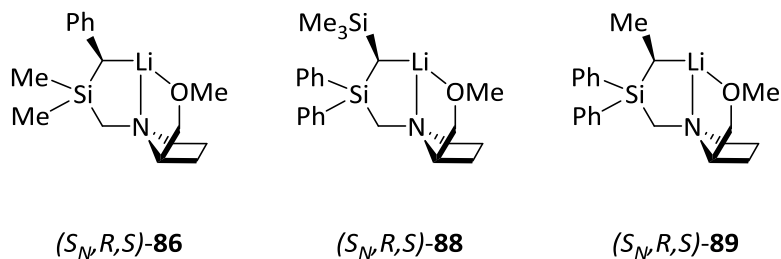


Abbildung 5.1 Gegenüberstellung der bisher auf (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin beruhenden hoch diastereomerenangereicherten Lithiumorganyle.

5.2. Mesomerie, Hybridisierung und Struktur lithierter Benzylsilane

Die Ladungsverteilung in Benzylsilanen ist immer noch ein Thema aktueller Forschung. In Zusammenarbeit der Gruppen um *Carsten Strohmann* und *Dietmar Stalke* konnte die Ladungsverteilung im lithiierten Benzylsilan (*S_N, R, S*)-**86**-Chinuclidin mit hochaufgelöster Elektronendichteuntersuchung bestimmt werden.^[162] Laut dieser Studie ist der Einfluss des Siliciumatoms größer als die Mesomeriestabilisierung. Der α -Effekt des Siliciumatoms wird dabei nicht nur durch Polarisierungseffekte, sondern zu einem großen Teil auch durch elektrostatische Wechselwirkungen mit dem positivierten Siliciumzentrum verursacht. Die Phenylgruppe trägt dennoch einen Teil der negativen Ladung. Dies erklärt die zusätzliche Lithium-Koordination, die Phenyleinheiten in einigen Kristallstrukturen zeigen.^[135] In der Tat verursacht diese Ladungsverteilung in einigen Fällen Strukturen und Reaktivitäten, die nicht der chemischen Intuition entsprechen.

Ein schönes Beispiel der Variabilität des Benzylanions in der Koordination an Metallkationen stellt die Reihe von Benzyl-Lithium **90**, -Natrium **91** und -Kalium **92** koordiniert von Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me_6TREN) dar. Alle drei Verbindungen konnten mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die Benzyl-Lithiumverbindung **90** zeigt dabei eine η^1 -Koordination des Benzylanions über die Methylengruppe an das Lithiumkation. Die entsprechende Benzyl-Kaliumverbindung **91** zeigt dagegen mit einer η^6 -Koordination über den Phenylring ein komplett anderes Bild. Zwischen beiden Extremen liegt die Struktur der Benzyl-Natriumverbindung

92. Diese zeigt einen kleineren Winkel zwischen der metallischen Einheit und dem Benzylanion, wodurch sich das Kation dem ipso-Kohlenstoff annähert. Diese unterschiedlichen Koordinationsmodi äußern sich auch in der Hybridisierung des benzylichen Kohlenstoffs. Dieses ist in **90** sp^3 -hybridisiert, in **92** dagegen sp^2 -hybridisiert.^[164]

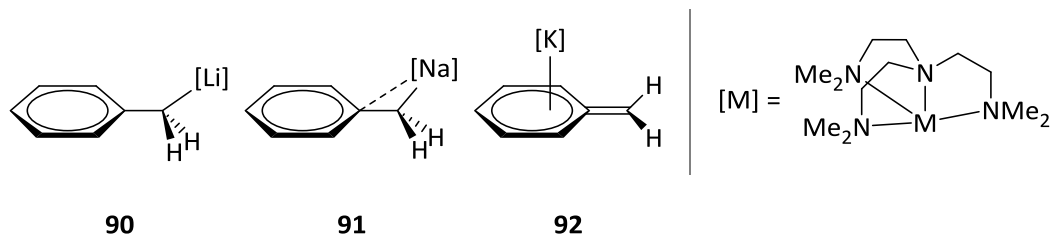


Abbildung 5.2 Unterschiedliche Koordinationsmodi des Benzylanions an Lithium, Natrium und Kalium.

Die Bestimmung des Hybridisierungsgrads kann neben theoretischen Methoden über experimentelle Daten gelingen. Die Summe der Winkel zwischen den organischen Substituenten am Carbanion verändert sich entsprechend der Hybridisierung dieses Zentrums. Liegt ein sp^2 -hybridisiertes Zentrum vor, beträgt diese 360° , was mit mesomerer Stabilisierung der anionischen Ladung einhergeht. Ein sp^3 -hybridisiertes Zentrum weist dagegen einen Wert von 328.5° auf (das Dreifache des Tetraederinnenwinkels). Im Extremfall eines nicht hybridisierten Zentrums wäre das carbanionische Elektronenpaar entsprechend der Regel von *Henry A. Bent* im s-Orbital lokalisiert und die Bindungen würden durch die p-Orbitale ausgebildet.^[157] Dies entspräche der Bindungssituation von Phosphanen. Die minimale Winkelsumme für diesen Fall beträgt 270° . Für diese Betrachtung muss die Molekülstruktur aber bekannt sein, beispielsweise durch eine Untersuchung der Elektronenbeugung.

Eine andere Herangehensweise liegt in der Bestimmung der $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante. Diese korreliert mit der Hybridisierung, da die Spin-Spin-Kopplung im Wesentlichen durch den s-Anteil in Kernnähe zustande kommt. Empirisch wurde für organische Systeme gezeigt, dass sich die Kopplungskonstante in Hertz durch $500 \cdot s\text{-Anteil in Prozent}$ berechnen lässt.^[165,166] 1989 stellten *Gernot Boche* und Mitarbeiter dazu fest:

„Die Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ ist eine Sonde für die Konfiguration des benzylichen Kohlenstoff-Atoms in Benzylmetall-Verbindungen: Bei tetraedrischer Konfiguration sollte sie bei ca. 125 Hz und bei planarer bei ca. 170 Hz liegen.“^[167]

Im Gegensatz zur Winkelsumme wird die Kopplungskonstante typischerweise in Lösung ermittelt und bietet somit einen Zugang zur Molekülstruktur in einer anderen Umgebung. Beide Parameter können also dazu genutzt werden, die Strukturen in verschiedenen Medien miteinander zu verknüpfen und Veränderungen festzustellen. Allerdings wurde bisher noch kein Zusammenhang zwischen beiden Herangehensweisen beschrieben.

Für die vorgestellten Verbindungen **90**, **91** und **92** liegen die Werte für beide Herangehensweisen vor. Die Kopplungskonstante nimmt entsprechend dieser Reihenfolge von 132 Hz über 142 Hz auf 151 Hz zu. Die Kopplungskonstante weist somit auf eine deutliche Veränderung der Hybridisierung in Lösung hin. Die Winkelsumme der lithiierten Verbindung **90** beträgt $351(3)^\circ$, die der Natriumverbindung **91** $356(2)^\circ$. Im Festkörper besteht dieser Effekt allerdings nur in deutlich schwächerer Form.

Neben den gerade beschriebenen Koordinationsmustern treten auch weitere Koordinationsmuster des Benzylanions zum kationischen Zentrum auf, beispielsweise eine η^3 -Koordination^[168]. Außerdem wurden aggregierte Verbindungen beschrieben, in dem ein Anion Kontakte zu mehreren Kationen unterhält und somit eine verbrückende Funktion einnimmt.^[135] Durch die Fähigkeit, verschiedene Koordinationsmuster auszubilden, können geringere Koordinationszahlen durch unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Benzylgruppe ausgeglichen werden. Dies ist ein weiterer Vorteil von Benzylsilanen in der Synthese stereomeren-angereicherter Organolithiumverbindungen. Zur Darstellung optisch reiner lithiiertes Benzylsilane sind drei verschiedene Herangehensweisen denkbar: **A)** durch Koordination des Lithiumkations mit einem chiralen, mehrzähligen Liganden; **B)** durch Weiterentwicklung dieser Methode mit einem koordinierenden Seitenarm; **C)** durch Einbau des chiralen Auxiliars in den koordinierenden Seitenarm (vgl. Abbildung 5.3).

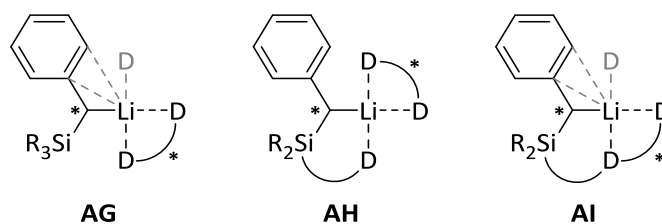


Abbildung 5.3 Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Variation der stereochemischen Ausbeute. Vierfachkoordination des Lithiumatoms kann durch weitere Koordination der Benzylgruppe, zusätzliche Donoren oder Aggregation zu höheren Polymeren erreicht werden.

Wie in Kapitel 5.1 bereits dargestellt, gelang bisher die stereochemische Anreicherung nur durch Variante C in Verbindung mit dem vergleichsweise teuren (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin-Substituenten. Unsere Gruppe etablierte vor Kurzem die Verwendung von einfachen chiralen Diaminliganden für die Koordinierung der lithiierten Spezies.^[59,68] Es erscheint sinnvoll, dieses Wissen in den Bereich der lithiierten Benzylsilan zu übertragen. Der C₂-symmetrische Diamin-Ligand (*R,R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin [(*R,R*)-TMCDA] bietet hohes Synthesepotential und kann als chirales Auxiliar verwendet werden.

5.3. Verwendung vom (*R,R*)-TMCDA als chiraalem Auxiliar zur Deprotonierung

Aufgrund der Vielzahl an lithiierten Benzylsilanen^[168–170], die zum Teil auch durch achirale Diamine koordiniert werden^[167,171], erscheint der Austausch dieser achiralen Liganden durch das chirale Auxiliar (*R,R*)-TMCDA unter Ausbildung von Diastereomeren als der einfachste Weg zu stereochemisch angereicherten metallierten Benzylsilanen. Als Substrat für die Lithiierung fiel die Wahl auf Benzoldimethylphenylsilan (**42**), da es über Grignard-Reaktionen ausgehend von kommerziell erhältlichem Dichlordimethylsilan leicht zugänglich ist. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit einer Interaktion der sterisch anspruchsvollen Silylgruppe mit dem chiralen Auxiliar groß, was die Übertragung der chiralen Information fördert. Bei Raumtemperatur kann **42**^{xxxiv} innerhalb von 5 h mittels *n*-Butyllithium in Anwesenheit von (*R,R*)-TMCDA^{xxxv} deprotoniert werden. Nach Deuterierung mit [D₄]-Methanol wurde der Umsatz mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie auf 88% bestimmt (Abbildung 5.4).

^{xxxiv} **42** liegt als Feststoff vor. Durch Umkristallisation aus Ethanol^[172] konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **42** (CCDC 1005509): Weiße Blöcke, 0.30 x 0.20 x 0.10 mm³, C₂₀H₂₀Si, M_r = 288.45 g/mol, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (14), *a* = 12.6846(4) Å, *b* = 17.5223(5) Å, *c* = 7.6447(2) Å, β = 107.002(3)°, *V* = 1624.87(8) Å³, *Z* = 4, ρ = 1.179 g/cm³. 35024 Reflexe mit Θ im Bereich von 2.32–27.00° gemessen. 3547 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.0445). *R*₁ = 0.0362, *wR*₂ = 0.0855 (alle Daten). Die benzyllischen Wasserstoffatome H(2A) und H(2B) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Alle Bindungsparameter sind im erwarteten Bereich (vgl. Kapitel 10.1.1).

^{xxxv} *n*-Butyllithium bildet mit (*R,R*)-TMCDA das dimere Aggregat [*n*BuLi·(*R,R*)-TMCDA]₂.^[173] Durch die Deaggregation wird die Reaktivität gesteigert und gleichzeitig die chirale Information in die Nähe des reaktiven Zentrums gebracht.

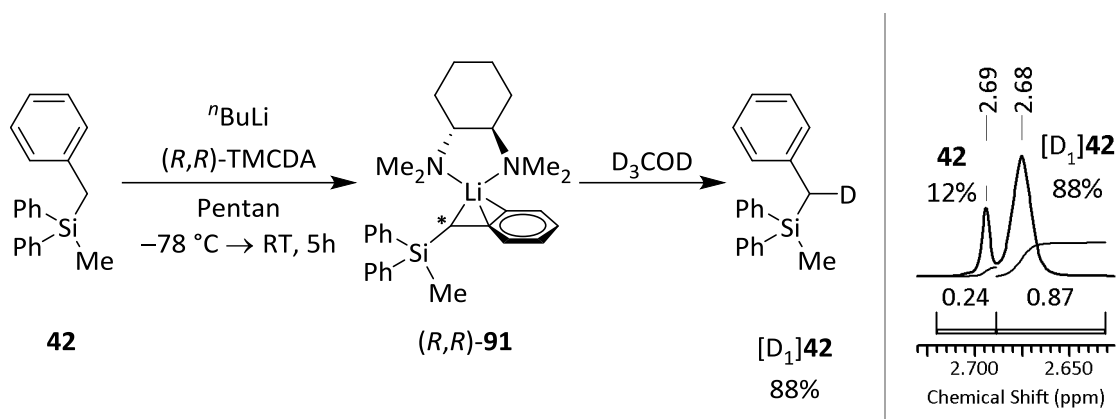


Abbildung 5.4 Lithiierung des Benzylsilans **42** in Gegenwart des chiralen Auxiliars (R,R)-TMEDA und Deuterierung mit [D₄]-Methanol (links). Umsatz bestimmt per ¹H-NMR Spektroskopie (rechts).

Kristalle der metallierten Verbindung (R,R)-**91** konnten nach derartiger Deprotonierung des Silans **42** bei Raumtemperatur und anschließendem langsamen Abkühlen auf -30 °C erhalten werden.^{xxxvi} Verbindung (R,R)-**91** kristallisiert in gelben Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2*₁. Die asymmetrische Einheit enthält dabei beide möglichen Diastereomere, die sich in der Konfiguration des metallierten carbanionischen Zentrums unterscheiden (Abbildung 5.5). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass entweder die Enantioselektivität der Deprotonierungsreaktion schlecht ist oder eine Epimerisierung stattfindet.

Die Molekülstruktur von (R,R)-**91** im Kristall weist eine η³-Koordination der Benzylgruppe an das Lithiumkation auf, wodurch die ungünstige Koordinationszahl drei am Lithium verhindert wird. Die Li-C-Bindungslängen liegen mit 2.128(8) Å und 2.603(8) Å im dafür typischen Bereich.^{xxxvii, [175]} Die verkürzten C_{ipso}-C_α-Bindungen [1.419(5) Å und 1.417(5) Å] und die Winkelsumme am C_α-Kohlenstoffzentrum [357(4)° und 357(3)°] weisen auf Delokalisation der Ladung über das aromatische System hin.

^{xxxvi} Einkristallröntgenstrukturanalyse von (R,R)-**91** (CCDC 1005510): Gelbe Blöcke 0.40 x 0.30 x 0.20 mm³, C₃₀H₄₁LiN₂Si, M_r = 464.68 g/mol, monoklin, Raumgruppe *P2*₁ (4), *a* = 9.7688(4) Å, *b* = 18.6214(8) Å, *c* = 15.1899(8) Å, β = 90.859(4)°, *V* = 2762.8(2) Å³, *Z* = 4, ρ = 1.117 g/cm³. 22783 Reflexe mit Θ im Bereich von 2.35–26.00° gemessen. 10464 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.0377). *R*₁ = 0.0408, *wR*₂ = 0.0578 (alle Daten). Absoluter Strukturparameter -0.31(11). Die benzylicischen Protonen H14 und H44 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.

^{xxxvii} NMR-Studie zum dynamischen Gleichgewicht zwischen η¹- und η³-Koordination in Lösung: [174].

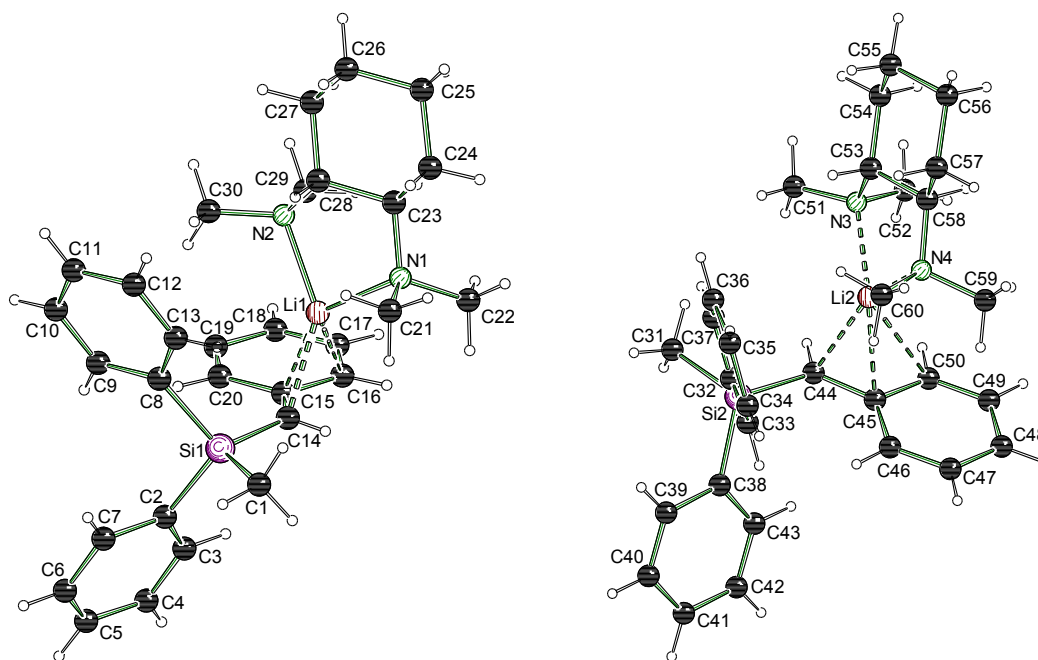


Abbildung 5.5 Molekülstruktur von *(R,R)*-**91** im Kristall. Zwei Diastereomere in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C14 1.794(4), C14–C15 1.419(5), C14–Li1 2.128(8), C15–Li1 2.233(8), C16–Li1 2.580(8), C14–H14 0.80(2), Li1–N1 2.045(7), Li1–N2 2.009(7), Si1–C14–H14 114(2), C15–C14–Si1 128.9(3), C15–C14–H14 114(2), C14–Li1–C15 37.87(17), C16–C15–Li1 86.8(3), C20–C15–Li1 113.0(3), C44–C45 1.417(5), C44–Si2 1.806(3), C44–Li2 2.190(8), C45–Li2 2.271(8), C50–Li2 2.603(8), C44–H44 1.14(2), Li2–N3 2.035(7), Li2–N4 1.997(8), Si2–C44–H44 111.9(13), C45–C44–Si2 129.5(3), C45–C44–H44 116.0(13), C44–Li2–C45 36.98(16), C50–C45–Li2 86.6(3), C46–C45–Li2 114.7(3).

Bemerkenswert ist außerdem, dass das Lithiumzentrum der sterisch anspruchsvollen Silylgruppe ausweicht und von der entgegengesetzten Seite an die Benzylgruppe bindet. DFT-Rechnungen weisen den energetischen Unterschied der beiden Diastereomere auf M05-2X/6-31+G(d)-Niveau mit 5 kJ/mol aus (vgl. Abbildung 5.6). Dieser Energieunterschied lässt auf ein Verhältnis von ungefähr 90:10 schließen. Dennoch liegen beide Diastereomere im Kristall äquimolar vor. Nachdem sich die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen der Situation im Festkörper und in Lösung unterscheiden, können sich auch die energetischen Unterschiede zwischen Diastereomeren verändern. Allerdings lassen sich derartige Veränderungen nur sehr schwer theoretisch berechnen.^[176] Die gleichzeitige Kristallisation beider Diastereomere lässt sich daher auf Packungseffekte im Kristall zurückführen. Desweiteren fällt auf, dass die berechneten Strukturen lediglich eine η^2 -Koordination zeigen. Dieser Umstand kann auch Einfluss auf den Energieunterschied der beiden Diastereomere nehmen. Es erscheint aufgrund dieser Ergebnisse nicht möglich stereochemisch reines *(R,R)*-**91** im Kristall oder in Lösung zu erhalten.

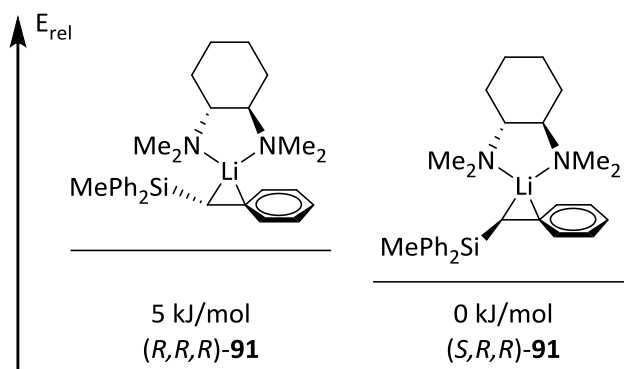
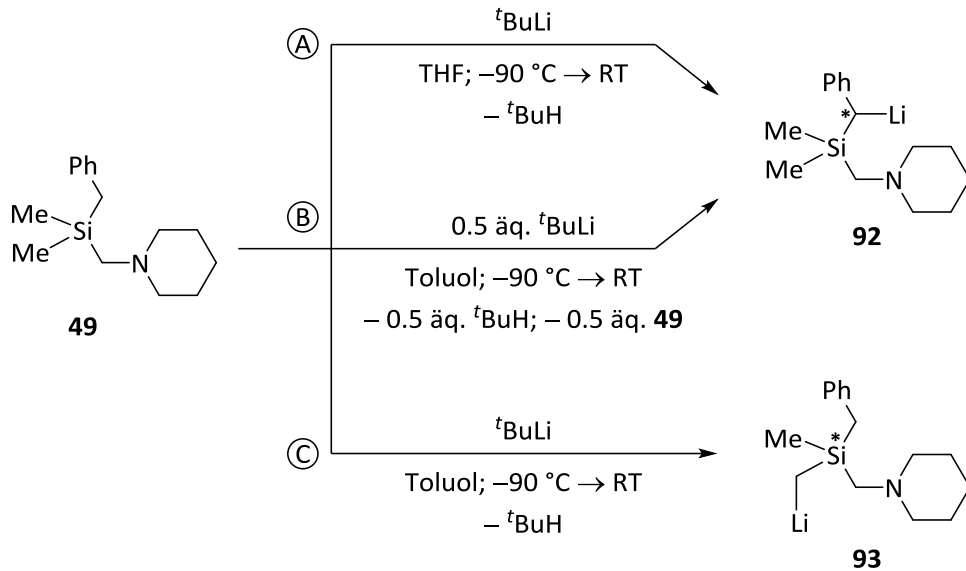


Abbildung 5.6 Berechnung der beiden möglichen Epimere von (*R,R*)-**91** auf M05-2X/6-31+G(d) Niveau.

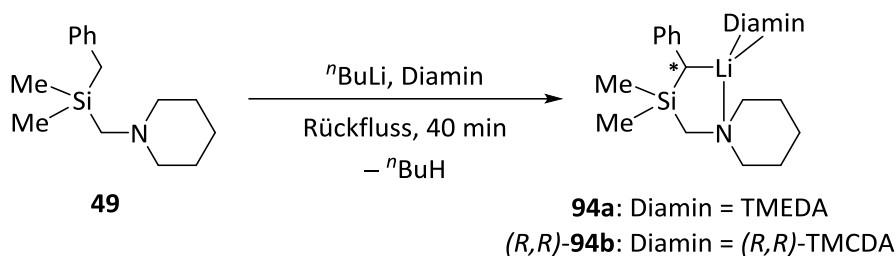
5.4. Einfügen eines intramolekularen Donors in das Silan

Um diese Limitierung auf dem Weg zu hohen Diastereomerenreinheiten zu überwinden, wurde ein koordinierender Seitenarm in das Substrat eingeführt. Dieser komplettiert die Koordinationssphäre am Lithiumkation und führt somit zu einer stärkeren Interaktion mit dem chiralen Auxiliär. Dies sollte der Übertragung der chiralen Information förderlich sein. Im eigenen Arbeitskreis wurde in der Vergangenheit das Deprotonierungsverhalten von Aminomethylsilanen intensiv untersucht. Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind dabei die Untersuchungen zur Deprotonierung von Benzoldimethyl(piperidinomethyl)silan (**49**).^[135] Dabei stellte sich heraus, dass die Deprotonierung an der thermodynamisch bevorzugten benzylic Position (**92**) nur in Anwesenheit von Lewis-basischen Additiven erfolgt (Schema 5.3, Weg A und B). Durch Ausschluss derartiger Additive wird die kinetisch bevorzugte Deprotonierung an der Methylgruppe (**93**) erhalten (Schema 5.3, Weg C).



Schema 5.3 Deprotonierung von **49** in Abhängigkeit von Lösungsmittel bzw. Lewis-basischen Additiven.^[134]

Durch Verwendung des weniger reaktiven *n*-Butyllithium in Verbindung mit Diaminliganden sollte sich demnach **49** wie gewünscht an der thermodynamisch bevorzugten benzylicischen Position deprotonieren lassen. Dies wird auch durch Verwendung der Methode von *H. Schumann* – Deprotonierung unter Rückfluss, zum Teil ohne Lösungsmittel – gefördert (Schema 5.4).^[170]



Schema 5.4 Benzyliche Deprotonierung von **49** durch *n*-Butyllithium in Anwesenheit von Diaminliganden.

In einem ersten Versuch wurde **49** mit *n*-Butyllithium und TMEDA unter diesen Bedingungen umgesetzt. Nach Abkühlen und Zugabe von 10 ml *n*-Pentan kristallisierte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ das gewünschte Deprotonierungsprodukt **94a** in Form grüner Blöcke. Die so erhaltenen Kristalle

waren für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet.^{xxxviii} Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des an der benzylichen Position lithierten Silans **49**, dessen Lithiumkation durch TMEDA koordiniert wird. Beide Moleküle unterscheiden sich dabei durch die Konfiguration am Carbanion. Durch intramolekulare Koordination des Piperidinomethylsubstituenten wird die Koordinationssphäre am Kation unter Ausbildung eines Fünfrings vervollständigt. Dieser Fünfring liegt ebenso wie der Zweite, der sich durch die Koordination des TMEDA ausbildet, in der typischen Briefumschlagkonformation vor.

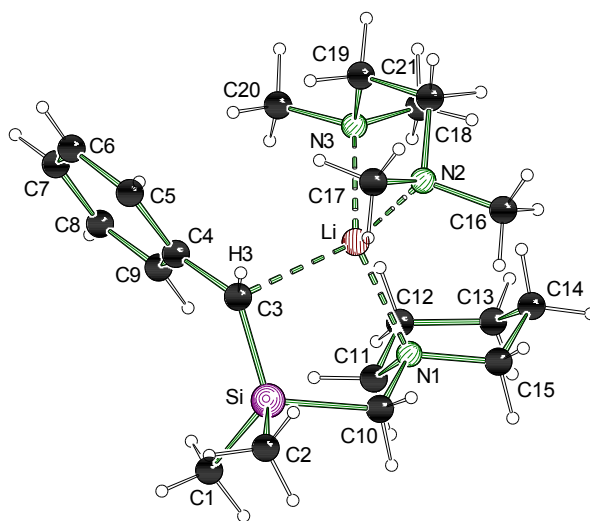


Abbildung 5.7 Molekülstruktur von **94a** im monoklinen Kristallsystem, beide Enantiomere in der asymmetrischen Einheit (nur eines abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Entsprechende Werte des zweiten Enantiomers sind in eckigen Klammern angegeben): Si1–C1 1.885(2) [1.879(2)], Si1–C2 1.887(2) [1.876(3)], Si1–C3 1.804(3) [1.805(2)], Si1–C10 1.903(2) [1.904(2)], C3–C4 1.445(3) [1.432(3)], C3–Li1 2.317(4) [2.276(4)], Li1–N1 2.183(4) [2.193(4)], Li1–N2 2.185(4) [2.172(4)], Li1–N3 2.211(4) [2.196(4)], C4–C3–Si1 130.02(19) [131.17(18)], C4–C3–H3 108.4(14) [111.5(13)], Si1–C3–H3 112.2(14) [109.2(13)], N1–Li1–C3 98.04(16) [96.46(16)], N2–Li1–N3 85.30(15) [84.90(15)]

Der Benzylsubstituent koordiniert nur über das benzyliche Kohlenstoffzentrum η^1 -artig an das Lithiumkation. Die C–C-Bindungslänge ist gegenüber der Struktur des nicht metallierten Benzylsilans **42** zwar verkürzt, aber länger als in der Struktur von (*R,R*)-**91** mit η^3 -Koordination.

^{xxxviii} Einkristallröntgenstrukturanalyse von **94a**: Grüne Blöcke 0.30 x 0.20 x 0.10 mm³, C₂₁H₄₀LiN₃Si, M_r = 369.59 g/mol, monoklin, Raumgruppe P2₁/n (14), a = 17.2976(17) Å, b = 17.0490(9) Å, c = 17.6035(17) Å, β = 116.317(12)°, V = 4653.3(8) Å³, Z = 8, ρ = 1.055 g/cm³. 34111 Reflexe mit 2 θ im Bereich von 4.778–51.996° gemessen. 9134 unabhängige Reflexe (R_{int} = 0.0562). R_1 = 0.0526, wR_2 = 0.1481 (alle Daten). Die benzylichen Protonen H3 und H24 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.

Dies spricht für eine stärkere Lokalisation der negativen Ladung am benzylichen Zentrum. Unterstützt wird dies durch die kleinere Winkelsumme am Carbanion von $350(3)^\circ$ bzw. $352(3)^\circ$. Allerdings ist diese Beurteilung nur aufgrund der Winkelsumme schwierig, da die Lokalisation des Wasserstoffatoms mit einem großen Fehler behaftet ist. Die C^- -Si-Bindung ist vergleichbar der Struktur von *(R,R)*-**91** verkürzt, was auf die Stabilisierung der negativen Ladung durch den α -Effekt des Siliciumzentrums zurückgeführt werden kann.

Das lithiierte Intermediat *(R,R)*-**94b** kristallisiert ebenfalls direkt aus der Reaktionslösung der Deprotonierungsreaktion ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur in Form grüner Blöcke. Das Kristallsystem ist triklin und die Raumgruppe $P1$ (Abbildung 5.8, links).^{xxxix} Die asymmetrische Einheit besteht wiederum aus beiden möglichen Diastereomeren. Im Gegensatz zu *(R,R)*-**91** weist die Benzylgruppe nur eine Bindung zwischen dem carbanionischen Zentrum und dem Lithiumkation auf. Die η^1 -Koordination steht durch die zusätzliche Koordination der Piperidinomethylgruppe im Einklang mit der gefundenen Koordinationszahl von vier am Lithium. Die Bindungsparameter der beiden Diastereomere unterscheiden sich stark, sind aber innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleich. Eine Diskussion erscheint vor diesem Hintergrund nicht sinnvoll.

In einem weiteren Kristall eines anderen Reaktionsansatzes wurde eine Struktur mit nur einem Diastereomer im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1$ gefunden (Abbildung 5.8, rechts).^{xl} Dieses Ergebnis konnte allerdings nicht reproduziert werden und lässt sich auf kinetische Effekte der Kristallisation zurückführen. Die Bindungsparameter dieser Struktur entsprechen im Wesentlichen der Struktur im triklinen Kristallsystem. Das Lithiumkation wird η^1 -artig vom Benzylsubstituenten koordiniert. Das benzyliche Zentrum weist dabei mit einer Winkelsumme von $355(2)^\circ$ fast vollständige Planarisierung auf. Auffällig ist jedoch, dass im diastereomerenreinen

^{xxxix} Einkristallröntgenstrukturanalyse von *(R,R)*-**94b** (CCDC 1005511): Grüne Blöcke $0.20 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$, $C_{25}H_{46}LiN_3Si$, $M_r = 423.68 \text{ g/mol}$, triklin, Raumgruppe $P1$ (1), $a = 8.9540(6) \text{ \AA}$, $b = 9.7970(6) \text{ \AA}$, $c = 15.6114(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.457(6)^\circ$, $\beta = 80.566(6)^\circ$, $\gamma = 73.495(6)^\circ$, $V = 1294.28(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.087 \text{ g/cm}^3$. 15594 Reflexe mit Θ im Bereich von 2.38 – 26.00° gemessen. 8906 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0396$). $R_1 = 0.0508$, $wR_2 = 0.0991$ (alle Daten). Absoluter Strukturparameter $0.19(17)$. Die benzylichen Protonen H3 und H28 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.

^{xl} Einkristallröntgenstrukturanalyse von *(S,R,R)*-**94b**: Grüne Blöcke $0.50 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$, $C_{25}H_{46}LiN_3Si$, $M_r = 423.68 \text{ g/mol}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$ (4), $a = 9.707(3) \text{ \AA}$, $b = 14.4272(12) \text{ \AA}$, $c = 10.1090(18) \text{ \AA}$, $\beta = 115.73(3)^\circ$, $V = 1275.4(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1.103 \text{ g/cm}^3$. 10532 Reflexe mit Θ im Bereich von 2.43 – 27.00° gemessen. 5492 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0224$). $R_1 = 0.0333$, $wR_2 = 0.0694$ (alle Daten). Absoluter Strukturparameter $0.07(07)$. Das benzyliche Proton H3 und die Protonen an den Stereozentren im Cyclohexylring (H20, H25) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.

Kristall ein anderes Konformer als im triklinen System mit beiden Diastereomeren kristallisierte. Der Piperidinomethylsubstituent ist dabei nach „unten“ und zur Seite des Phenylrings geklappt. Diese Anordnung wurde bereits in quadratisch-planaren Palladium-Komplexen mit einem zweizähligen (Piperidinomehtyl)silylmethyl-Liganden gefunden,^[177] aber bisher noch nicht in lithiierten Verbindungen beobachtet.

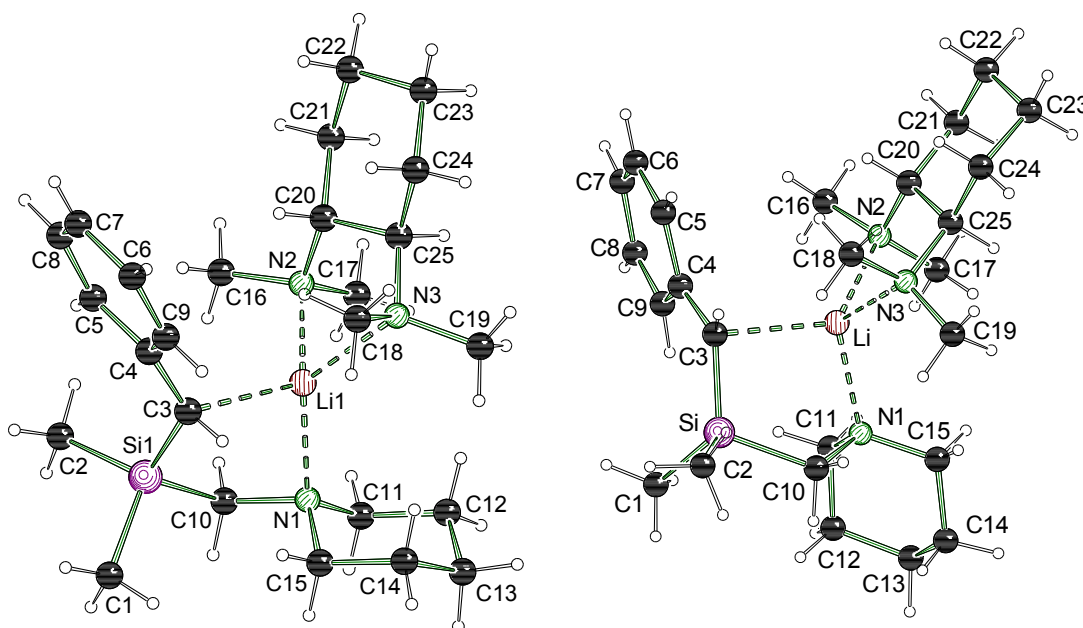


Abbildung 5.8 Molekülstruktur von *(R,R)*-**94b** im triklinen Kristallsystem, beide möglichen Diastereomere in der asymmetrischen Einheit (eines abgebildet, links). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (entsprechende Werte des zweiten Diastereomers sind in eckigen Klammern angegeben): Si1–C3 1.831(6) [1.803(6)], C3–C4 1.402(8) [1.454(8)], C3–H3 0.93(5) [0.99(4)], C3–Li1 2.335(10) [2.298(13)], Li1–N1 2.162(11) [2.148(12)], Li1–N2 2.084(9) [2.058(11)], Li1–N3 2.204(9) [2.188(12)], C4–C3–Si1 127.6(4) [126.8(4)], Si1–C3–H3 109(3) [104(2)], C4–C3–H3 112(3) [118(2)], N1–Li1–C3 93.6(4) [92.6(5)], N2–Li1–N3 83.0(4) [84.6(4)]. Molekülstruktur von *(S,R,R)*-**94b** im monoklinen Kristallsystem (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C3 1.8018(16), C3–C4 1.426(2), C3–H3 0.931(16), C3–Li1 2.310(3), Li1–N1 2.176(3), Li1–N2 2.096(3), Li1–N3 2.163(3), C4–C3–Si1 131.67(12), Si1–C3–H3 110.5(9), C4–C3–H3 112.4(9), N1–Li1–C3 100.63(11), N2–Li1–N3 84.99(10).

Um den Hintergrund der starken Abweichungen der Bindungsparameter in der Struktur mit beiden Diastereomeren sowie das Auftreten zweier unterschiedlicher Kristallsorten aufzuklären, wurden die unterschiedlichen Strukturen auf M05-2X/6-31+G(d) Niveau optimiert (vgl. Abbildung 5.9). Dabei konnten die im Kristall gefundenen Unterschiede der Bindungsparameter der Strukturen *(S,R,R)*-**94b** und *(R,R,R)*-**94b** nicht reproduziert werden. Außerdem weisen diese beiden keinen energetischen Unterschied auf. Die Konformere mit abgeknickten Piperidinomethyl-Substituenten liegen dagegen energetisch um 5 bzw. 10 kJ/mol darüber. Aufgrund dieser

Unterschiede liegt in Lösung ein kleiner Teil des Konformers (S,R,R) -**94b'** vor und kann unter den richtigen Bedingungen kristallisieren. Der Anteil von (R,R,R) -**94b'** ist durch den größeren Energieunterschied vernachlässigbar, so dass eine Kristallisation nicht zu erwarten ist.

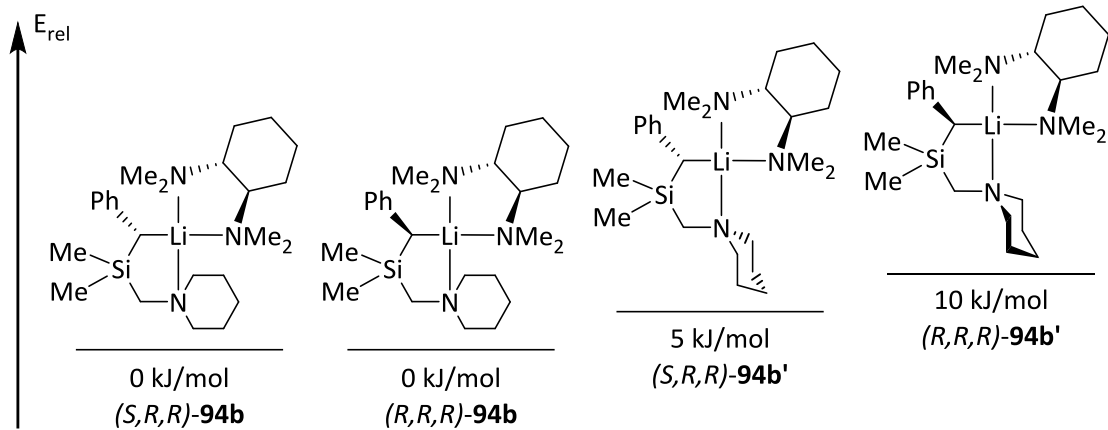
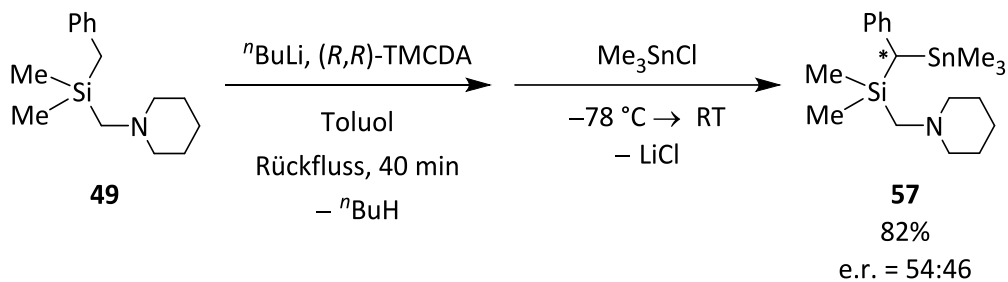


Abbildung 5.9 Berechnung der beiden möglichen Epimere und Konformere von (R,R) -**94b** auf M05-2X/6-31+G(d)-Niveau.

Nach den vorliegenden Ergebnissen lässt sich keine hohe Enantiomerenanreicherung erwarten. Der Vollständigkeit halber wurde Benzoldimethyl(piperidinomethyl)silan (**49**) in Anwesenheit von (R,R) -TMEDA mit *n*-Butyllithium in siedendem Toluol binnen 40 min deprotoniert und bei -78 °C mit Trimethylzinnchlorid umgesetzt. Das chirale Silan **57** wies sodann ein Enantiomerenverhältnis von 54:46 auf.



Schema 5.5 Asymmetrische Deprotonierung von **49** mit *n*-Butyllithium und (R,R) -TMEDA und Umsetzung zu **57**.

Werden die erhaltene Enantiomerenanreicherung von **57** und die gleichzeitige Kristallisation der beiden Diastereomere (S,R,R) -**94b** und (R,R,R) -**94b** betrachtet, führt die Einführung des zusätzlichen achiralen Seitenarms nicht wie erwartet zu einer Erhöhung der Energiedifferenz

zwischen beiden Diastereomeren sondern senkt sie viel mehr. Hohe stereochemische Selektivität kann also auf diesem Weg nicht erreicht werden.

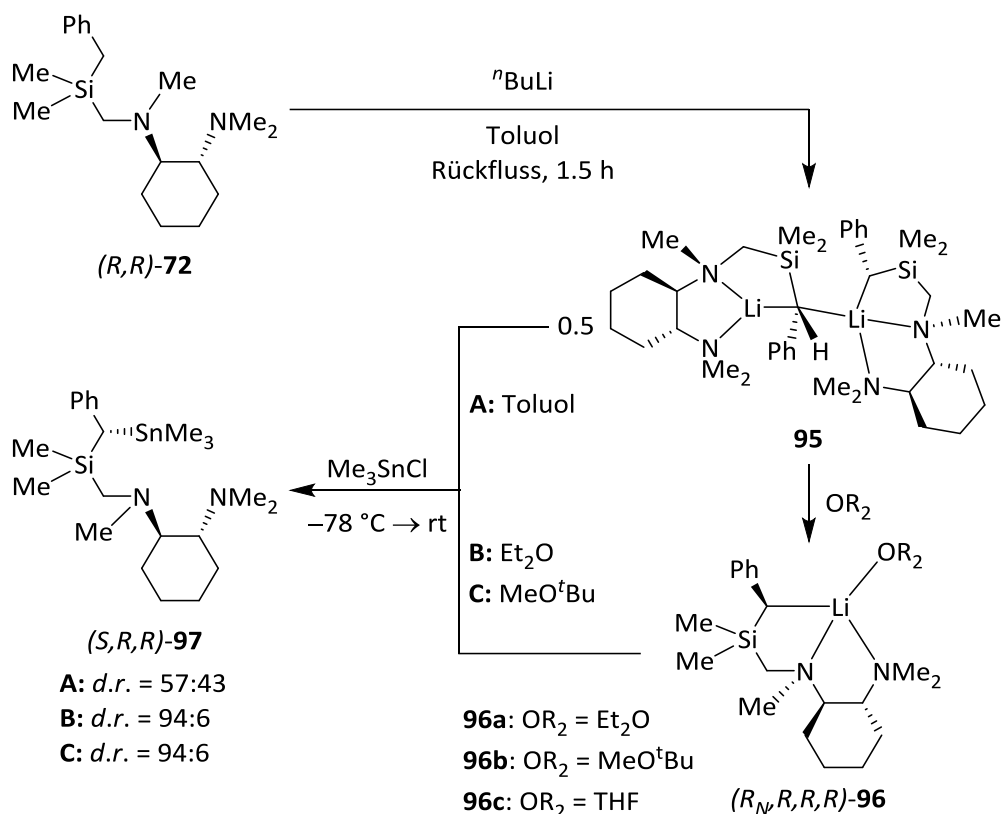
5.5. Einbau von (*R,R*)-TMEDA als chiralem Auxiliar in das Benzylsilan

Nachdem bisher weder die bloße Verwendung eines chiralen Auxiliars noch eine zusätzliche Koordinationsstelle im Benzylsilan zu einer nennenswerten stereochemischen Anreicherung geführt haben, soll nun das chirale Auxiliar nach dem Vorbild von (*S*)-**85** in das Benzylsilan integriert werden. Wie vor einigen Jahren im eigenen Arbeitskreis gezeigt werden konnte, kann (*R,R*)-TMEDA an der Methylgruppe deprotoniert werden und somit leicht in Benzylsilane eingeführt werden.^[68,178] Das dazu nötige Benzylchloridimethylsilan kann durch Grignard-Reaktion aus Dichlordimethylsilan entsprechend einer Literaturvorschrift gewonnen werden. Auf diese Weise ist es möglich das TMEDA-substituierte Silan (*R,R*)-**72** in zwei Schritten mit einer Gesamtausbeute von 60% zu erhalten. Um nur die thermodynamisch bevorzugte Benzyllithiumverbindung **95** zu erhalten und Nebenreaktionen zu verhindern, wurde die Deprotonierungsreaktion von (*R,R*)-**72** wiederum in siedendem Toluol mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium binnen 1.5 h durchgeführt. Allerdings führte die Reaktion mit Trimethylzinnchlorid wiederum nur zu einer schwachen diastereomeren Anreicherung (d.r. = 57:43; Schema 5.6, Reaktionsweg A).

Die metallierte Verbindung **95**^{XLI} konnte bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von Nadeln aus *n*-Pentan gezüchtet werden.^{XLII} Die Kristalle waren für die Strukturaufklärung per Röntgendiffraktometrie geeignet. Das Kristallsystem war monoklin und die Raumgruppe C_2 . Die asymmetrische Einheit enthielt ein Aggregat aus zwei Molekülen des lithiierten Silans (*R,R*)-**72** und zwei Molekülen *n*-Pentan (Abbildung 5.10).

^{XLI} Verbindung **95** besteht aus zwei Epimeren der metallierten Verbindung (*R,R*)-**72**, die sich nur in der Konfiguration am benzylicen Kohlenstoffzentrum unterscheiden. Alle Konfigurationen im Cyclohexylfragment sind *R* und beide stereogenen Stickstoffzentren weisen *S_N*-Konfiguration auf. Die beiden Epimere sind durch zusätzliche Kontakte zwischen den Benzylgruppen und Lithiumzentren miteinander verknüpft.

^{XLII} Einkristallröntgenstrukturanalyse von **95** · 2 *n*-Pentan (CCDC 1005512): Ein Molekül *n*-Pentan wurde mit dem Werkzeug SQUEEZE der Platon Software Suite^[179] entfernt. Gelbe Blöcke 0.60 x 0.30 x 0.20 mm³, C₄₃H₇₈Li₂N₄Si₂, M_r = 721.15 g/mol, monoklin, Raumgruppe C_2 (5), $a = 22.973(6)\text{ \AA}$, $b = 11.338(2)\text{ \AA}$, $c = 19.2030(18)\text{ \AA}$, $\beta = 102.603(14)^{\circ}$, $V = 4881.2(16)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 0.981\text{ g/cm}^3$. 18801 Reflexe mit Θ im Bereich von $2.38\text{--}26.00^{\circ}$ gemessen. 9208 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0410$). $R_1 = 0.0555$, $wR_2 = 0.1469$ (alle Daten). Absoluter Strukturparameter $-0.07(11)$. Die benzylicen Protonen H1 und H20 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.



Schema 5.6 Benzylische Lithiierung von *(R,R)*-72, Kontrolle der Stereochemie und sich anschließende Reaktion mit einem Elektrophil. Auf die Darstellung weiter Li-C-Bindungen in Verbindung **95** wurde zum leichteren Verständnis der Verbindung verzichtet.

Die Verknüpfung zwischen beiden Epimeren kommt durch Kontakte zwischen C20...Li1 und C5...Li2 zustande. Beide Fragmente weisen S_N -Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum auf. Werden beide Fragmente für sich betrachtet, kann den benzylischen Kohlenstoffen C1 (*R*)-Konfiguration bzw. C20 (*S*)-Konfiguration zugewiesen werden, was die beobachtete schlechte Diastereomerenanreicherung erklärt.

Aufgrund seiner ungewöhnlichen Struktur weist das nicht symmetrische Aggregat **95** zwei verschiedene Benzyleinheiten auf. Die erste Einheit bindet über die Kohlenstoffzentren C1 und C5 η^1 -artig an die Lithiumatome Li1 bzw. Li2 über dieselbe Seite. Dabei ist das aromatische System leicht abgelenkt, was auch der Winkel C1-C2-C5 von 174.3(2)° zeigt. Im Gegensatz dazu bindet die zweite Benzyleinheit über das Kohlenstoffzentrum C1 über beide Seiten an die Lithiumzentren Li1 und Li2. Das C_α-Kohlenstoffzentrum weist folglich ein trigonal-bipyramidales Bindungsmuster auf.

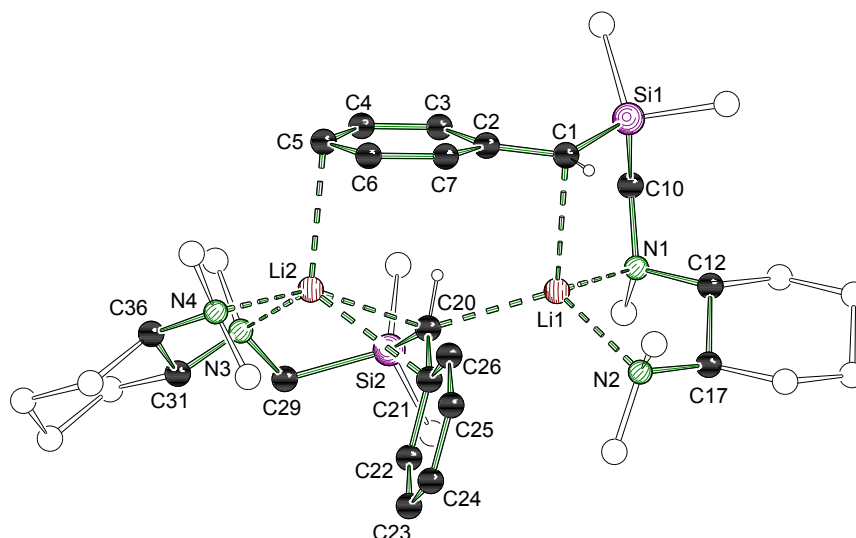


Abbildung 5.10 Molekülstruktur des Aggregats **95** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die benzylichen Protonen abgebildet. Auf eine Darstellung der enthaltenen Lösungsmittelmoleküle wurde ebenso verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.820(3), C1–H1 0.99(4), C1–C2 1.408(5), C2–C3 1.417(5), C2–C7 1.427(4), C3–C4 1.366(5), C4–C5 1.405(5), C5–C6 1.398(6), C6–C7 1.357(5), Li1–C1 2.590(6), Li1–C20 2.361(6), Li1–N1 2.099(5), Li1–N2 2.154(5), Si2–C20 1.831(3), C20–H20 0.98(3), C20–C21 1.437(4), C21–C26 1.401(4), C21–C22 1.426(4), C22–C23 1.370(4), C23–C24 1.386(5), C24–C25 1.387(5), C25–C26 1.386(4), Li2–C20 2.379(6), Li2–C21 2.620(6), Li2–C5 2.638(6), Li2–N3 2.080(6), Li2–N4 2.133(6), C2–C1–Si1 126.8(2), Si1–C1–H1 118(2), C2–C1–H1 112(2), C21–C20–Si2 125.8(2), Si2–C20–H20 117.3(18), C21–C20–H20 115.2(18), Li1–C20–Li2 136.6(2).

Die Winkelsummen an den Atomen C1 bzw. C20 betragen $357(4)^\circ$ bzw. $358(4)^\circ$, was für beide Benzylanionen sp^2 -Hybridisierung und Ladungsstabilisierung per Mesomerie bedeutet. Dieser Befund steht im Einklang mit den zusätzlich gefundenen Kontakten der Benzyleinheiten zu weiteren Kationen ($C20 \cdots Li1$ und $C5 \cdots Li2$). Darüber hinaus sind die Si–C $_{\alpha}$ -Bindungen im Vergleich zu den anderen Strukturen leicht verlängert, aber dennoch kürzer als die durchschnittliche Si–C(sp^3)-Bindung^{XLIII}. Dies weist auf eine geringere Ladungsstabilisierung über den α -Effekt des Siliciums hin, was im Einklang mit der zusätzlichen Stabilisierung durch das zweite Lithiumkation steht. Um genaueren Einblick in diese zusätzlichen C \cdots Li-Bindungen zu erhalten, wurden die Molekülorbitale des Aggregats **95** berechnet (Abbildung 5.11). Das HOMO ist hauptsächlich am C $^-$ -Zentrum lokalisiert. Weitere Elektronendichte kann aber an den Zentren C $_p$ und C $_o$ gefunden werden. Die Wechselwirkung C $_p \cdots Li$ ist somit nicht nur ionischer, sondern auch leicht kovalenter

^{XLIII} Die Kristallstrukturdatenbank CSD^[180] enthält 30172 Kristallstrukturen mit mindestens einer Si–C-Bindung. Zusammen weisen diese Strukturen 253308 Si–C-Bindungslängen auf. Nach Vernachlässigung von 934 Bindungslängen kleiner als 1.74 Å und 1117 Bindungslängen größer als 2.00 Å, beträgt der Durchschnittswert der verbliebenen Daten 1.87 Å. Dieser Wert kann als Bindungslänge einer typischen Si–C-Bindung aufgefasst werden.

Natur. Außerdem ist die Elektronendichte fast symmetrisch zur Benzylebene und ist somit auch auf der den Lithiumkationen abgewandten Seite lokalisiert. Das HOMO-1 ist von gleicher Gestalt, was den verbrückenden Bindungsmodus erklärt.

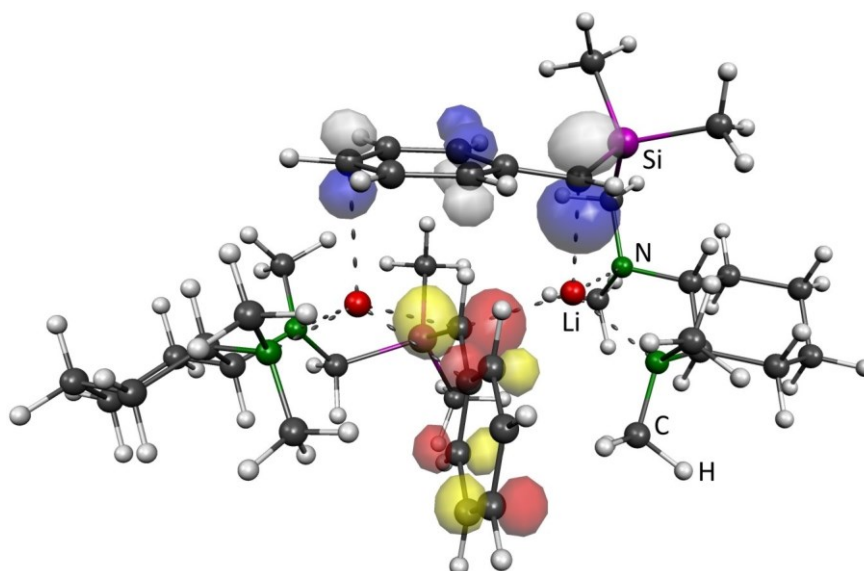


Abbildung 5.11 Molekülorbitale von **95** (HOMO: weiß/blau, HOMO-1: gelb/rot; Molekül Darstellung, *surface cut-off* 0.07); Strukturoptimierung auf M05-2X/6-31+G(d) Niveau.

Quantenchemische Rechnungen der monomeren Komponenten von **95** ergaben einen Energieunterschied von 1 kJ/mol für diese Diastereomere. Dieser geringe Energieunterschied erklärt das äquimolare Verhältnis zwischen diesen. Die beiden weiteren möglichen Diastereomere mit R_N -Konfiguration weisen mit maximal 5 kJ/mol auch nur eine geringfügig höhere energetische Lage auf. Durch die starke Bindung der η^3 -Koordination liegt die Barriere für die Epimerisierung zwischen (S_N,S) -**98** und (S_N,R) -**98** mit 111 kJ/mol relativ hoch, kann aber in siedendem Toluol problemlos überwunden werden. Durch die Aggregation zu **95** werden pro Einheit mindestens 38 kJ/mol gewonnen (vgl. Abbildung 5.12). Somit kann keinerlei stereochemische Anreicherung erreicht werden.

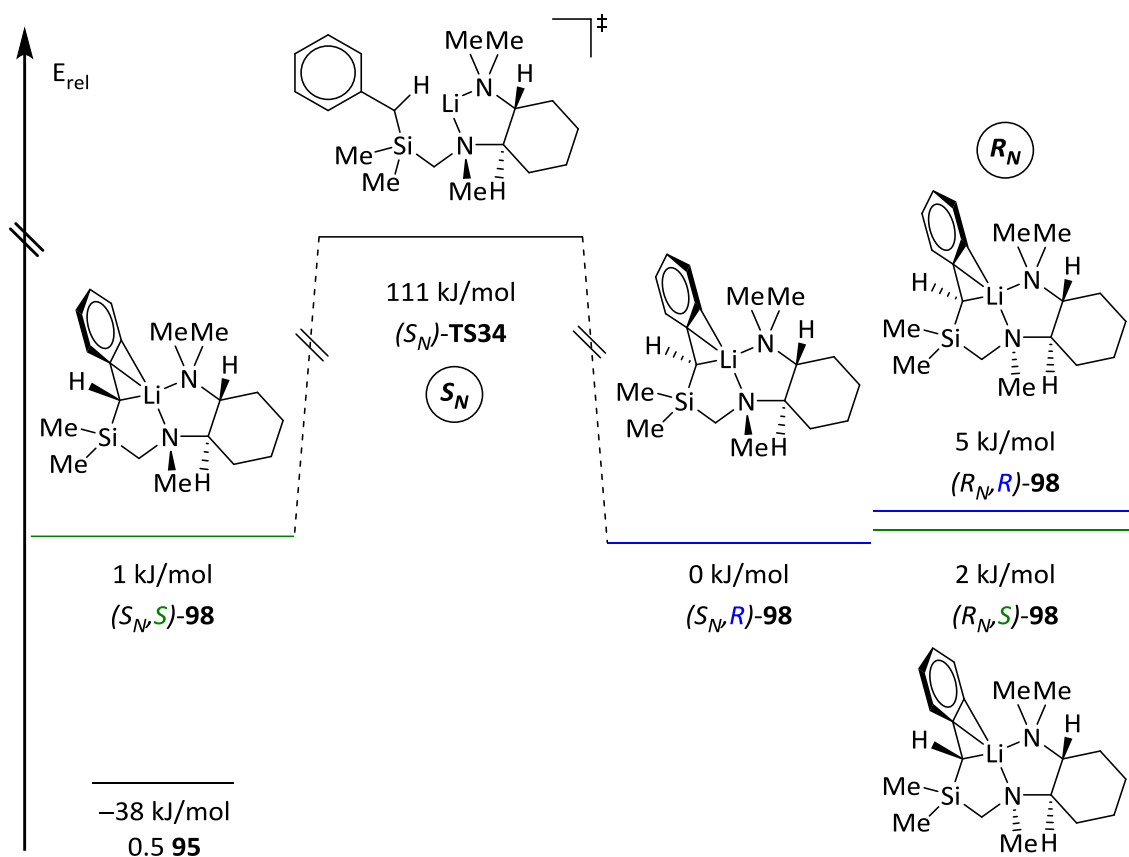


Abbildung 5.12 Relative Energien der möglichen Stereoisomere des Monomers von **95** im Vergleich zum Dimer und Übergangszustand für die Epimerisierung (**TS34**).

Epimerisierung durch Zusatz von koordinierenden Additiven

Durch Zusatz von Diethylether wird das dimere Aggregat **95** in die monomere Verbindung (*R_N,R,R,R*)-**96a**^{XLIV} aufgespalten (vgl. Schema 5.6). Dabei scheint es sich um eine generelle Reaktivität zu handeln, da durch Zugabe von *tert*-Butylmethylether (MTBE) die entsprechende

^{XLIV} Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*R_N,R,R,R*)-**96a** (CCDC 1005513): Gelbe Blöcke, 0.20 x 0.10 x 0.05 mm³, C₂₃H₄₃LiN₂OSi, M_r = 398.62 g/mol, orthorhombisch, Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ (19), *a* = 8.9067(9) Å, *b* = 16.1715(19) Å, *c* = 17.505(2) Å, *V* = 2521.4(5) Å³, *Z* = 4, ρ = 1.050 g/cm. 15091 Reflexe mit Θ im Bereich von 2.33–26.00° gemessen. 4950 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.0407). *R*₁ = 0.0499, *wR*₂ = 0.1217 (alle Daten). Absoluter Strukturparameter -0.18(17). Das benzyliche Proton H1 wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert. Von insgesamt fünf verschiedenen Kristallen wurden die Zellkonstanten bestimmt und stimmten mit den Konstanten des gemessenen Kristalls überein.

monomere Verbindung (*R_N,R,R,R*)-**96b**^{XLV} erhalten wurde. Beide Verbindungen konnten ebenfalls bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus *n*-Pentan kristallisiert werden. Der Ether bindet über das Lewis-basische Sauerstoffzentrum an das Lithiumkation und bricht somit das Aggregat **95** unter Erhalt der Koordinationszahl vier auf. Die stereogenen Stickstoffzentren beider Verbindungen (*R_N,R,R,R*)-**96** weisen nun *R_N*-Konfiguration und die benzylicischen Carbanionen *R*-Konfiguration auf. Die gefundene η^1 -Koordinations der Benzylgruppen führen zu verlängerten $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\alpha}$ -Bindungen von $1.431(3)\text{ \AA}$ (**96a**) und $1.435(5)\text{ \AA}$ (**96b**) relativ zu **95**. Die Winkelsummen am benzylicischen Zentrum weisen mit $354(3)^{\circ}$ (**96a**) und $355(4)^{\circ}$ (**96b**) auf fast vollständige Planarisierung hin. Die Strukturen **96a** und **96b** weisen keine nennenswerten Unterschiede auf. Lediglich die Bindungen zum Lithiumzentrum sind geringfügig verlängert und die Si-C_{α} -Bindung ist in der Struktur **96b** kürzer als in **96a**.

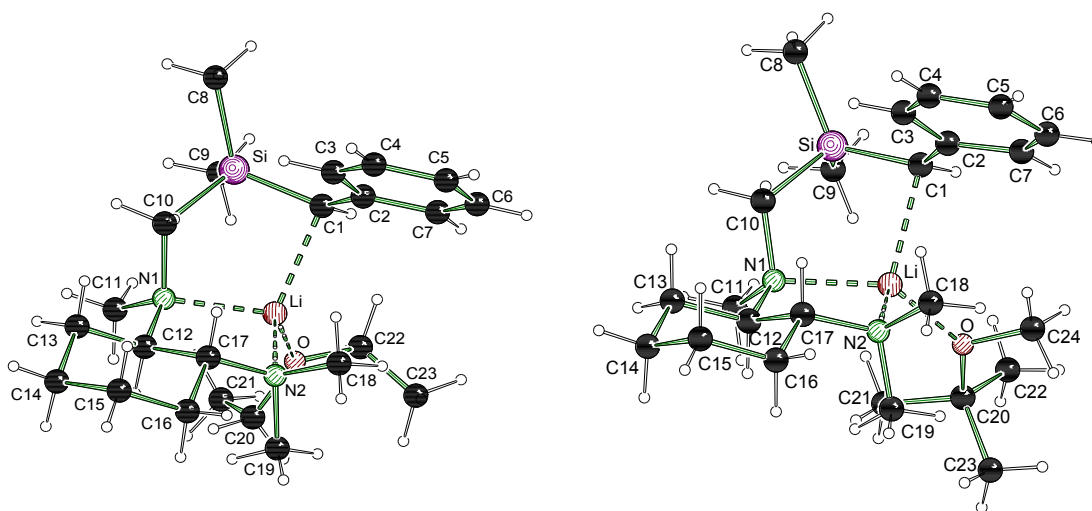


Abbildung 5.13 Molekülstruktur der Verbindungen (*R_N,R,R,R*)-**96a** (links) und (*R_N,R,R,R*)-**96b** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$] von (*R_N,R,R,R*)-**96a**: Si–C1 $1.811(2)$, C1–C2 $1.431(3)$, C1–H1 $0.96(2)$, Li–C1 $2.250(5)$, Li–N1 $2.116(5)$, Li–N2 $2.077(5)$, Li–O $1.994(5)$, C2–C1–Si $125.48(19)$, Si–C1–H1 $115.4(14)$, C2–C1–H1 $113.5(14)$, N1–Li–N2 $87.20(19)$, O–Li–C1 $112.2(2)$; und (*R_N,R,R,R*)-**96b**: Si–C1 $1.795(3)$, C1–C2 $1.435(4)$, C1–H1 $0.90(2)$, Li–C1 $2.307(6)$, Li–N1 $2.145(6)$, Li–N2 $2.095(6)$, Li–O $2.013(5)$, C2–C1–Si $126.7(3)$, Si–C1–H1 $115.5(17)$, C2–C1–H1 $113.0(17)$, N1–Li–N2 $86.6(2)$, O–Li–C1 $107.5(2)$.

^{XLV} Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*R_N,R,R,R*)-**96b** (CCDC 1005514): Gelbe Nadeln, $0.20 \times 0.06 \times 0.02\text{ mm}^3$, $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{LiN}_2\text{OSi}$, $M_r = 412.65\text{ g/mol}$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (19), $a = 8.8020(13)\text{ \AA}$, $b = 15.9171(19)\text{ \AA}$, $c = 18.343(2)\text{ \AA}$, $V = 2570.0(6)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 2570.0(6)\text{ g/cm}^3$. 17960 Reflexe mit Θ im Bereich von $2.56\text{--}24.99^{\circ}$ gemessen. 4537 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0867$). $R_1 = 0.0539$, $wR_2 = 0.1009$ (alle Daten). Absoluter Strukturparameter $-0.18(18)$. Das benzylicische Proton H1 wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.

Zum Verständnis der in den Kristallstrukturen aufgefundenen Konfigurationen am Carbanion und am Aminomethylstickstoffzentrum wurden die vier möglichen Diastereomere von **96a** berechnet. Beide Diastereomere mit *R*-Konfiguration am Carbanion sind um mindesten 6 kJ/mol günstiger als die entsprechenden *S*-konfigurierten Epimere. Das Epimer des im Kristall gefundenen (*R_N,R,R,R*)-**96a** mit *S*-Konfiguration am Carbanion liegt energetisch um 7 kJ/mol höher. Nach der Arrhenius-Gleichung entspricht dies einem Verhältnis von 95:5.

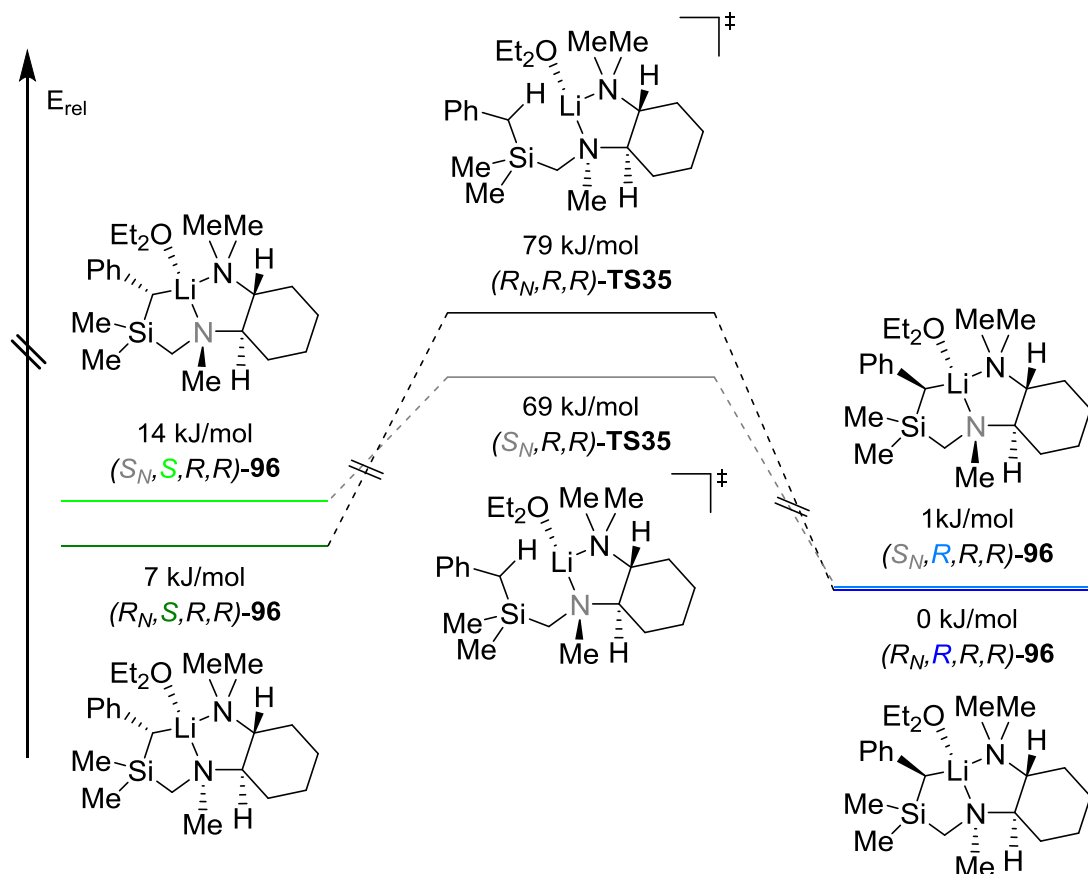


Abbildung 5.14 Epimerisierung am carbanionischen Zentrum von **96a** in Abhängigkeit der Konfiguration des stereogenen Stickstoffatoms.

Die Barriere der Epimerisation [(R_N, R, R, R) -TS35] liegt bei 79 kJ/mol und kann somit auch bei niedrigerer Temperatur erreicht werden. Das Isomer (S_N, R, R, R) -**96a** liegt mit nur 1 kJ/mol knapp darüber. Es ist also davon auszugehen, dass dieses in Lösung ebenfalls vorliegt, aber nicht kristallisiert. Der Prozess der Umwandlung von (R_N, R, R, R) -**96a** in (S_N, R, R, R) -**96a** wurde nicht weiter

untersucht.^{XLVI} Die Aktivierungsenergie für die Epimerisierung mit S_N -Konfiguration [(S_N, R, R)-**TS35**] ist mit 69 kJ/mol sogar deutlich niedriger.

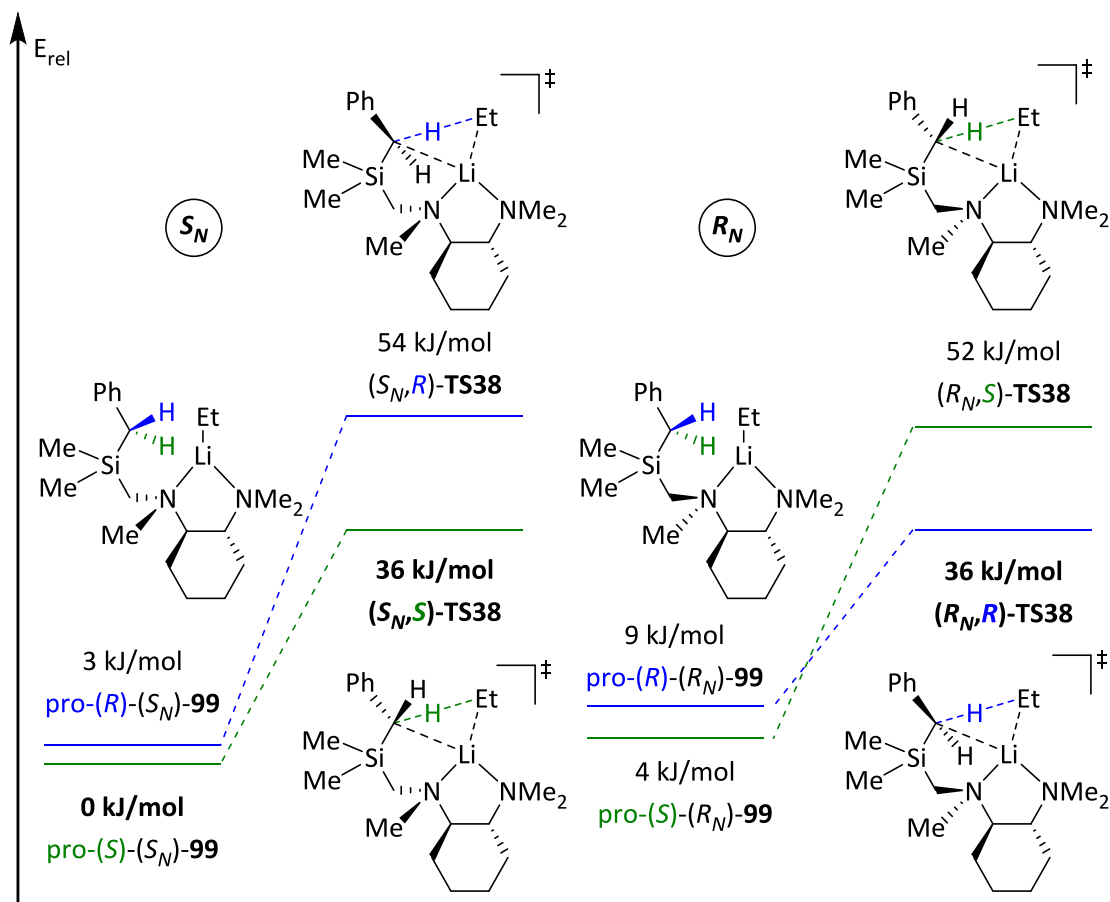


Abbildung 5.15 Deprotonierung von (R, R)-**72** mit Ethyllithium. Nur die im Übergangszustand neu gebildeten Stereozentren sind ausgezeichnet. Es handelt sich durchweg um diastereomere Verbindungen, sortiert nach S_N - (links) bzw. R_N -Konfiguration (rechts).

Neben den relativen Energien der metallierten Verbindung **96a** wurde auch die diastereoselektive Deprotonierung anhand eines Modells mit Ethyllithium untersucht (vgl. Abbildung 5.15). Dafür

^{XLVI} Analog der Inversion am stereogenen, carbanionischen Zentrum^[162] ist davon auszugehen, dass nach einem Bruch der Li–N-Bindung eine Inversion am Stickstoffzentrum und eine Rotation um die C_{hexyl}–N-Bindung erfolgt und anschließend die Li–N-Bindung erneut ausgebildet wird. Ähnlich dem Carbanion ist die Inversion am Stickstoff auch bei sehr niedrigen Temperaturen möglich.^[6] Der Bruch der Li–N-Bindung ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Inversion. Gerade in Lewis-basischen Lösungen ist dies auch bei tiefer Temperatur möglich.

wurden die vier entsprechenden pro-chiralen Isomere des Aggregats (**99**) aus (*R,R*)-**72** und dem Lithiumalkyl sowie die entsprechenden Übergangszustände berechnet (vgl. Abbildung 5.15). Die mit 36 kJ/mol niedrigsten Barrieren führen zu beiden Konfigurationen am Carbanion. Ein Wechsel des Lithiumalkyls zum sterisch anspruchsvolleren *iso*-Propyllithium ergab mit 34 kJ/mol [*(S_N,S,R,R)*-**TS36**] und 36 kJ/mol [*(R_N,R,R,R)*-**TS36**] für die relevanten Barrieren das gleiche Bild. Auch mit der noch größeren Base *tert*-Butyllithium kann keine Anreicherung erzielt werden. Hier liegen die relevanten Barrieren bei 46 kJ/mol [*(S_N,S,R,R)*-**TS37**] bzw. 45 kJ/mol [*(R_N,R,R,R)*-**TS37**].^{XLVII}

Durch eine kinetisch kontrollierte, diastereo-differenzierende Deprotonierung kann daher keine stereochemische Anreicherung erreicht werden. Eine beobachtete stereochemische Anreicherung kann also nur durch thermodynamische Effekte auftreten. Dazu muss die Reaktion bei Temperaturen durchgeführt werden, bei der die Aktivierungsenergie für die Epimerisierung zur Verfügung steht. Dies ist bei Raumtemperatur oder in siedendem Toluol der Fall. Somit war es möglich, das stereochemisch nicht angereicherte Aggregat **95** in die stereochemisch angereicherten, monomeren Verbindungen (*R_N,R,R,R*)-**96** durch Zugabe einer Lewis-Base umzuwandeln.

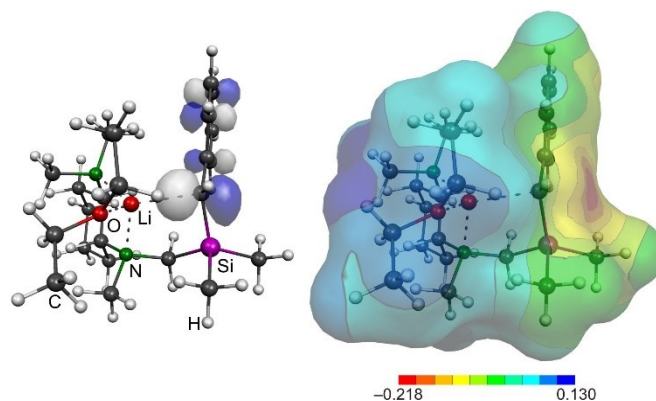


Abbildung 5.16 HOMO von (*R_N,R,R,R*)-**96a** (links; Cutoff 0.07) und elektrostatisches Potential auf der Connolly Oberfläche (rechts; Probenradius 1.4 Å).

Den nächsten Schritt stellt die Reaktion der diastereo-angereicherten, lithiierten Verbindung mit einem Elektrophil dar. Um beurteilen zu können, wie diese Reaktion abläuft wurden die Molekülorbitale und das elektrostatische Potential von (*R_N,R,R,R*)-**96a** berechnet. Dabei zeigt sich,

^{XLVII} Die vollständigen Daten sind im Anhang unter Kapitel 10.2.4 aufgeführt.

dass das HOMO zu einem nennenswerten Teil auf der der Li–C-Bindung abgewandten Seite lokalisiert ist. Außerdem ist klar zu erkennen, dass die negative Ladung stark am benzylichen Kohlenstoffatom zentriert und sterisch wenig abgeschirmt ist (vgl. Abbildung 5.16). Es ist somit davon auszugehen, dass Reaktionen mit Elektrophilen unter Inversion der Konfiguration verlaufen.

Aufbauend auf diesen erfolgversprechenden Ergebnissen der Strukturen (*R_N,R,R,R*)-**96** und der DFT-Rechnungen, wurden Abfangreaktionen nach der Zugabe von Diethylether oder MTBE durchgeführt (Schema 5.6, Reaktionsweg B und C) und führten zu Diastereomerenanreicherungen von d.r. = 89:11 (Tabelle 5.1, Eintrag 2). Dabei spielte das Verhältnis zwischen Toluol und Lewis-Base (2.5:1 bis 12.5:1) keine Rolle für die Diastereoselektivität. Die beste stereochemische Anreicherung wurde in reinen etherischen Lösungsmittel erreicht (d.r. = 94:6; Tabelle 5.1, Eintrag 4 und 5). Dieses Verhältnis stimmt gut mit dem aus den quantenchemischen Rechnungen vorhergesagten überein.

Tabelle 5.1 Synthese von (*S,R,R*)-**97** ([a] Rohprodukt; [b] Toluol vor Zugabe des Additivs im Vakuum entfernt; [c] Me₃SnBr als Elektrophil bei –90 °C verwendet).

Nr.	Additiv	d. r.	Ausbeute
1	./.	57:43	72%
2	1.6 ml Et ₂ O	89:11	89% ^[a]
3	8 ml Et ₂ O	89:11	84% ^[a]
4	10 ml Et ₂ O ^[b]	94:6	58%
5	10 ml MeO ^t Bu ^[b]	94:6	55%
6	10 ml Et ₂ O ^[b]	> 99:1 ^[c]	57%

Um die Reaktion bei noch tieferen Temperaturen durchführen zu können, bot sich ein Wechsel zum reaktiveren Bromtrimethylstannan an. Damit konnte bei –90 °C ein Diastereomerenverhältnis größer 99:1 realisiert werden (Tabelle 5.1, Eintrag 6). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung mit dem Elektrophil stereoselektiv verläuft.

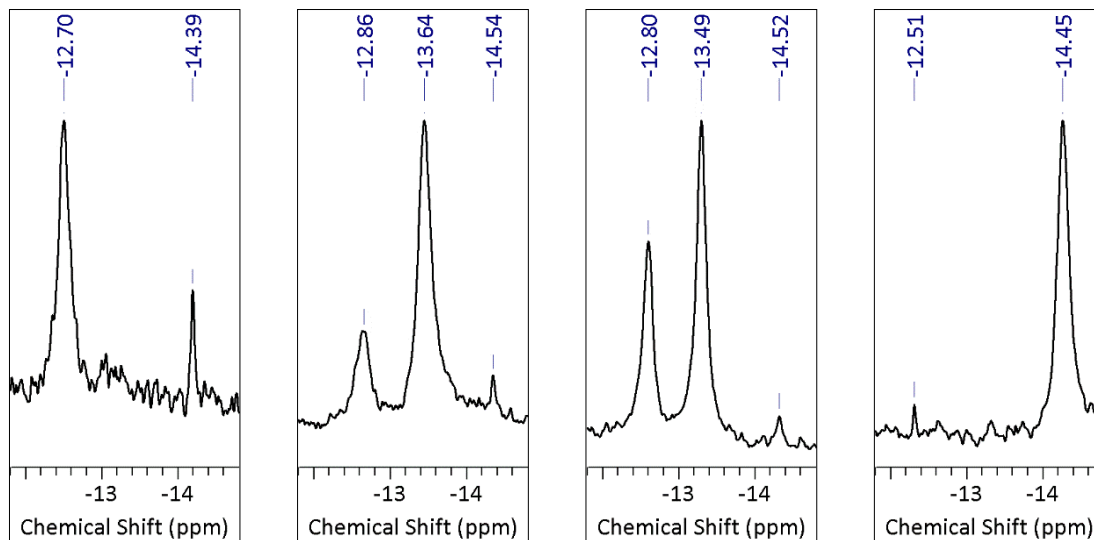


Abbildung 5.17 Ausschnitte aus den $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR Spektren von **95**, (R_N,R,R,R) -**96a**, (R_N,R,R,R) -**96b** und (R_N,R,R,R) -**96c** (von links nach rechts).

Das ^{29}Si -NMR Spektrum bestätigt diesen Einfluss des Lösungsmittels. Das Hauptsignal von **95** ($\delta = -12.7$ ppm) wird auch im Spektrum von (R_N,R,R,R) -**96a** und (R_N,R,R,R) -**96b** in C_6D_6 gefunden. Ein Wechsel des Lösungsmittels hin zu perdeutertem Tetrahydrofuran unter Bildung von (R_N,R,R,R) -**96c**, vermindert dieses Signal deutlich (vgl. Abbildung 5.17). Daher kann angenommen werden, dass etherische Lösungsmittel einen Reaktionsweg der Racemisierung blockieren, der in unpolaren Lösungsmitteln auftritt. Was auch im Einklang mit dem Verschwinden des Signales bei -13.6 bzw. -13.5 ppm steht. Dies führt zur höheren Diastereoselektivität in reinen etherischen Lösungsmitteln. Allerdings tritt dieser Austauschprozess auch noch in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran auf der NMR-Zeitskala auf. Durch schrittweises Absenken der Temperatur auf -65 °C wurde versucht, diesen Prozess zu unterdrücken, was allerdings nicht gelang (Abbildung 5.18).

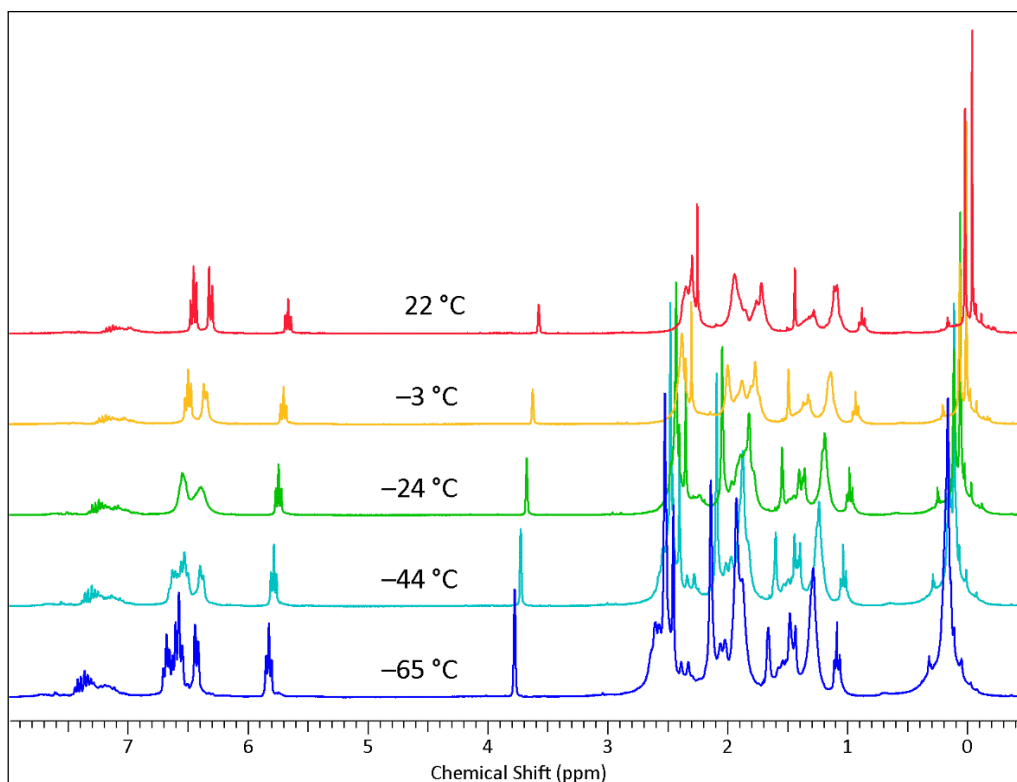


Abbildung 5.18 ^1H -NMR von (R,R,R,R) -**96c** in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran bei verschiedenen Temperaturen. (Das entsprechende $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -Spektrum ist im experimentellen Teil zu finden.)

Um den stereochemischen Weg der Abfangreaktion zu bestimmen, wurde das stereochemisch angereicherte Silan (S,R,R) -**97** in Aceton mit Methyljodid umgesetzt (Abbildung 5.19, links). Das erhaltene Ammoniumjodid (S,R,R) -**100** fiel über Nacht ohne Veränderung des Diastereomerenverhältnisses aus. Durch wiederholte Umkristallisation aus Tetrahydrofuran konnte (S,R,R) -**100** angereichert werden. Eine diastereomerenreine Probe wurde durch Verwendung des diastereomerenreinen, stannylierten Silans (S,R,R) -**97** erhalten. Somit war es per röntgenographischer Strukturanalyse möglich, die Konfiguration des benzylichen Kohlenstoffatoms als *S* zu bestimmen (Abbildung 5.19, rechts).^{XLVIII} Die Umsetzung der lithiierten Verbindung mit einem Elektrophil erfolgt also wie vermutet unter Inversion der Konfiguration.

^{XLVIII} Einkristallröntgenstrukturanalyse von (S,R,R) -**100** (CCDC 1005515): Farblose Plättchen, $0.30 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$, $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{IN}_2\text{SiSn}$, $M_r = 623.29 \text{ g/mol}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$ (4), $a = 8.7778(6) \text{ \AA}$, $b = 10.5752(11) \text{ \AA}$, $c = 15.399(2) \text{ \AA}$, $\beta = 92.113(9)^\circ$, $V = 1428.4(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1.449 \text{ g/cm}^3$. 9807 Reflexe mit Θ im Bereich von $2.17\text{--}25.00^\circ$ gemessen. 5050 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0396$). $R_1 = 0.0540$, $wR_2 = 0.1292$

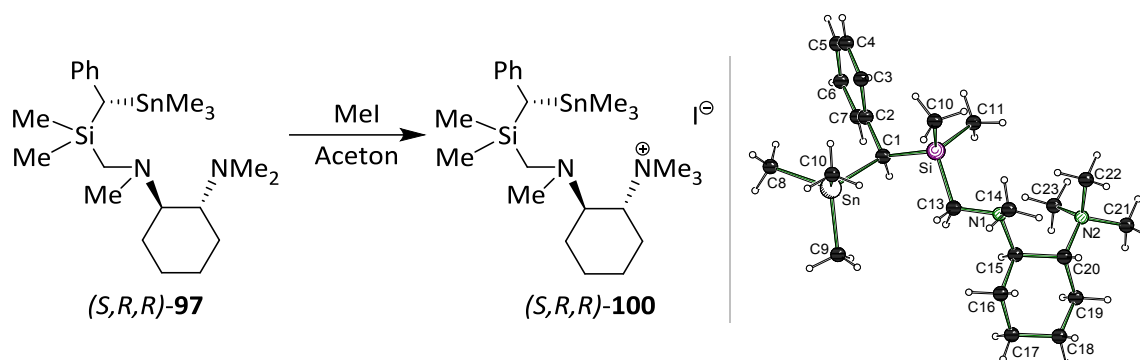


Abbildung 5.19 Reaktionsschema zur Synthese von (S,R,R) -**100** (links) und dessen Struktur im Kristall (rechts; Iodid nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn–C(1) 2.183(10), Sn–C(8) 2.130(13), Sn–C(9) 2.137(11), Sn–C(10) 2.103(12), Si–C(11) 1.835(11), Si–C(1) 1.847(10), Si–C(12) 1.857(11), Si–C(13) 1.890(9), C(1)–C(2) 1.503(12), C(2)–C(1)–Si 116.5(7), C(2)–C(1)–Sn 109.5(6), Si–C(1)–Sn 117.7(4).

Für die beobachtete diastereoselektive Reaktion zu (S,R,R) -**97** ist dabei allein die thermodynamische Lage der lithiierten Intermediate zum jeweiligen Diastereomer verantwortlich. Wie gezeigt werden konnte, liegt bei der Deprotonierung von (R,R) -**72** keine Präferenz für einen der beiden diastereotopen Wege vor. Die Deprotonierung in siedendem Toluol und Zugabe des Additivs bei Raumtemperatur führt also nicht nur zur gewünschten Regio- sondern auch Diastereoselektivität. Desweiteren konnte die Wichtigkeit des Verständnisses der auftretenden Intermediate aufgezeigt werden, da die stereochemische Anreicherung durch den Wechsel des Solvens ausgelöst wird. Die hier vorgestellte Reaktivität zeigt auch, dass der teure (S) -2-(Methoxymethyl)pyrrolidin-Substituent durch einen deutlich einfacher zugänglichen Diaminsubstituenten ersetzt werden kann. Im Vergleich der für die stereochemische Selektivität verantwortlichen Intermediate fällt auf, dass jeweils ein Sauerstoffdonor beteiligt ist (Abbildung 5.20).^[15,161,162] Li–O-Bindungen sind im Allgemeinen kürzer als Li–N-Bindungen. In (R_N,R,R,R) -**96a** beträgt die Li–O-Bindungslänge 1.994(5) Å, die beiden Li–N-Bindungslängen jedoch 2.077(5) Å bzw. 2.116(5) Å. Diese Verkürzung könnte einen Einfluss auf den Transfer der Stereoinformation haben.

(alle Daten). Absoluter Strukturparameter 0.01(4). Per Pulverdiffraktometrie konnte die einheitliche Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle nachgewiesen werden.

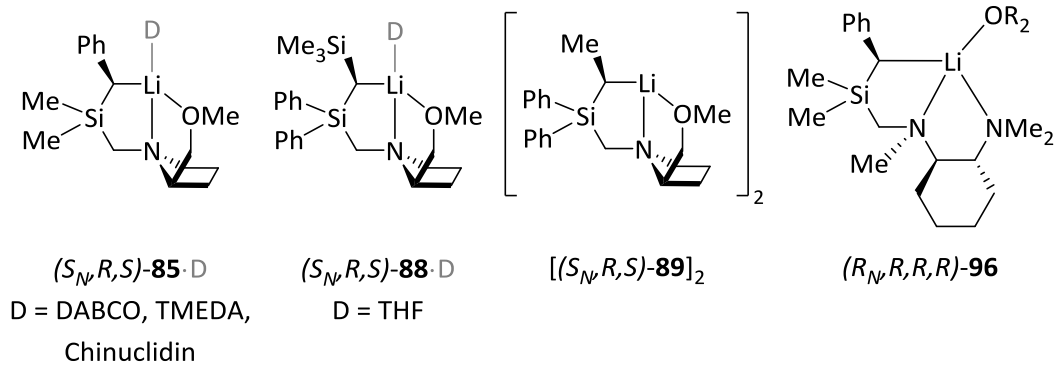


Abbildung 5.20 Bisher charakterisierte Intermediate von stereoselektiven Deprotonierungen. Von Verbindung (S_N, R, S) -**86** sind außerdem die Addukte mit DABCO, TMEDA und Chinuclidin bekannt, von Verbindung (S_N, R, S) -**88** mit Tetrahydrofuran.^[15,69,131,161,162]

Um diese These zu überprüfen, wurden die Berechnungen für die beiden Diastereomere von (R, R) -**94b** wiederholt, wobei der Li–N-Abstand zum Aminomethylsubstituent auf 2.0 Å fixiert wurde. Dies führte zu einem Energieunterschied zwischen beiden Diastereomeren von 1 kJ/mol, was zwar nicht für eine stereochemische Anreicherung in der Praxis ausreicht, aber eine Erhöhung gegenüber der nicht fixierten Berechnung darstellt. Die kürzere Li–O-Bindungslänge ist also nicht alleine für die Erhöhung der Stereoselektivität verantwortlich. In einem zweiten Schritt wurde nun der Piperidinsubstituent durch den sterisch weniger anspruchsvollen Methoxysubstituenten getauscht. Dadurch stieg der Energieunterschied auf 3 kJ/mol. Dieser Wert ist zwar nach wie vor für hohe Diastereoselektivitäten zu gering, zeigt aber gut den Effekt auf, der durch den Austausch eines Stickstoff- durch einen Sauerstoffsubstituenten ausgelöst wird.

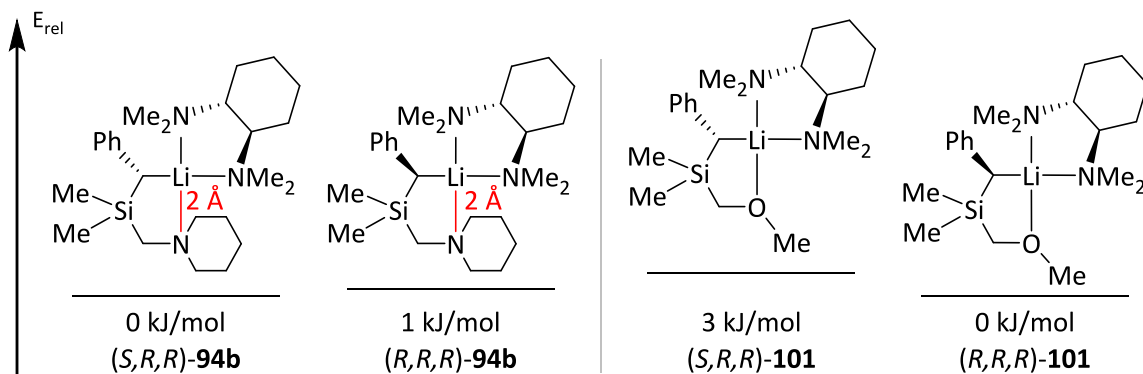


Abbildung 5.21 Verkürzung einer koordinativen Bindung zum Lithiumkation (links) und Austausch eines Stickstoff- durch einen Sauerstoffsubstituenten (rechts), um die asymmetrische Induktion zu erhöhen.

Um hohe Stereoselektivitäten zu erhalten, sollte also darauf geachtet werden, dass mindestens ein Sauerstoffdonoratom an das Lithiumkation koordiniert. Anstatt Aminomethylsilanen könnten sich entsprechende Silylmethylether gut eignen. Es sind aber auch chirale N,O- oder O,O-Liganden als Auxilliare denkbar. Eigene Versuche dazu mit (*S*)-2-(Methoxymethyl)-*N*-methylpyrrolidin waren nicht erfolgreich, da dieses schon bei tiefen Temperaturen von Lithiumalkylen zersetzt wird.

5.6. Strukturen der erhaltenen Benzylithiumverbindungen

Bereits in den vorigen Kapiteln wurden diverse Molekülstrukturen im Kristall diskutiert und die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten des Benzylanions an Lithiumkationen aufgezeigt. Allen Strukturen war aber eine weit fortgeschrittene Planarisierung am Benzylkohlenstoff gemein. In die andere Richtung weist die Molekülstruktur von **102**. Diese konnte durch Umkristallisation der lithiierten Verbindung aus Benzol erhalten werden. Verbindung **51** lässt sich bei Raumtemperatur durch *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan binnen 2 Stunden mit einer Ausbeute von 72% metallieren.

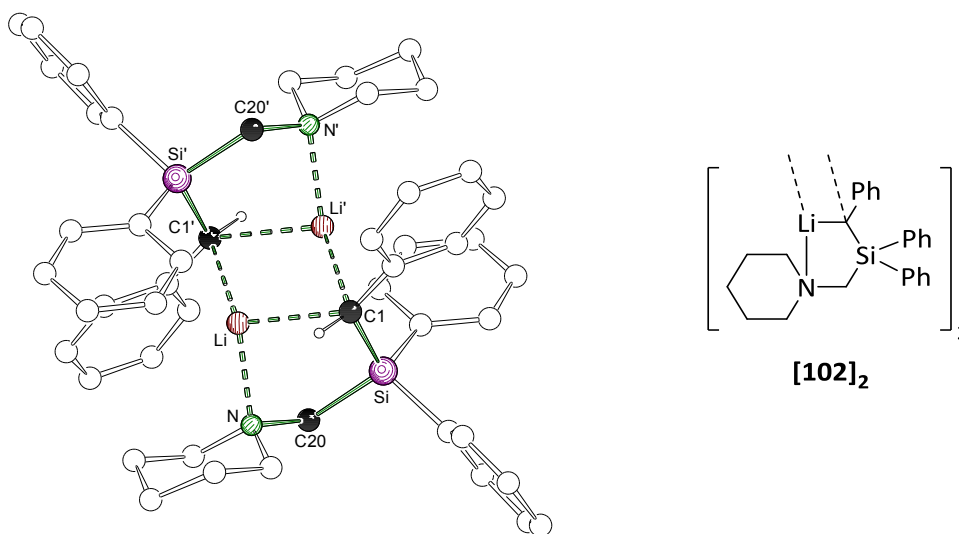


Abbildung 5.22 Molekülstruktur des Dimers von **102** im Kristall (links). Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die benzylichen Protonen abgebildet und ein Molekül kokristallisiertes Benzol entfernt [Symmetrioperationen: $-x+2$, $-y$, $-z+2$ (')]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-C(1) 1.823(2), Si-C(20) 1.910(2), C(1)-C(2) 1.473(3), N-Li 2.058(4), C(1)-Li 2.380(4), C(1)-Li' 2.241(4), Si-C(1)-C(2) 123.20(14), Si-C(1)-H(1) 111.1(13), C(2)-C(1)-H(1) 108.9(14).

Verbindung **102** kristallisierte in Form farbloser Plättchen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$.^{XLIX} Die asymmetrische Einheit enthält dabei die Hälfte eines Dimers. Das Carbanion koordiniert dabei an eine Li_2 -Kante. Es bildet sich also ein typischer alternierender $(\text{LiC})_2$ -Vierring. Die Bindungsparameter entsprechen den üblichen Werten für lithiierte Benzylsilane. Bemerkenswert an dieser Struktur ist vor allem die Winkelsumme am carbanionischen Zentrum mit $343(3)^\circ$. Die Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ beträgt an diesem 112 Hz und stellt für Benzylsilane einen der kleinsten bisher publizierten Werte dar (vgl. Tabelle 5.2). Mit lediglich 86 Hz dürfte Propenyllithium einen der kleinsten beobachteten Werte aufweisen.^[181]

Tabelle 5.2 Gegenüberstellung der Winkelsumme und der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante (gemessen in $[\text{D}_6]$ Benzol oder $[\text{D}_8]$ Toluol) am carbanionischen Zentrum einiger strukturell untersuchter Benzylmetallverbindungen kombiniert mit den Ergebnissen dieser Arbeit ([a] in Gegenwart von $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran; [b] in CDCl_3 ; [c] Durchschnittswert aus vier kristallographisch unabhängigen Einheiten).

Verbindung	Winkelsumme ^L	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ [Hz]
CH_4		$125^{[165]}$
MeLi_4	$332(2)^{[182]}$	
$(\text{MeLi}\cdot\text{THF})_4$		$98^{[a][141]}$
PhCH_3		$126^{[183]}$
Mesitylen		$126^{[165]}$
$\text{Bn}_2\text{CaTHF}_4^{[184]}$	$345(3)^{[c]}$	$125.0^{[a]}$
$(p\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{CaTHF}_4^{[184]}$	$342(2) / 344(2)$	$125.5^{[a]}$
$\text{BnLi}\cdot\text{TMEDA}\cdot\text{THF}$ (103) ^[167]	354	$131^{[a]}$
BnLi		$133^{[a][183]} / 134^{[a][181]}$
$\text{BnLi}\cdot\text{Me}_6\text{TREN}$ (90) ^[164]	$351(3)$	132
$\text{BnLi}\cdot\text{PMDTA}^{[185]}$	$353(5)$	134
$\text{BnNa}\cdot\text{Me}_6\text{TREN}$ (91) ^[164]	$356(2)$	142
$\text{BnK}\cdot\text{PMDTA}^{[186]}$	360	$151.1^{[a]}$
$[\eta^2\text{-PhCH}(\text{SiMe}_3)]\text{Li}\cdot\text{TMEDA}^{[169]}$	$355(6)$	$119^{[a]}$

^{XLIX} Einkristallröntgenstrukturanalyse von **102**: farblose Plättchen, $0.20 \times 0.20 \times 0.05\text{ mm}^3$, $\text{C}_{56}\text{H}_{62}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}_2$, $M_r = 833.14\text{ g/mol}$, triklin, Raumgruppe $P1$ (2), $a = 9.8012(2)\text{ \AA}$, $b = 11.4279(3)\text{ \AA}$, $c = 11.7747(4)\text{ \AA}$, $\alpha = 111.464(3)$, $\beta = 102.524(2)^\circ$, $\gamma = 93.586(2)^\circ$, $V = 1183.48(6)\text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho = 1.169\text{ g/cm}^3$. 45611 Reflexe mit Θ im Bereich von $2.49\text{--}25.99^\circ$ gemessen. 4643 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0381$). $R_1 = 0.0498$, $wR_2 = 0.1411$ (alle Daten). Das benzyliche Proton H1 wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.

^L Nach den Regeln der Fehlerrechnung addieren sich die Standardabweichungen der einzelnen Winkel bei der Berechnung der Winkelsumme.

Verbindung	Winkelsumme ^L	¹ J(¹³ C- ¹ H) [Hz]
[η^2 -(3,5-Me ₂ C ₆ H ₃)CH(SiMe ₃)]Li · TMEDA ^[170]	355	126
[η^2 -PhCH(Si ^t BuMe ₂)]Li · TMEDA ^[170]	353	121
[η^2 -PhCH(SiPhMe ₂)]Li · TMEDA ^[170]	356	125
(η^3 -DMAT) ₂ SrTHF ₄ ^[187]	342(4) / 346(3)	116 / 117
(η^3 -DMAT) ₂ CaTHF ₄ ^[188]	350(3) / 351(4)	119 / 122
(η^3 -DMAT)Li · TMEDA ^[187]	358(6)	123
(η^3 -DMAT)K · THF ^[187]	360(6)	132
BnSPh	325 ^[144]	141 ^{[b][143]}
PhCH(SPh)Li · 3 THF (104)	352(2) (<i>P</i> ₂ <i>1</i> <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁)	148
(<i>R,R</i>)- 91 (η^3)	357(4) / 357(3)	
94a	350(3) / 352(3)	119
(<i>R,R</i>)- 94b	349(6) / 349(5) (<i>P</i> ₁) 355(2) (<i>P</i> ₂ ₁)	
95	357(4)/358(4)	
(<i>R_N,R,R,R</i>)- 96a	354(3)	
(<i>R_N,R,R,R</i>)- 96b	355(4)	
(<i>R_N,R,R,R</i>)- 96c		136 ^[a]
102	343(3)	112
105	331(3)	
(<i>R,R</i>)- 106	355(4) / 358(4)	

Die Kopplungskonstante von Methyllithium ist mit 98 Hz ebenfalls sehr gering. Im Gegensatz zu Propenyllithium weist dies jedoch ein aliphatisches Carbanion auf.^[141] In der Kristallstruktur von (MeLi · THF)₄ sind die Methylgruppen allerdings stark fehlgeordnet, so dass keine Bestimmung der Winkelsumme vorgenommen werden kann.^[142] Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass diese im Bereich des tetrameren Methyllithiums liegt. Zur Erklärung dieser außergewöhnlich kleinen Kopplungskonstante wurde eine Rehybridisierung am Carbanion vorgeschlagen.^[186] Allerdings spricht die gefundene Winkelsumme von 332(2)^[182] dagegen. Die kleinste Kopplungskonstante eines Benzylanions wurde von *Sjoerd Harder* am Beispiel Bn₂CaTHF₄ berichtet. Bei einer Winkelsumme von durchschnittlichen 345° beträgt diese 125 Hz.^[184]

Die größte publizierte Kopplungskonstante wurden mit 151.1 Hz bei einer Winkelsumme von 360° für BnK · PMDTA gemessen.^[186] Mit 149 Hz zeigt auch **104** eine große Kopplungskonstante.^[143,189,190] Beide Werte liegen aber deutlich unter den 167 Hz für sp²-hybridisierte Kohlenstoffzentren. Die Kopplungskonstante metallierter Verbindungen zeigt also generell kleinere Werte als

erwartet. Die in Tabelle 5.2 aufgeführten Daten lassen darauf schließen, dass weitere Effekte die Kopplungskonstante beeinflussen. Bereits bekannt ist der Einfluss von Substituenten. Ein Siliciumzentrum erniedrigt und ein Schwefelzentrum erhöht diese.^[169,191]

In dieser Diskussion kommt dem lithiierten Benzylphenylsulfan **104** eine entscheidende Rolle zu. Dieses System wurde NMR-spektroskopisch sehr gut studiert. So wurde die Kopplungskonstante auch bei -80 °C bestimmt und zeigt mit 152 Hz nur eine geringe Veränderung.^[190] Allerdings war die erste publizierte Molekülstruktur im Kristall von verhältnismäßig geringer Qualität (monoklin, $P2_1/n$; $R = 0.113$) und ergab eine Winkelsumme von $341(14)$.^[169] Dieser Wert umfasst allerdings schon binnen der doppelten Standardabweichung beide Extremwerte. *Katja Strohfeld* bestimmte in ihrer Dissertation, die sie im eigenen Arbeitskreis anfertigte, die Molekülstruktur im Kristall (orthorombisch, $P2_12_12_1$; $R = 0.0419$) erneut und erhielt eine Winkelsumme von 352.8° . Ein detaillierter Vergleich beider Strukturen findet sich in eben dieser Arbeit.^[144]

Die Gruppe um *Gernot Boche* bestimmte neben der Molekülstruktur auch die Kopplungskonstante (144.5 Hz bei -50 °C). Da sowohl die Struktur als auch dieser Parameter von den später erhaltenen Werten abweicht, ist es denkbar, dass **104** in zwei verschiedenen Strukturen vorliegt. Unter der Anleitung des Autors der vorliegenden Arbeit versuchte *Ulrike Kroesen* in ihrer Bachelorarbeit beide Kristallformen zu erhalten.^[192] Eine Reproduktion der monoklinen Kristalle gelang dabei aber nicht und es wurden nur die orthorombischen erhalten. Eine erneute Messung lieferte noch genauere Werte[‡], so dass die Winkelsumme auf $352(2)^\circ$ bestimmt werden konnte. Die Kopplungskonstante wurde auf 148 Hz bestimmt und bestätigt somit die bisher publizierten Werte. Die Gesamtschau der experimentellen Daten legt nun ein weitgehend planarisiertes Carbanion nahe.

[‡] Einkristallröntgenstrukturanalyse von **104**: gelbe Nadeln, $0.40 \times 0.20 \times 0.10\text{ mm}^3$, $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{LiO}_3\text{S}$, $M_r = 422.53\text{ g/mol}$, orthorombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (19), $a = 9.2133(11)\text{ Å}$, $b = 15.0160(10)\text{ Å}$, $c = 16.7712(11)\text{ Å}$, $V = 2320.3(3)\text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.210\text{ g/cm}^3$. 9784 Reflexe mit Θ im Bereich von $2.43\text{--}26.00^\circ$ gemessen. 4559 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0297$). $R_1 = 0.0369$, $wR_2 = 0.0592$ (alle Daten). Absoluter Strukturparameter $0.06(6)$. Das benzyliche Proton H1 wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.

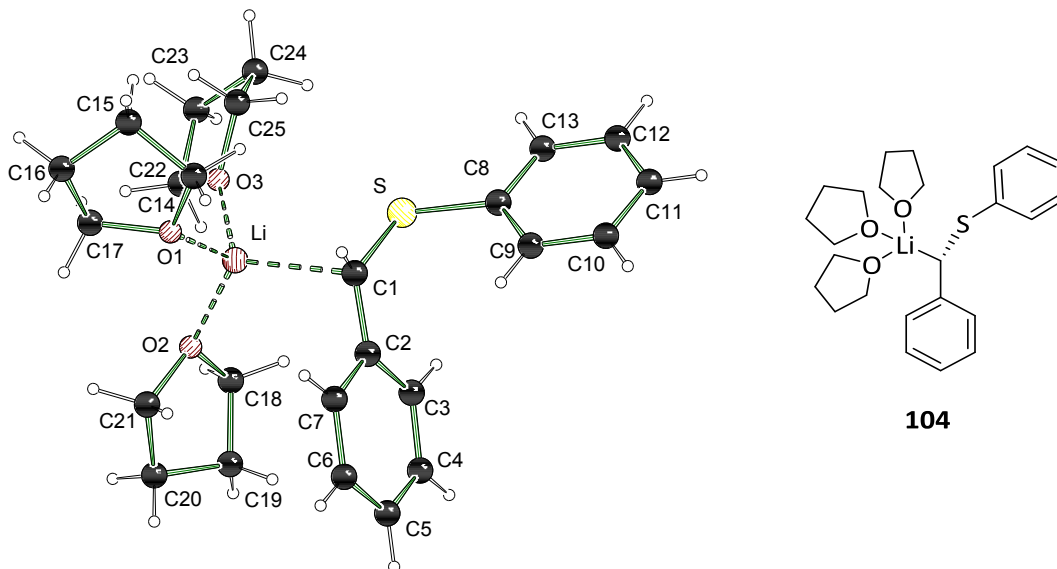
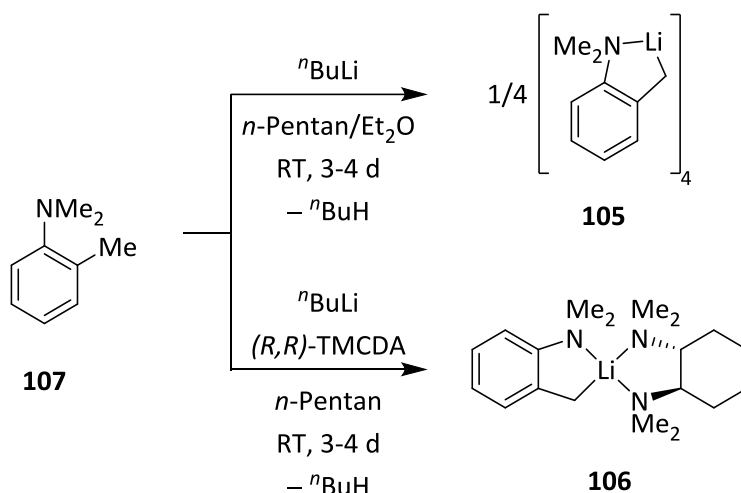


Abbildung 5.23 Molekülstruktur von **104** im Kristall (links). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(2) 1.437(2), C(1)-S 1.726(2), C(1)-Li 2.245(4), C(8)-S 1.7827(19), C(2)-C(1)-S(1) 122.55(16), S(1)-C(1)-H(1) 115.2(10), C(2)-C(1)-H(1) 114.5(10).

Für eine systematische Annäherung an diesen Komplex werden also sehr gute Strukturen mit Carbanionen benötigt, die einerseits eine weitgehend pyramidalisierte, andererseits eine möglichst planare Konformation aufweisen. Zur Bestimmung der entsprechenden Kopplungskonstanten muss die Molekülstruktur im Festkörper auch in Lösung erhalten bleiben.

Der von *Harder* und Mitarbeitern vielseitig untersuchte Ligand *N,N*-Dimethyl-2-(trimethylsilylmethyl)anilin (DMAT) zeigt in den Verbindungen $(\eta^3\text{-DMAT})_2\text{SrTHF}_4$ und $(\eta^3\text{-DMAT})\text{K} \cdot \text{THF}$ eine große Variabilität in der Hybridisierung des Carbanions.^[187] Dieser Ligand beruht auf dem, von *Leo E. Manzer* als Ligand für Lanthanoide etablierten, verwendeten *N,N*-Dimethyl-*o*-toluidin (**107**). Dieses lässt sich in einem Gemisch aus *n*-Pentan und Diethylether mit *n*-Butyllithium in drei bis vier Tagen bei Raumtemperatur deprotonieren.^[140]



Schema 5.7 Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl-*o*-toluidin (**107**).

Bei dieser Deprotonierung entstehen Einkristalle von **105**^{LI} in Form farbloser Plättchen im tetragonalen Kristallsystem der Raumgruppe $P4_21c$. Die asymmetrische Einheit enthält dabei ein Viertel des tetrameren Aggregats von **105** (vgl. Abbildung 5.24). Zentrales Strukturmotiv ist ein Li_4 -Tetraeder, wie er auch in Methyllithium vorkommt. Das Carbanion koordiniert dabei an eine Dreiecksfläche und das Amin an eine Ecke. Somit wird der Li_4 -Tetraeder nach außen vollkommen abgeschirmt.

Wird bei der Deprotonierung anstatt Diethylether $(R,R)\text{-TMCD}$ zugesetzt, bilden sich gelbe nadelförmige Einkristalle von **106**^{LI} im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Monomere des Aggregats aus benzyllisch metallierten **107** und $(R,R)\text{-TMCD}$. Dies sind die beiden möglichen Diastereomere, da durch die η^4 -Koordination des Anions an das Lithiumzentrum die Phenylebene planar-chiral wird (vgl. Abbildung 5.24).

^{LI} Einkristallröntgenstrukturanalyse von **105**: farblose Plättchen, $0.20 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}^3$, $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{Li}_4\text{N}_4$, $M_r = 564.54 \text{ g/mol}$, tetragonal, Raumgruppe $P4_21c$ (114), $a = 14.1540(5) \text{ \AA}$, $c = 8.1543(7) \text{ \AA}$, $V = 1633.60(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1.148 \text{ g/cm}^3$. 11038 Reflexe mit Θ im Bereich von $2.88\text{--}25.99^\circ$ gemessen. 1601 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0550$). $R_1 = 0.0364$, $wR_2 = 0.0557$ (alle Daten). Die benzyllischen Protonen H9A und H9B wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.

^{LI} Einkristallröntgenstrukturanalyse von **106**: gelbe Nadeln, $0.30 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{LiN}_3$, $M_r = 311.43 \text{ g/mol}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$ (4), $a = 8.3473(4) \text{ \AA}$, $b = 14.2312(6) \text{ \AA}$, $c = 16.2504(8) \text{ \AA}$, $\beta = 99.923(5)^\circ$, $V = 1901.54(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.088 \text{ g/cm}^3$. 25652 Reflexe mit Θ im Bereich von $2.48\text{--}26.00^\circ$ gemessen. 7466 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0434$). $R_1 = 0.0377$, $wR_2 = 0.0596$ (alle Daten). Die benzyllischen Protonen H9A und H9B wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unabhängig verfeinert.

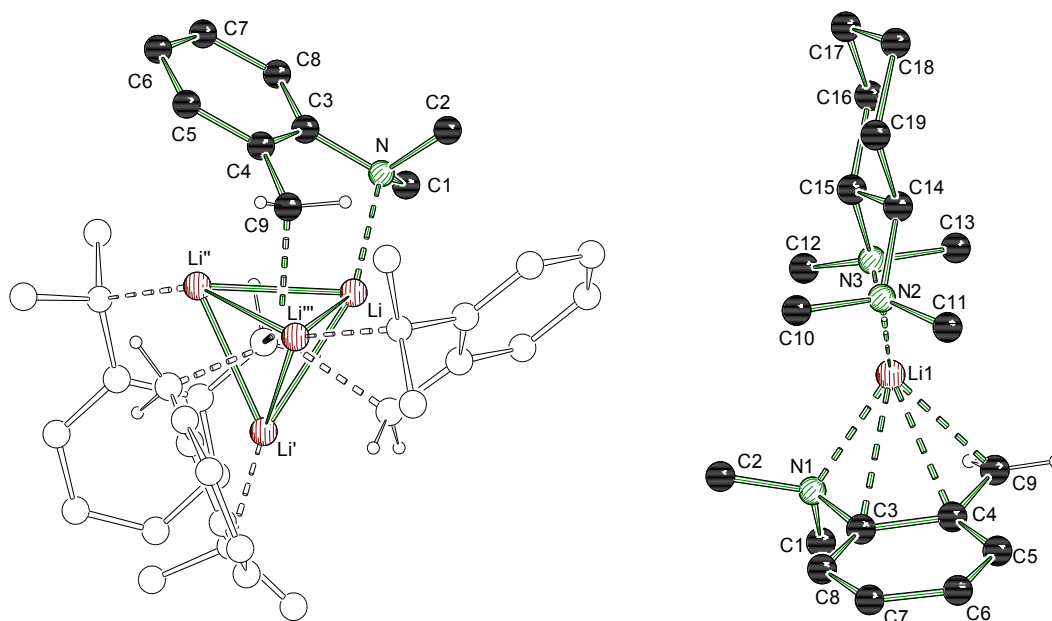


Abbildung 5.24 Molekülstrukturen von **105** (links) und **106** (rechts) im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die benzylicischen Protonen abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **105** [Symmetrieeoperationen: $-y+1, x, -z$ ('); $y, -x+1, -z$ ("); $-x+1, -y+1, z$ (''')]: N-Li [2.144(3)], C(9)-Li [2.297(3)], C(9)-Li''' [2.258(3)], N-C(3) [1.455(2)], C(3)-C(4) [1.421(2)], C(4)-C(5) [1.405(2)], C(4)-C(9) [1.448(2)], C(4)-C(9)-H(9A) [112.4(8)], C(4)-C(9)-H(9B) [113.2(8)], H(9A)-C(9)-H(9B) [105.0(12)], C(3)-C(4)-C(5) [115.89(14)]. Von Verbindung (*R,R*)-**106** wurde nur eines der beiden Diastereomere der asymmetrischen Einheit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Entsprechende Werte des zweiten Diastereomers sind in eckigen Klammern angegeben): N(1)-Li(1) 2.175(4) [2.176(4)], C(3)-Li(1) 2.471(4) [2.433(4)], C(4)-Li(1) 2.427(4) [2.402(4)], C(9)-Li(1) 2.211(5) [2.216(5)], N(1)-C(3) 1.443(3) [1.450(3)], C(3)-C(4) 1.432(3) [1.438(3)], C(4)-C(5) 1.433(3) [1.430(3)], C(4)-C(9) 1.402(3) [1.394(3)], C(4)-C(9)-H(9A) 121.6(12) [120.3(13)], C(4)-C(9)-H(9B) 118.5(14) [118.6(12)], H(9A)-C(9)-H(9B) 117.8(18) [115.8(18)], C(3)-C(4)-C(5) 113.3(2) [114.0(2)].

Bezüglich der Konformation am Carbanion zeigen sich extreme Unterschiede. Die Winkelsumme an **105** beträgt $331(3)^\circ$ und liegt damit in der Größenordnung von Methyllithium. Allerdings ist diese Verbindung nicht in gängigen unpolaren Solventien wie Benzol oder Toluol, sondern nur in Tetrahydrofuran löslich.^[140] Es ist davon auszugehen, dass sich das Aggregat beim Lösen in Tetrahydrofuran verändert. Daher konnte die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante nicht bestimmt werden. Die Winkelsumme in **106** beträgt im Gegensatz dazu $355(4)$ bzw. $358(4)$. Damit konnte gezeigt werden, wie ein System zur Untersuchung des Zusammenhangs der Molekülstrukturen im Festkörper und Lösung aussehen kann. Mit nur einem Substrat – *N,N*-Dimethyl-*o*-toluidin – konnten beide Extrema der Hybridisierung am benzylicischen Carbanionen erhalten werden. Allerdings verbleibt noch das Problem der geringen Löslichkeit von **105**. Durch Verwendung von TMEDA anstelle von (*R,R*)-TMCDA könnte eine Struktur analog zu **106** allerdings mit nur einem Molekül in der asymmetrischen Einheit erhalten werden, was die Bestimmung der Winkelsumme erleichtert.

6. Kooperationsprojekte

6.1. Einfluss des *trans*-Effekts auf die Struktur von Palladiumkomplexen^{LIV}

In der Übergangsmetallchemie beeinflussen Liganden die elektronische Situation am Zentralatom und somit auch die Bindungen zu anderen Liganden. Dies führt zu verschiedensten Effekten, von denen der *trans*-Effekt einer der bekanntesten ist.^[193] Dieser ist definiert als der Effekt eines Liganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitution des gegenüberliegenden Liganden und beschreibt somit einen kinetischen Effekt.^[194] Im Gegensatz dazu bezeichnet der *trans*-Einfluss die Tendenz eines Liganden, die *trans*-ständige Bindung zu schwächen; es handelt sich somit um einen Begriff der Thermodynamik.^[195] Obwohl beide Konzepte schon lange bekannt und untersucht sind,^[194,196] stellen sie noch immer ein Objekt aktueller Forschung dar.^[197,198]

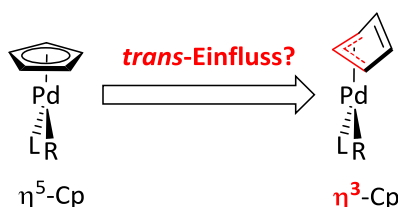


Abbildung 6.1 Mögliche Konsequenz deutlich unterschiedlichen *trans*-Einflusses auf das Koordinationsmuster von Cyclopentadienyl (R: Organyl, L: Amin).

Bisherige Untersuchungen an Palladiumkomplexen mit dem zweizähligen (Piperidinomethyl)silylmethyl-Liganden deuten einen großen Unterschied im *trans*-Einfluss der beiden Donoratome (Carbanion und Aminstickstoff) an.^{LV} Dies ist nicht weiter überraschend, da Carbanionen einen starken und nicht aromatische Amine einen schwachen *trans*-Einfluss haben.^[198,201] Aufgrund dieses außerordentlichen Unterschiedes sollten dessen Folgen auf die Struktur genauer untersucht werden.

^{LIV} Im Rahmen dieser Kooperation wurde die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **108** bei -150 °C gemessen und die theoretischen Grundlagen für die Verzerrung der Strukturen dargestellt.

^{LV} Eine detaillierte Aufstellung entsprechender Verbindungen und die dazugehörigen Quellen finden sich im Anhang von S. G. Koller *et al.* *Organometallics* **2014**, *33*, 7329–7332.^[199] Einige eng verwandte Verbindungen gingen bereits aus der Kooperation von Strohmam und Villafañe hervor.^[177,200]

Dazu bietet sich der 1,5-Cyclooctadien-Ligand an, da dieser enorm flexibel ist und durch die beiden Doppelbindungen die Untersuchung des unterschiedlichen *trans*-Einflusses ermöglicht. Auf der anderen Seite ist die Koordination von Cyclopentadienyl unter diesen Gegebenheiten sehr interessant, da bisher nicht bekannt ist, ob Cyclopentadienyl einen η^3 -Koordinationsmodus ähnlich zu Indenyl ausbilden kann. Bis heute sind nur wenige Beispiele unter bestimmten Bedingungen bekannt, die auf eine η^3 -Koordination hindeuten.^{LVI}

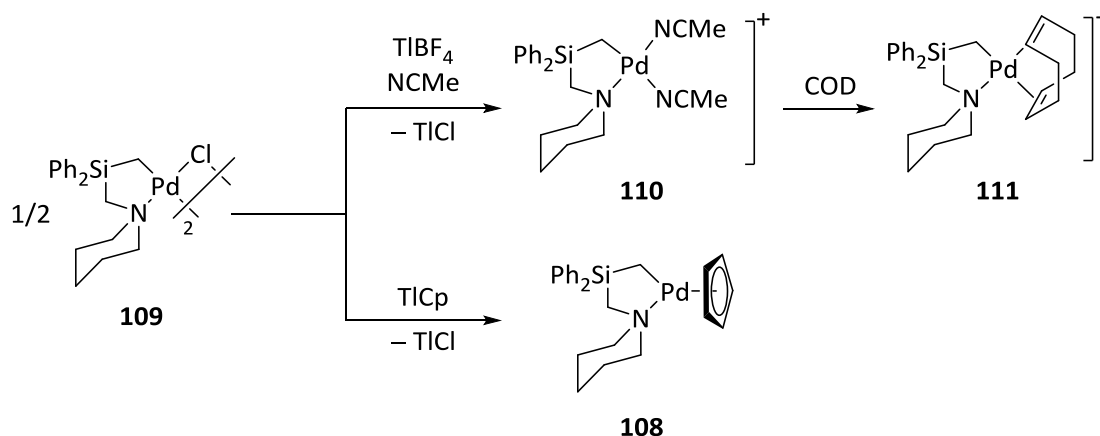


Abbildung 6.2 Synthese der Palladiumkomplexe **111** und **108**.

Ausgehend von **109** können die Zielverbindungen **111** und **108** in wenigen Schritten synthetisiert werden. Nach Aufspalten der dimeren Verbindung **109** und Substitution des Chlorid-Liganden mit labilen Nitrilliganden, kann der gewünschte COD-Ligand binnen 10 min bei RT eingeführt werden. Der Cyclopentadienylkomplex **108** wird dagegen durch Umsetzung von **109** mit Cyclopentadienylthallium erhalten.

Der Komplex **111** fällt in der Synthese als mikrokristalliner Feststoff an. Nach Umkristallisation aus Hexan/Dichlormethan konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Das Palladiumzentrum ist von den Doppelbindungen des COD-Liganden, dem Aminstickstoffzentrum und dem Carbanion der {CH₂SiPh₂(CH₂NC₅H₁₀)-κ²C,N}-Einheit quadratisch-planar koordiniert. Die Pd–C1-Bindungslänge ist dabei mit 2.060(4) Å im normalen Bereich für Pd–

^{LVI} Im Komplex [WCp₂(CO)₂] ist ein Cyclopentadienylligand nur η^3 -artig gebunden.^[202] Neben dieser Kristallstruktur wurde auch in Lösung und Matrixisolation η^3 -gebundenes Cyclopentadienyl gefunden.^[203] Außerdem tritt es als Intermediat in assoziativen Substitutionsreaktionen auf.^[204] Ein Review zu diesem Thema stammt von Joseph M. O'Connor.^[205]

C(sp³)-Bindungen (2.0 bis 2.1 Å). Die Konformation des fünfgliedrigen Metallacyclus entspricht der erwarteten Briefumschlagkonformation und die Bindungsparameter entsprechen den für diese Struktureinheit üblichen. Die Pd–C-Bindungslängen für das olefinische Fragment *trans* zur Methyleneinheit sind im Vergleich zur *cis*-ständigen länger [2.379(4) Å, 2.368(4) Å vs. 2.188(4) Å, 2.216(4) Å] und die C=C-Doppelbindung marginal kürzer [1.339(6) Å vs. 1.364(7) Å]. Dies sind genau die erwarteten Einflüsse des deutlich stärkeren *trans*-Einflusses des carbanionischen Liganden im Vergleich zum Amin-Liganden. Die leichte Verkürzung der C=C-Doppelbindung folgt aus dem größeren Abstand des Alkens zum Palladium und somit einer schwächeren Koordination an das Metallzentrum. Eine derartig geschwächte Koordination bewirkt eine geringere Besetzung des olefinischen π*-Orbitals und damit eine geringere Bindungsdestabilisation. Der Unterschied der Pd–C(sp²)-Bindungslänge ist mit 0.171 Å größer als der aller bisher publizierten Verbindungen vergleichbaren Typs (Durchschnitt: 0.135 Å).^{LVII}

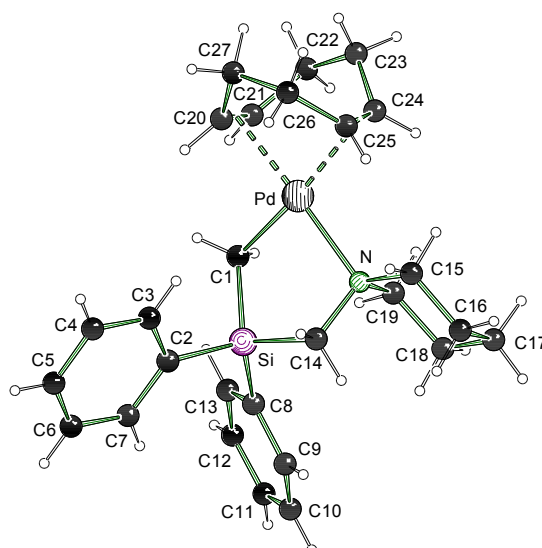


Abbildung 6.3 Molekülstruktur von **111** im Kristall (Schakal-Darstellung). Das Anion, ein halbes Molekül Dichlormethan sowie die Beschriftung der Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–Pd 2.060(4), C1–Si 1.859(4), N–Pd 2.177(3), C20–Pd 2.216(4), C21–Pd 2.188(4), C20–C21 1.364(7), C24–Pd 2.379(4), C25–Pd 2.368(4), C24–C25 1.339(6), C1–Pd–N 87.0(1), C1–Pd–C20 92.0(2), C1–Pd–C21 85.7(2), N–Pd–C24 100.1(1), N–Pd–C25 98.0(1).

^{LVII} Eine detaillierte Aufstellung der literaturbekannten Verbindungen und ihrer Bindungsparameter findet sich im Anhang von S. G. Koller *et al.* *Organometallics* **2014**, *33*, 7329–7332.^[199] Eine entsprechende Auflistung führt über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

108 kristallisierte bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Hexan/Dichlormethan in Form von gelben Kristallen im tetragonalen Kristallsystem. Abhängig vom Kristall trat eine der enantiomorphen Raumgruppen $P4_12_12$ oder $P4_32_12$ ^{LVIII} auf. Der Cp-Ring weist eine leichte Rotation um die Cp–Pd-Achse auf, so dass die Struktur bei $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen werden musste, um die Verzerrung innerhalb der Cyclopentadienyleinheit aufzulösen. Die Molekülstruktur weist wiederum die typischen Bindungsparameter für die Einheit des Metallacyclus auf. Deutlich ins Auge fallen die deutlich unterschiedlichen Pd–C_{Cp}-Abstände, die von 2.157(2) Å bis 2.503(2) Å reichen. Dieser Unterschied von 0.346 Å zwischen dem kürzesten und dem längsten Abstand ist der größte bisher beobachtete und könnte durch den beträchtlichen Unterschied im *trans*-Einfluss der gegenüberliegenden Liganden begründet sein.

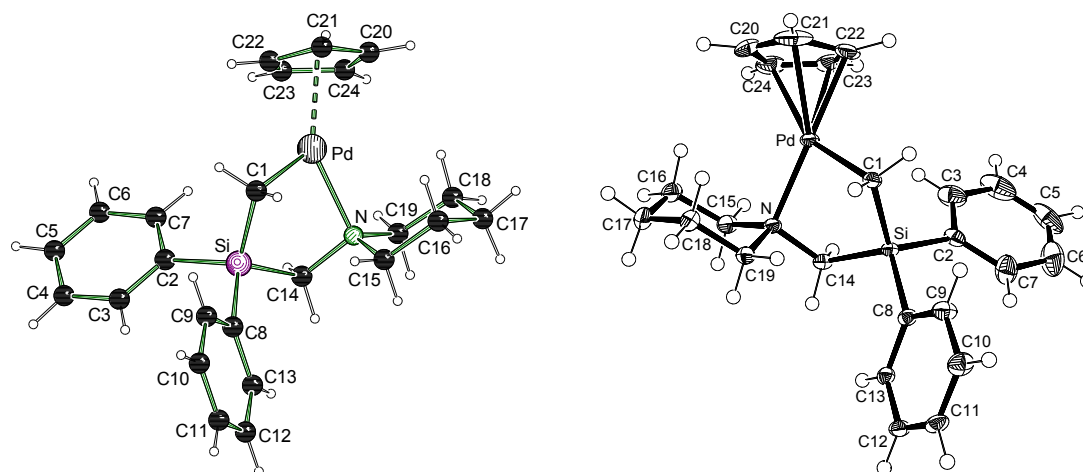


Abbildung 6.4 Molekülstruktur von **108** im Kristall (links, Schakal-Darstellung) und Darstellung der thermischen Auslenkungsellipsoide (rechts, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ORTEP-Darstellung^[206,207]). Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–Pd 2.057(2), C1–Si 1.850(2), N–Pd 2.1420(17), C20–Pd 2.503(2), C21–Pd 2.368(3), C22–Pd 2.157(2), C23–Pd 2.323(3), C24–Pd 2.435(2), C20–C24 1.417(4), C20–C21 1.354(4), C21–C22 1.430(5), C22–C23 1.421(5), C23–C24 1.399(4), C1–Pd–N 87.83(7), C1–Pd–C24 156.29(9), N–Pd–C22 170.43(12).

^{LVIII} Einkristallröntgenstrukturanalyse von **108**: Gelbe Blöcke 0.30 x 0.30 x 0.30 mm³, C₂₄H₂₉NPdSi, M_r = 465.97 g/mol, tetragonal, Messtemperatur 123(2) K, Raumgruppe $P4_32_12$ (96), $a = 11.9477(2)$ Å, $c = 32.6793(10)$ Å, $V = 4664.91(18)$ Å³, $Z = 8$, $\rho = 1.327$ g/cm³. 58301 Reflexe mit Θ im Bereich von 2.41 – 27.98° gemessen. 5626 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0394$). $R_1 = 0.0228$, $wR_2 = 0.0621$ (alle Daten). Absoluter Strukturparameter 0.01(02). Ein stark fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül wurde mit der SQUEEZE Methode der PLATON Software^[179] entfernt.

Ein η^5 -gebundener Cyclopentadienylligand dient typischerweise als 6-Elektronen-Donor und bildet daher mit einem d^8 - ML_2 Fragment einen 18-Elektronen-Komplex, was aber im Widerspruch zu den erwarteten 16 Valenzelektronen bei quadratisch-planaren Palladiumkomplexen steht. Es stellt sich daher die Frage, ob der Cyclopentadienylligand analog zu der bei Indenylliganden beobachteten Flexibilität einen η^3 -gebundenen 4-Elektronen-Liganden darstellen kann. Eine derartige Art der Verzerrung von palladiumgebundenem Cyclopentadienyl wurde als erstes von *Helmut Werner* am Beispiel von $[Pd(\eta^5-C_5H_5)(\eta^1-C_5H_5)(PR_3)]$ diskutiert.^[208] Wird der Cp-Ligand als 4-Elektronen-Donor betrachtet, ergeben sich zwei Extremfälle der Verzerrung. Einerseits ist eine η^5 -artige „Dienyl“-Verzerrung, andererseits eine „En-Allyl“-Verzerrung, die zu einer η^3 -artigen Bindung an das Zentralatom führt, denkbar (Abbildung 6.5, links). Die Pd–C- und C–C-Bindungslängen stimmten im Fall des η^5 -gebundenen Cp-Liganden von Werner mit der postulierten Dienyl-Verzerrung überein. Die Orientierung des Cp-Ringes bezüglich einer Ebene, gebildet aus dem Übergangsmetall und den beiden Donorzentren, ist ein Hauptkriterium für die Unterscheidung zwischen beiden Arten der Fehlordnung. Allerdings sind die Effekte, die zur einen oder anderen Fehlordnung führen, sehr klein und bisher noch nicht verstanden.^[209] Daher lässt sich die Bindungssituation nicht mit theoretischen Modellen untersuchen.

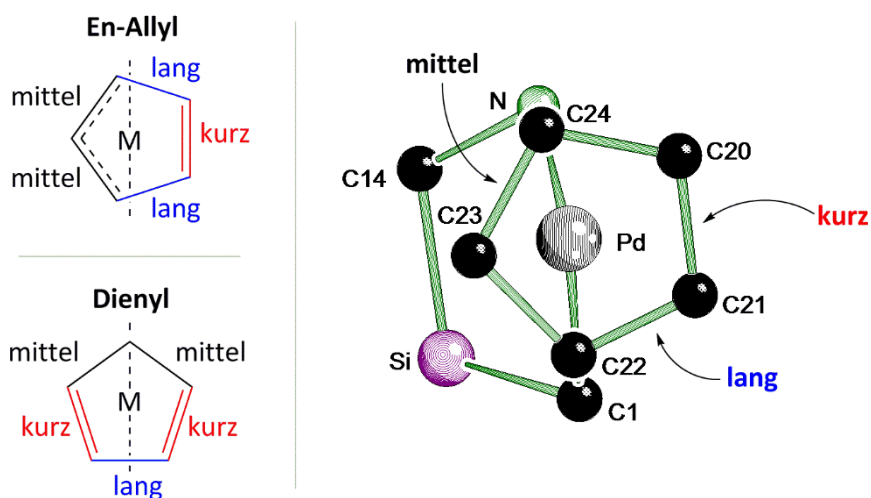


Abbildung 6.5 Links: Schematische Darstellung der möglichen Verzerrungsmodi im Cyclopentadienylring; rechts: Blick von „oben“ auf den Cp-Ring von **108** (ohne Wasserstoffatome, aliphatische und aromatische Ringe) zur Darstellung der Verzerrung des Cp-Liganden. Bindungslängen [Å] der C–C-Bindungen im Cp-Liganden: C20–C21 1.354(4), C21–C22 1.430(5), C22–C23 1.421(5), C23–C24 1.399(4), C24–C20 1.417(4).

Die Anordnung des Cp-Liganden in **108** entspricht der für die En-Allyl-Verzerrung erwarteten. Drei C–C-Bindungslängen sind bezüglich der dreifachen Standardabweichung unterschiedlich. Die

C20–C21-Bindung stellt dabei die kürzeste und die C21–C22-Bindung die längste dar. Die Länge der C23–C24-Bindung liegt zwischen diesen beiden. Die übrigen Bindungslängen liegen zwischen der mittleren und der langen und konnten nicht eindeutig klassifiziert werden. Die drei sich eindeutig unterscheidenden Bindungslängen entsprechen in ihrer Anordnung genau dem erwarteten Muster, so dass die Annahme der En-Allyl-Verzerrung auch durch die Bindungslängen belegt ist. Das Fragment aus C20 und C21 kann somit als „nicht bindendes“, olefinisches Fragment und der Teil aus C22, C23 und C24 als Allylfragment aufgefasst werden. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation zeigt sich ein Knick von $5.24(5)^\circ$ zwischen den Ebenen, die diese beiden Fragmente definieren. Der starke *trans*-Einfluss des Carbanions führt zu langen, *trans*-ständigen Pd–C-Bindungen. Entsprechend dazu sind die Bindungen Pd–C20 und Pd–C24 die längsten in diesem System. Außerdem ist das Palladiumzentrum nicht im Zentrum des Cyclopentanrings, sondern in Richtung der Allyleinheit verschoben, wodurch sich die Bindungslänge zum olefinischen Fragment vergrößert. Dies erklärt, warum die Bindungslänge Pd–C20 größer ist als die der Pd–C24-Bindung.

All diese Effekte erlauben es, den Cyclopentadienylliganden in ein bindendes η^3 -Allyl- und ein nicht bindendes Ethenfragment zu unterteilen. Allerdings konnte dieser Effekt nicht in Lösung nachgewiesen werden. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigten auch bei tiefer Temperatur die symmetrische Bindung des Cp-Liganden an das Palladiumzentrum durch Singulett-Signale bei den typischen Verschiebungen [$\delta(^1\text{H}) = 5.64$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 95.6$ ppm je bei Raumtemperatur in CDCl_3]. Die in der Kristallstruktur beobachtete Verzerrung des Cyclopentadienylliganden wird daher entweder durch einen Effekt der Kristallisation hervorgerufen oder unterliegt auch bei tiefer Temperatur in Lösung einer schnellen Umwandlung, wodurch im NMR-Spektrum ein gemitteltes Signal erhalten wird.

Beide Palladazyklen **111** und **108** weisen strukturelle Veränderungen durch den großen Unterschied im *trans*-Einfluss der beiden Donorzentren des $\{\text{CH}_2\text{SiPh}_2(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{-}\kappa^2\text{C,N}\}$ -Liganden auf. Dies führt zu den bisher größten beschriebenen Unterschieden in den Bindungsparametern. Dieser starke Unterschied hebt die an sich symmetrische elektronische Umgebung um das Zentralatom auf und führt somit zu sehr ungewöhnlichen Bindungsmodi wie der Verzerrung des Cyclopentadienylliganden in **108**. Diese Verzerrung stellt die größte Abweichung vom symmetrischen Fall dar, die bisher beschrieben wurde.

6.2. Intramolekulare Deprotonierungsreaktion in einem kationischen Zinn(II)komplex^{LIX}

Die Synthese trivalenter, organometallischer Kationen (Abbildung 6.6, Struktur a) mit Elementen der 14. Gruppe stellt ein etabliertes Forschungsgebiet dar.^[74,210] Diese höheren Homologen von Carbokationen finden aufgrund ihrer hohen Elektrophilie breite Anwendung in Synthese und Katalyse.^[211] Trotz Vorarbeiten an Zinn(II)- und Germanium(II)kationen in den 1980er durch *Peter Jutzi* ist die Forschung an zweiwertigen Kationen der 14. Gruppe (Struktur b) vergleichbar jung.^[212] Derartige niedervalente Kationen konnten bereits als Co-Katalysatoren in der Ziegler-Natta-Polymerisation eingesetzt werden^[213] und weisen mit einem Elektronenquartett am Elementzentrum einen extremen Elektronenmangel auf. Dieses zeigt in der Regel einen Singulett-Spin-Zustand und zwei unbesetzte Orbitale. Aufgrund dieser elektronischen Struktur handelt es sich um hoch reaktive Verbindungen, was deren Isolation erschwert. Daher wurden verschiedene Konzepte zur Stabilisierung entwickelt. Diese beruhen auf der Koordination des freien Elektronenpaares an ein Übergangsmetallzentrum (Struktur c) oder auf dem Befüllen der unbesetzten Orbitale beispielsweise durch intramolekulare Lewis-Basen (Struktur d). Auch Kombinationen dieser Methoden sind denkbar (Struktur e und f).

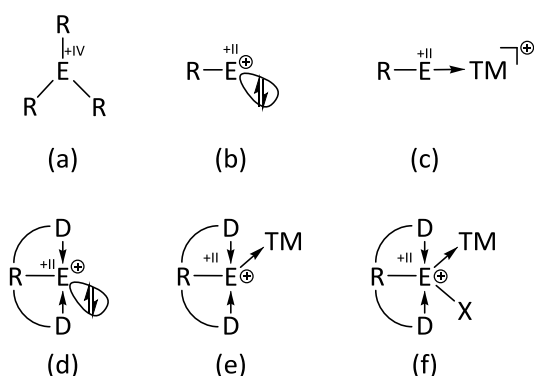
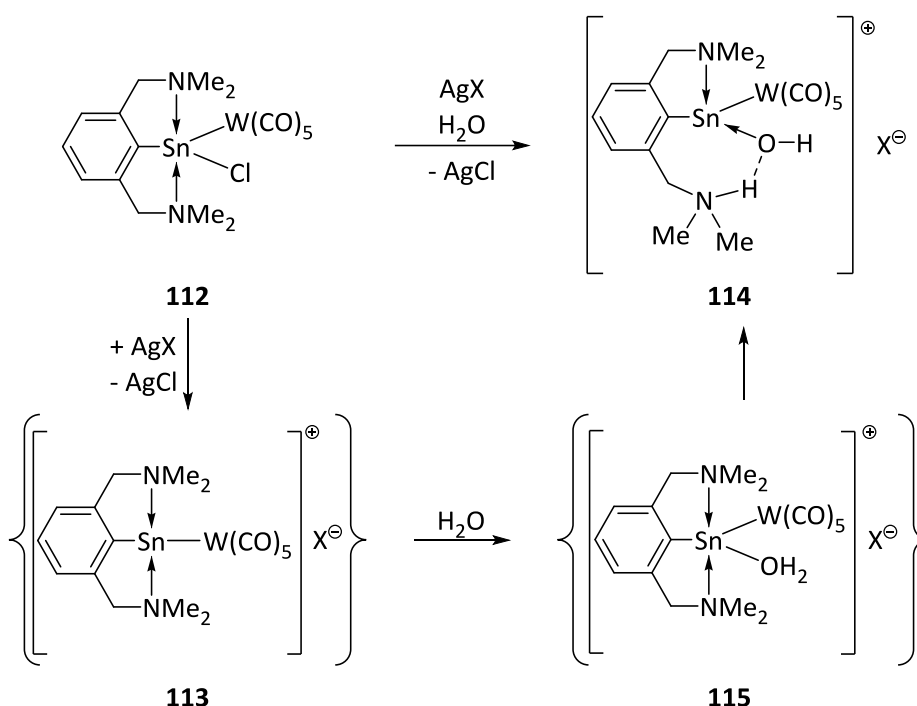


Abbildung 6.6 Kationen von Elementorganyle der Gruppe 14 in der Oxidationsstufe +IV (a) und +II (b) sowie verschiedene Möglichkeiten der Stabilisierung der Oxidationszahl +II durch Koordination an ein Übergangsmetall (c), intramolekulare Koordination durch einen Pincer-Liganden (d), Kombination beider Methoden (e) und zusätzliche Koordination durch eine Lewis-Base (f). (R: organischer Substituent; E: Element der 14. Gruppe; TM: Übergangsmetall; D: intramolekularer Donor, wie NMe₂, PPh₂ oder OMe; X: externe Lewis-Base, z. B. Wasser).

Mit Hilfe des [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]⁻-Pincer-Liganden sollte das entsprechende Zinn(II)kation vom Typ e dargestellt werden. Allerdings lieferte die Umsetzung von **112** mit Ag(CB₁₁H₁₂) nicht wie

^{LIX} Zu diesem Projekt wurden die quantenchemischen Rechnungen beigetragen.

erwartet das Kation **113** sondern die Verbindung **114**. Dessen Struktur konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Das Zinnzentrum wird verzerrt tetraedrisch von Wolframpentacarbonyl, einer Hydroxygruppe, einem Aminsubstituenten und dem carbanionischen Zentrum des Pincer-Liganden koordiniert. Der zweite Aminhenkel liegt protoniert vor und bildet mit der Hydroxygruppe eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei der Reaktion von **112** mit dem Silbersalz zuerst das Kation **113** gebildet wurde. Dieses ist stark Lewis-sauer und bildet mit Wasser das Intermediat **115** aus, woraus durch eine intramolekulare Deprotonierungsreaktion **114** entsteht.



Schema 6.1 Synthese von **114** und mechanistischer Vorschlag für dessen Bildung ($X = \text{CB}_{11}\text{H}_{12}$).

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurde nun versucht, einen besseren Einblick in die Bindungssituation von **112** und **114** zu erhalten und den postulierten Prozess der Bildung von **114** zu untermauern. Außerdem ist es auf diesem Weg möglich, die Röntgenstrukturanalyse von **114** bezüglich der Position des Wasserstoffatoms der Wasserstoffbrückenbindung zu bestätigen. Die auf B3LYP-Niveau^{LX} berechneten Strukturparameter korrelieren ausreichend genau mit den

^{LX} Für alle nicht metallischen Elemente wurde der 6-31+G(d)-Basissatz verwendet, für Zinn und Wolfram Stuttgarter Pseudopotentiale.

experimentell bestimmten Werten. Allerdings werden, wie es für diese Methode typisch ist, die Sn–X-Bindungslängen (X = C, N, O, Cl, W) überschätzt.^[214]

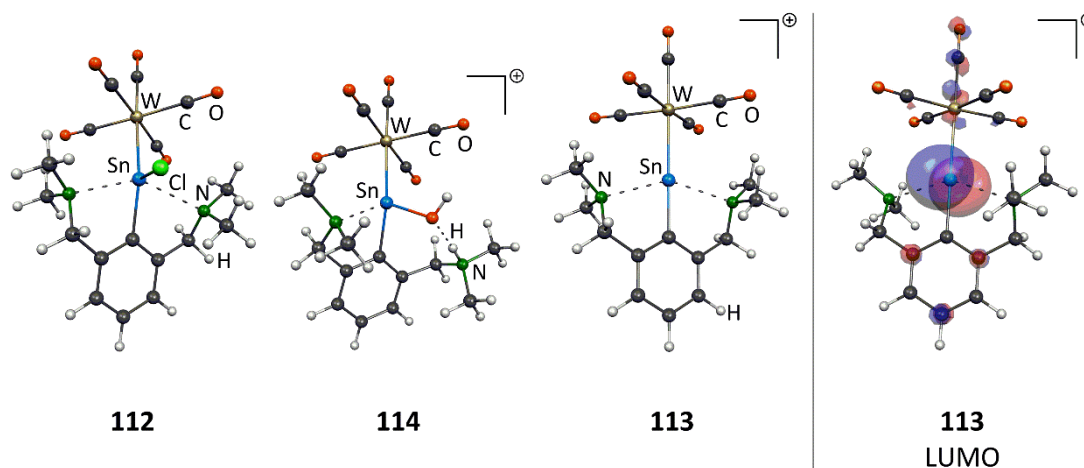


Abbildung 6.7 Links: Berechnete Strukturen für **112**, **114** und das hypothetische Kation **113**. Die C–Sn–W-Winkel betragen 145.7°, 138.7° bzw. 180°; rechts: LUMO von **113**.

Die berechnete Struktur des bisher nicht isolierten Kations **113** weist mit einem C–Sn–W-Winkel von 180° nahezu C_2 -Symmetrie auf. Eine Berechnung unter Einbeziehung dieses Symmetrieelements veränderte die erhaltene Energie nicht. Somit befindet sich senkrecht zur Ebene aus den vier Substituenten des Zinnzentrums ein p-artiges Orbital, das entweder in einer $W \rightarrow Sn$ -Rückbindung zum Tragen kommt oder als leeres Orbital für die Koordination von Lewis-Basen zur Verfügung steht. Im Vergleich zu den berechneten Strukturen **112** und **114** weist das Kation **113** (vgl. Abbildung 6.7) eine Verkürzung der Sn–W- und Sn–C-Bindungslängen auf. Außerdem nimmt die $W-C_{trans}$ -Bindungslänge von **112** über **114** bis **113** zu. Zusammengenommen deuten diese strukturellen Veränderungen auf eine Verstärkung der $W \rightarrow Sn$ -Rückbindung hin. Dafür spricht auch die Erhöhung der positiven NBO-Ladung am Zinnzentrum von **112** zu **114**, die durch die Verringerung der Koordinationszahl von fünf zu vier und die Erhöhung der Elektronegativität vom Chlor- zum Sauerstoffsubstituenten verursacht wird. Allerdings weisen die berechneten Molekülorbitale keine Indizien für eine derartige Rückbindung im Kation **113** auf. Stattdessen besteht das LUMO aus dem nicht für die Rückbindung genutzten, freien p-Orbital des Zinnatoms und erklärt somit die Lewis-Acidität des Kations **113**, wie sie für die Ausbildung von **115** notwendig ist, was dem postulierten Reaktionsmechanismus entspricht.

Im nächsten Schritt muss nun verstanden werden, warum es zur intramolekularen Deprotonierungsreaktion von **115** zu **114** kommt und wie hoch die zu überwindende Barriere ist.

In Abbildung 6.8 ist der berechnete Reaktionsverlauf dargestellt. Zum einen lässt sich festhalten, dass die Reaktion thermodynamisch mit 49 kJ/mol begünstigt ist. Das Zinnzentrum ist in **114** im Gegensatz zu **113** verzerrt tetraedrisch gebunden. Außerdem besteht eine intramolekulare O···H–N-Wasserstoffbrückenbindung. Die Aktivierungsenergie beträgt 19 kJ/mol. Im Übergangszustand wird eine Sn–N-Bindung gebrochen und das Proton wandert vom Sauerstoff- zum Stickstoffzentrum.

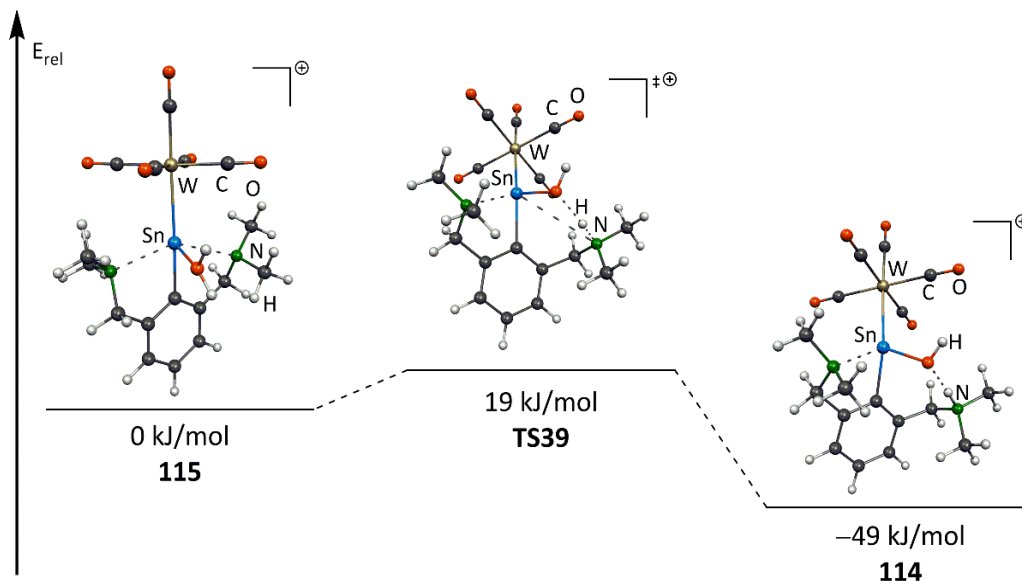


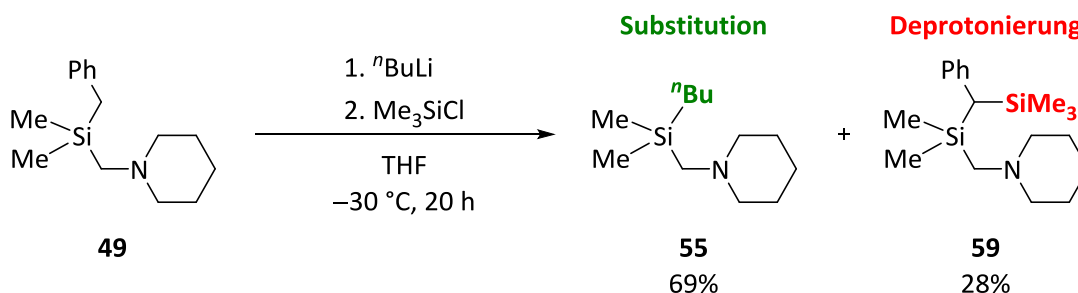
Abbildung 6.8 Intermolekulare Deprotonierung des Wasser-Addukts **115** zu **114** im kationischen Modell unter Vernachlässigung des Gegenions.

Durch diese sehr kleine Barriere und die thermodynamische Bevorzugung von **114** kann das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zur Position des Wasserstoffatoms in **114** bestätigt werden. Außerdem ist der in Schema 6.1 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus laut diesen Berechnungen unter den gegebenen Bedingungen möglich. Auch wenn es nicht gelang, das Kation **113** zu isolieren, konnte dargelegt werden, dass dieses im Verlauf der Bildung des gefundenen Produkts **114** eine entscheidende Rolle spielt. Inzwischen ist es gelungen, ein entsprechendes Kation mit einem anderen Pincer-Liganden zu synthetisieren und zu charakterisieren.^[215] Es weist die bereits hier vorhergesagte lineare Struktur auf. Zusätzlich binden zwei Moleküle Tetrahydrofuran über das leere p-Orbital an das Zinnatom, was die Lewis-Acidität an diesem Zentrum illustriert. Durch die auch hier gefundene Bindung einer Lewis-Base an das elektrophile Zinnzentrum lässt sich vermuten, dass weitere Lewis-Basen wie Ketone oder Ester gebunden und aktiviert werden können.

7. Zusammenfassung

Der Aufbau von Organosilanen erfolgt zu einem großen Teil über Reaktionen von Halogen- oder Alkoxysilanen mit Grignard- oder Alkyllithiumverbindungen. Durch die Stabilisierung von Carbanionen in α -Position sind Organosilane häufig Substrate zur Darstellung konfigurationsstabilisierter und optisch reiner Lithiumorganyle. Daher traten die **beiden Gesichter von Carbanionen – Nucleophilie und Basizität** – bisher nicht gemeinsam auf. Die Nucleophilie trat in Metathesereaktionen auf und die Basizität wurde zur Metallierung verwendet.

Durch die Verwendung von Benzylsilanen gelang erstmals die nucleophile Substitution eines **sp^3 -gebundenen Organosubstituenten** in einer **intermolekularen Reaktion** durch Carbanionen. Diese Reaktivität stellt den kinetisch kontrollierten Reaktionspfad in Konkurrenz zur Deprotonierung dar. Daher sind niedrige Reaktionstemperaturen nötig, was allerdings die Reaktionszeit erhöht. Bei -30 °C gelingt die Substitution in **Tetrahydrofuran** innerhalb von **20 Stunden** mit einer Ausbeute von bis zu 69%.



Schema 7.1 Nucleophile Substitution am Tetraorganosilan **49**.

Diese Reaktivität ist dabei nicht auf das in Schema 7.1 dargestellte Benzylsilan **49** beschränkt. Es konnte gezeigt werden, dass diese auch mit **unterschiedlichsten Aminomethylsubstituenten** gelingt. Eine Verlängerung des Abstands zwischen Silicium und intramolekularem Donor unterdrückt die Substitution allerdings vollständig. Desweiteren lassen sich auch die Substituenten am Silicium variieren. Allerdings steigt der sterische Anspruch an Benzyl-diphenylsilanen soweit, dass die Ausbeute der Substitution sehr gering ist. Zuletzt gelang die Substitution auch an einem **Phenylthiomethyl-** (**80**) und einem **Allylsilan** (**81**). Somit handelt es sich um eine **generelle Reaktivität** von (Aminomethyl)silanen. Wie von den Regeln zur

nucleophilen Substitution gefordert, muss das Nucleofug dabei die negative Ladung besser stabilisieren als das Nucleophil.

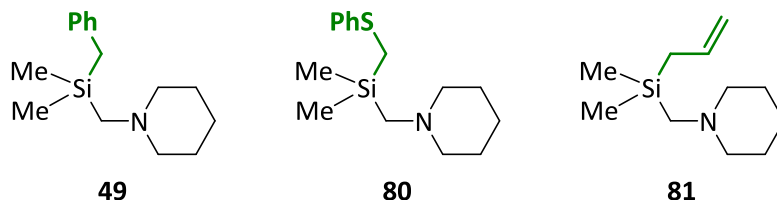


Abbildung 7.1 Tetraorganosilane mit sp^3 -gebundenen Organosubstituenten (Benzyl, Phenylthiomethyl, Allyl) als Abgangsgruppen in der nucleophilen Substitution mit Carbanionen.

Im Unterschied zur nucleophilen Substitution am Kohlenstoff ist die Stereochemie der Substitution am Silicium nicht strikt festgelegt und es können sowohl Inversion als auch Retention auftreten. Daher wurde auch dieser Aspekt am Beispiel des hoch entantiomerenangereicherten Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silans [(*S*)-**65**] untersucht. Die Reaktion verläuft demnach zu 80% unter **Inversion der Konfiguration** und kann somit als nahezu stereospezifisch angesehen werden.

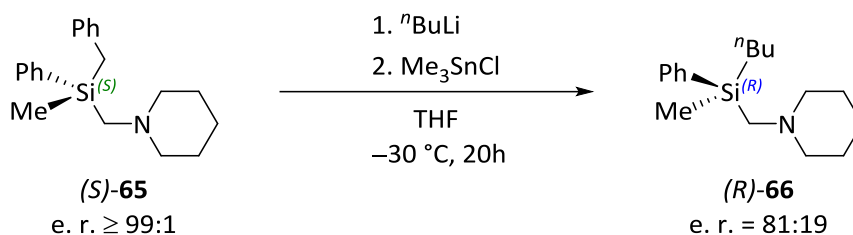


Abbildung 7.2 Stereochemische Untersuchung der nucleophilen Substitution.

Um einen Einblick in diese Reaktivität zu erhalten, wurde ein erster mechanistischer Vorschlag mittels quantenchemischer Rechnungen studiert. Durch ein monomeres Modell konnte ein Reaktionspfad für die Substitution beschrieben werden, der energetisch stets unter dem konkurrierenden Pfad der Deprotonierung bleibt. Die Aktivierungsenergie für den Rückseitenangriff (**TS8**) beträgt 40 kJ/mol und der Austritt der Benzylgruppe liegt bei 43 kJ/mol. Mit 49 kJ/mol liegt der Vorderseitenangriff (**TS9**) deutlich darüber, was auch die Stereoselektivität erklären würde. Allerdings liegen die erhaltenen Energien deutlich unter den Werten, die anhand der Experimente erwartet werden.

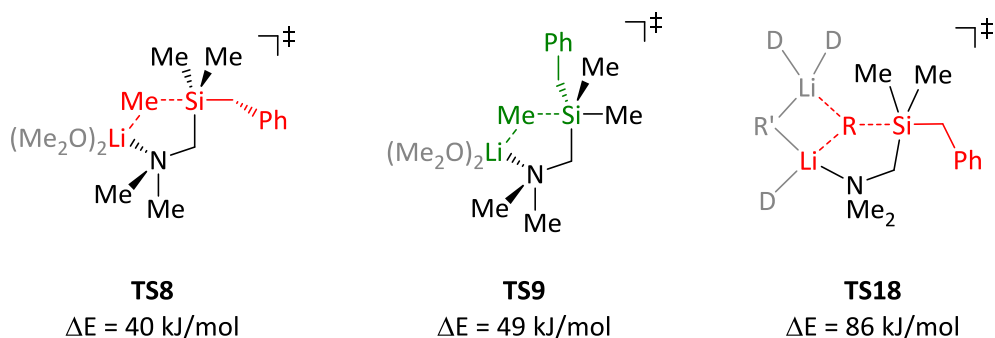


Abbildung 7.3 Zentrale Übergangszustände der Substitution. Rückseiten- und Vorderseitenangriff des monomeren Modells (links bzw. mittig) und Rückseitenangriff des dimeren Modells (rechts).

Daher wurde das mechanistische Modell erweitert. Statt monomerem Alkyllithium wurde ein dimeres Aggregat verwendet, wie es auch in Lösung auftritt. Die somit erhaltenen Aktivierungsenergien liegen mit rund 90 kJ/mol in dem Energiebereich, der für eine Reaktionstemperatur von $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erwarten ist. Dieser Befund belegt auch die Notwendigkeit des stark polaren Lösungsmittels Tetrahydrofuran. Weniger polare Lösungsmittel sind weniger geneigt, kleine Aggregate zu erzeugen. Außerdem ist das Intermediat der Substitution stark polar und profitiert so ebenfalls von einem polaren Solvens.

Im Vorfeld der mechanistischen Berechnungen wurde eine **Evaluation moderner DFT-Funktionale** der Minnesota-Familie im Bereich der lithiumorganischen Chemie durchgeführt. Als Referenzniveau wurden Daten von G3- bzw. MP2/6-311+G(d,p)-Güte verwendet. Alle untersuchten Funktionale lieferten dabei Energien mindestens auf MP2/6-31+G(d)-Niveau. Sehr **gute Ergebnisse** wurden für die **Funktionale M05-2X** und **M06-2X** nahezu unabhängig vom verwendeten Basissatz erhalten. Einen, wenn auch selten entscheidenden, Einfluss zeigt der Basissatz. Gerade die Verwendung von p-Funktionen an Wasserstoffatomen zeigte teilweise eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse, so dass die Kombination aus den Funktionalen M05-2X bzw. M06-2X und dem Basissatz 6-31+G(d,p) empfohlen werden kann. Bei den durchgeführten Rechnungen traten die für diese Familie von Funktionalen typischen Probleme auf, die durch zu kleine Integrationsraster hervorgerufen werden. Schwierigkeiten bereiteten zum Teil die Berechnungen der Übergangszustände der Substitution. Die Potentialhyperfläche scheint sehr flach zu sein, wodurch die Strukturoptimierung dieser stationären Punkte nicht mit allen Funktionalen gelang.

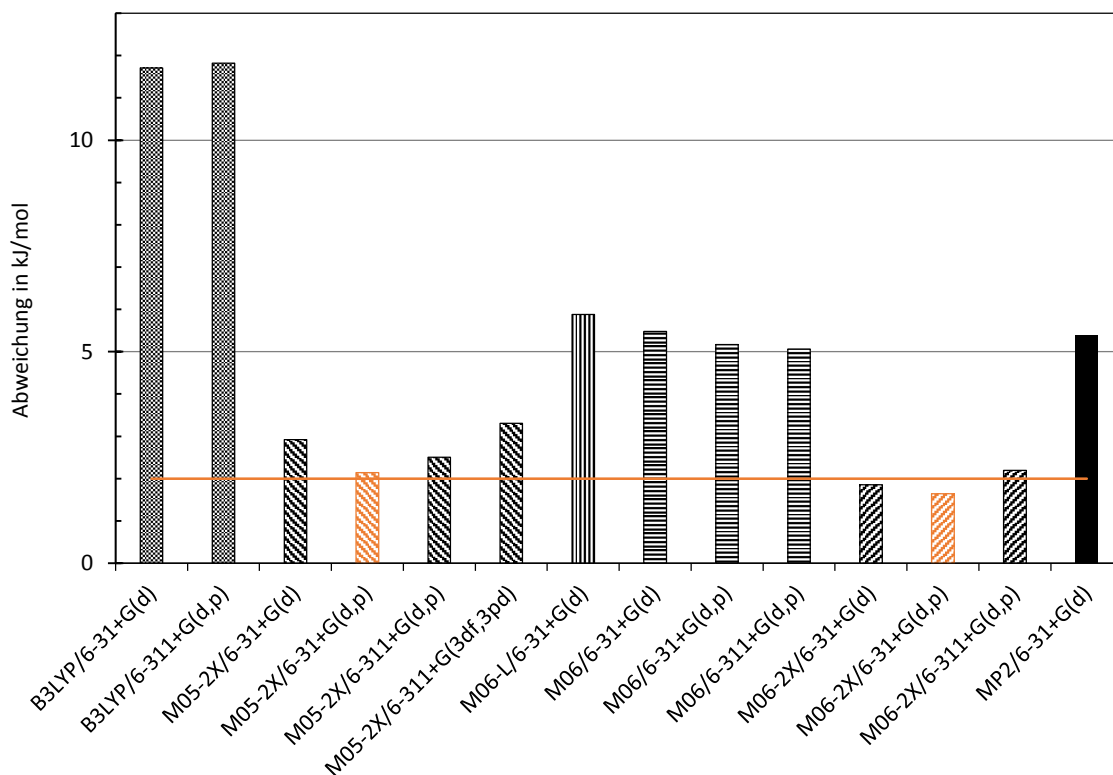
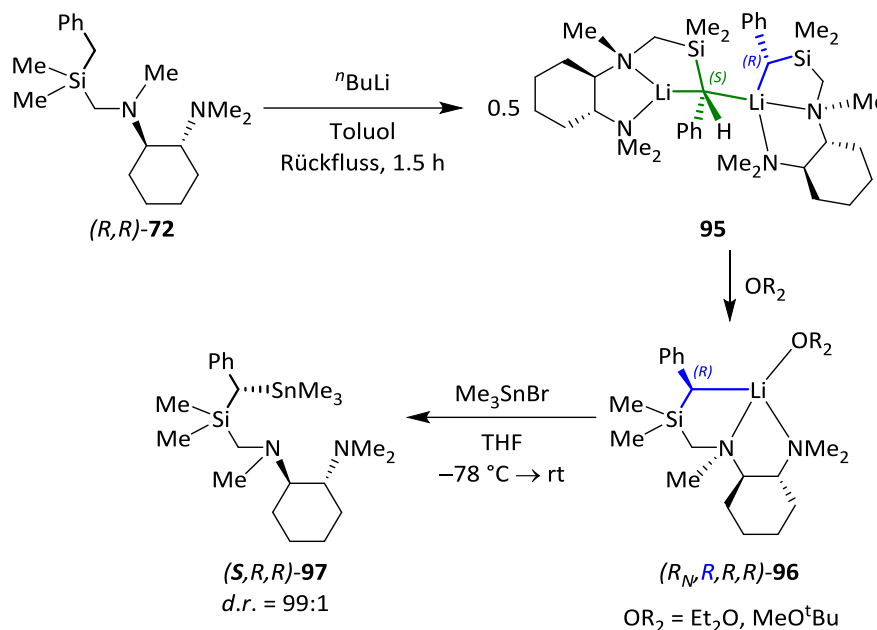


Abbildung 7.4 Vergleich der getesteten Minnesota-Funktionale (schraffiert) mit dem bisher verwendeten B3LYP-Funktional (gepunktet). Die Fehlergrenze von 2 kJ/mol gegenüber dem Referenzniveau wurde orange hervorgehoben.

Neben der Substitutionsreaktion von Tetraorganosilanen mit Carbanionen sollten auch die dazu konkurrierenden Deprotonierungsreaktionen studiert werden. In diesem Feld ist gerade die stereoselektive Reaktionsführung eine große Herausforderung. Durch Kristallisation der metallierten Intermediate konnte gezeigt werden, dass die **enantioselektive Deprotonierung** von Benzylsilanen mit **(R,R)-TMEDA als externem chiralen Auxiliar nicht gelingt**. Auch der Einbau des chiralen Auxiliars in Form eines Aminomethylsubstituenten führte nicht zu einer diastereoselektiven Deprotonierung. Der Unterschied der Reaktionsbarrieren hierfür ist nach quantenmechanischen Berechnungen zu gering. Durch eine thermodynamisch kontrollierte Reaktionsführung gelang allerdings die rasche und regioselective Deprotonierung an der Benzylgruppe.

Wie eine kristallographische Untersuchung des entstehenden Intermediats zeigte, handelt es sich um eine sehr **ungewöhnliche Struktur** aus zwei aggregierten Epimeren. Dabei verbrückten beide

Benzylanionen die beiden Lithiumkationen allerdings mit unterschiedlichen Koordinationsmustern. Die eine Benzylgruppe bindet über eine Seite an beide Kationen, einerseits über den benzylichen Kohlenstoff und andererseits über den *para*-Kohlenstoff. Die zweite Benzylgruppe stellt über das benzyliche Kohlenstoffzentrum auf beiden Seiten Kontakte zu den Kationen her. Werden beide Fragmente für sich betrachtet, kann den benzylichen Kohlenstoffen (*R*)- bzw. (*S*)- zugewiesen werden. Eine Diastereomerenanreicherung findet also nicht statt.



Schema 7.2 Thermodynamisch kontrollierte Deprotonierung von (*R,R*)-**72** selektiv an der benzylichen Position mit anschließender Einstellung der Konfiguration durch Wechsel des Lösungsmittels mit Hilfe des intramolekularen chiralen Auxiliars (*R,R*)-TMCD.

Dieses Aggregat lässt sich durch Zugabe von Ethern zu monomeren **enantiomerenreinen** Verbindungen [(*R_N,R,R,R*)-**96**] **aufbrechen**, die ebenfalls kristallographisch untersucht werden konnten. Die Strukturen zeigten, dass die Benzylgruppe auf der einen Seite vom Kation und der koordinierenden Seitengruppe abgeschirmt ist. Über die andere freie Seite kann dagegen ein Elektrophil angreifen. Mit quantenmechanischen Berechnungen konnte auf dieser Seite für eine derartige Reaktion ausreichend Elektronendichte lokalisiert werden. Nach Abfangen mit Trimethylbromstannan wurde das hoch diastereomerenreine Produkt (*S,R,R*)-**97** erhalten. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration am benzylichen Kohlenstoff gelang durch Umsetzung mit Methyljodid und anschließende Kristallisation, womit Inversion am benzylichen Kohlenstoff

vorliegt. Diese Reaktion ist ein Beispiel für die **Entkopplung der Deprotonierung von der Einstellung der Konfiguration am metallierten Zentrum.**

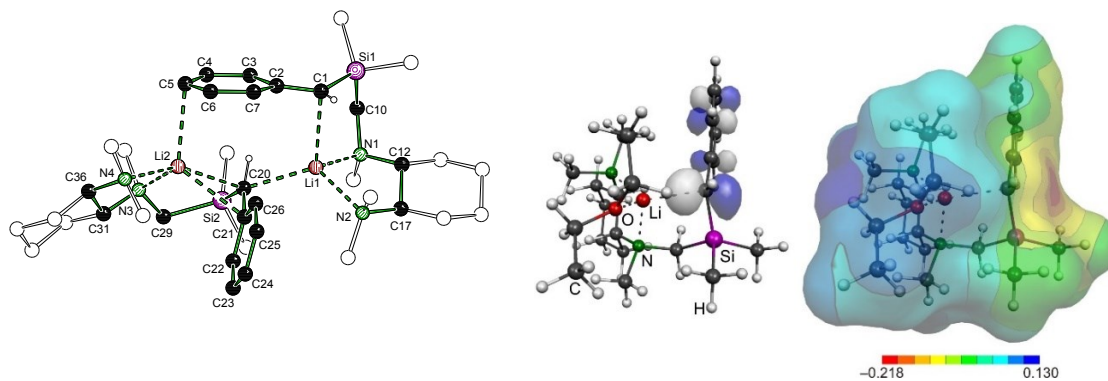
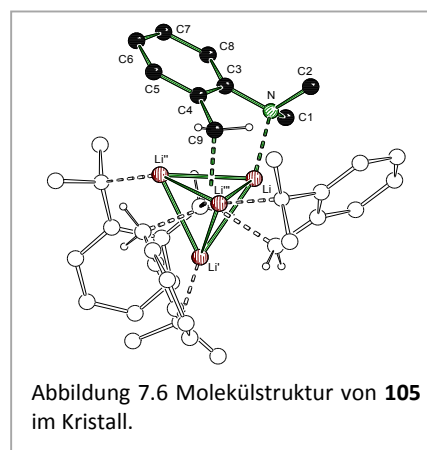


Abbildung 7.5 Kristallstruktur des Aggregats **95** (links) und Berechnung des HOMO (Mitte) und des elektrostatischen Potentials (rechts) von (R_N,R,R,R) -**96a**.

Alle metallierten Benzylzentren wurden auf ihre Hybridisierung untersucht. Durch die Strukturaufklärung von metalliertem **105** konnte ein Modellsystem mit fast vollständiger Pyramidalisierung am Carbanion gefunden werden. Auch das lithiierte Benzoldiphenylsilan **102** wies ein ungewöhnlich stark pyramidalisiertes Carbanion auf. Die restlichen Strukturen zeigten weitgehend planare Konformationen.



Durch den **Einblick in die Strukturen** metallierter Verbindungen gelang es, eine **Strategie zur Einstellung der Konfiguration** zu finden. Zu vertieftem Verständnis gereichten dabei quantenmechanische Studien. Mit Hilfe der durchgeführten Tests konnte die **Verlässlichkeit der verwendeten Methoden aufgezeigt** werden. Die entscheidende Veränderung in der Reaktivität wird durch den Wechsel des Lösungsmittels ausgelöst. Dies illustriert gut die **Struktur-Reaktivitätsbeziehung** von Organolithiumverbindungen. Der Wechsel des Lösungsmittels ist auch der entscheidende Faktor für die erstmals beschriebene **nucleophile Substitution**. Diese Reaktivität öffnet die Tür zu **neuartigen Synthesestrategien** in der Chemie der Tetraorganosilane.

Des Weiteren konnte in Kooperation mit *Fernando Villafaña* (Universität Valladolid) Einblick in das **Koordinationsverhalten** der Liganden **1,5-Cyclooctadienyl** und **Cyclopentadienyl** in einem **elektronisch stark desymmetrisierten Palladiumkomplex** gewonnen werden. Diese starke Abweichung gelang durch die **geschickte Kombination** eines **Aminliganden** mit einem **Carbanion**, das durch Nachbarschaft zu einem **Siliciumzentrum** stabilisiert ist. Der 1,5-Cyclooctadienyl-Ligand diente dabei dem Studium der ungewöhnlichen elektronischen Situation, die für die Verzerrung des deutlich starrereren Cyclopentadienyl-Liganden verantwortlich ist und zu den bisher **größten beschriebenen Unterschieden** in den Bindungsparametern führt. So konnte die **größte Abweichung vom symmetrischen Fall**, die bisher beschrieben wurde, **untersucht und verstanden werden**.

Zusammen mit den Gruppen um *Klaus Jurkschat* (Technische Universität Dortmund) und *Roman Jambor* (Universität Pardubice) wurde eine **intermolekulare Deprotonierungsreaktion** in einem **kationischen Zinn(II)komplex**, dem schweresten Homologen des für diese Arbeit zentralen Siliciums, untersucht. Dabei konnten durch **quantenchemische Rechnungen** weitere **Anhaltspunkte** für den postulierten **Reaktionsmechanismus** gefunden werden. Eine dem zentralen Intermediat verwandte Verbindung konnte zwischenzeitlich durch die Gruppe um *Roman Jambor* isoliert und charakterisiert werden.^[215] Diese neuen Ergebnisse **bestätigten** die aufgrund der Berechnungen angestellten Vermutungen über die **Struktur und die elektronische Situation**.

8. Methodischer und experimenteller Teil

8.1. Quantenchemische Methoden

Die hier dargestellten quantenchemischen Berechnungen wurden mit den Programmen Gaussian03 (Rev. E.01)^[216] und Gaussian 09 (Rev. A.02)^[145] durchgeführt.^{LXI} Als Ausgangsstruktur wurde soweit möglich auf die Molekülstruktur im Kristall zurückgegriffen. Die Startstrukturen für Übergangszustände wurden soweit möglich anhand der entsprechenden Grundzustandsstrukturen modelliert. Eine weitere Methode zum Finden geeigneter Modellstrukturen bestand in einem Potentialflächen-Scan entlang der Reaktionskoordinate auf Hartree-Fock-Niveau mit dem 3-21G-Basissatz. Zur Beurteilung der Natur der erhaltenen stationären Punkte wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt. Minima wiesen dabei keine, Übergangszustände genau eine imaginäre Frequenz auf. Die Berechnungen erfolgten soweit nicht anders angegeben mit den DFT-Funktionalen M05-2X unter Verwendung der Basissätze 6-31+G(d). Berechnungen mit den Minnesota-Funktionalen wurden in der Regel mit der Option *UltraFineGrid* (99,590) von Gaussian durchgeführt (vgl. Kapitel 3.1.4). Die erste Zahl der Grid-Definition weist dabei die Anzahl der radialen Schalen, die zweite und eventuell angegebene dritte Zahl die Anzahl der Datenpunkte pro Schale aus. Diese Methoden wurden wie in Kapitel 3.2 dargestellt evaluiert und mit weiteren Methoden verglichen. Soweit nicht anderweitig angegeben, beziehen sich alle in dieser Arbeit angegebenen Energien auf relative, nullpunktskorrigierte Energien (ZPE). Der Vollständigkeit halber werden alle absoluten Energien, detaillierte Strukturinformationen und Abbildungen in Kapitel 10.2 (digitaler Anhang) aufgeführt. Die Visualisierung der Ergebnisse erfolgte mit GaussView 5.0^[218], Abbildungen wurden dagegen mit Molekel 4^[219] erstellt.

Methoden-Übersicht

AM1 *Austin Model 1* (Kraftfeldmethode)^[220]

AMBER *Assisted Model Building with Energy Refinement* (Kraftfeldmethode)^[221]

^{LXI} Details zu den verwendeten Parametern, Implementierungen etc. innerhalb der Programme sind in den Handbüchern sowie den darin angegeben weiterführenden Literaturstellen zu finden.^[217]

B2-PLYP	DH-DFT-Funktional, beruhend auf den Funktionalen B88 und LYP mit 2 empirischen Parametern ^[45]
B3LYP	Hybridfunktional mit B88* Austausch- und LYP -Korrelationsfunktional und 3 empirischen Fitparametern ^[42]
B3PW91	Hybridfunktional mit B88 -Austausch- und PW91 -Korrelationsfunktional, ^[41] Vorlage für B3LYP
B88	Becke 1988 Austauschfunktional ^[222]
BP86	GGA-Funktional aus B88 Austausch- und P86 Korrelationsfunktional
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster</i> , direkte Berechnung von <i>Singles</i> und <i>Doubles</i> , störungstheoretische Berechnung der <i>Triples</i> ^[223]
G1	Verbundmethode Gaussian 1 ^[28]
G3	Verbundmethode Gaussian 3 ^[29]
LYP	Lee-Young-Paar Korrelationsfunktional ^[224]
M05	2005 veröffentlichtes Funktional der Minnesota-mGGA-Familie ^[50]
M05-2X	Version von M05 mit verdoppelten HF-Austausch ^[51]
M06	Weiterentwicklung von M05 ^[225]
M06-2X	Analog zu M05-2X verdoppelter HF-Austausch im Vergleich zu M06 ^[225]
M06-HF	Variante von M06 mit vollständigem HF-Austausch ^[226]
M06-L	Variante von M06 ohne HF-Austausch (das einzige mGGA-Funktional der M06-Serie) ^[227]
M11	RSH-GGA- Minnesota Funktional aus dem Jahr 2011 ^[58]
MM2	Kraftfeldmethode ^[228]
P86	Perdew 86 Korrelationsfunktional ^[229]
PBE	GGA-Funktional von Perdew, Burke, Ernzerhof ^[230]
PBE0	Hybrid-Variante von PBE ^[231]
PBE0-DH	DH-DFT-Funktional auf Basis von PBE ^[232]
PM3	<i>Parameterized Model Number 3</i> (Kraftfeldmethode) ^[233]
PW91	Perdew-Wang GGA-Funktional 1991 ^[234]

QCISD(T)	<i>Quadratic Configuration Interaction</i> , direkte Berechnung von <i>Singles</i> und <i>Doubles</i> , störungstheoretische Berechnung der <i>Triples</i> ^[235]
SVWN	Slater-Austauschfunktional ^[236] und Vosko-Wilk-Nusair-Korrelationsfunktional ^[40] (Implementierung der LSD-Näherung)
TPSS(h)	(H)MGGA-Funktional von Tao, Perdew, Staroverov und Scuseria ^[237]
UFF	<i>Universal Force Field</i> (Kraftfeldmethode) ^[238]

8.2. Allgemeine Arbeitsweise

Die Synthesen wurden in Standardglasapparaturen durchgeführt. Zum Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit wurde auf die Schlenktechnik und Inertgas (Schweißargon 4.6) zurückgegriffen. Die verwendeten Lösungsmittel *n*-Pentan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden in einer Argonatmosphäre über Natrium getrocknet (Benzophenon als Indikator) und vor Verwendung frisch destilliert. Wasser wurde nur in entionisierter Form verwendet. Bei der Filtration von feinen Feststoffen wurde teilweise Celite als Filterhilfe verwendet. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Produkte. Teilweise wurde anstelle der Ausbeute der Umsatz per NMR-Spektroskopie bestimmt. Dies ist im Einzelfall angegeben. Kommerziell erhältliche Edukte wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das chirale Amin *N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin^[14,239] war im Arbeitskreis vorhanden und wurden nach einschlägigen Vorschriften synthetisiert. Auch racemisches Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**65**),^[136,139] Allyldimethyl-(piperidinomethyl)silan (**79**)^[71,138] und 1-Methylenpiperidin-1-iumchlorid waren vorhanden. Von der *Wacker Chemie AG* wurden die verwendeten (Chlormethyl)silane zur Verfügung gestellt.

Zur Abtrennung aller aminhaltiger Komponenten aus einem Reaktionsgemisch wurde der sogenannte Ethertrennungsgang verwendet. Die organische Phase wird dazu meist mit verdünnter Salzsäure angesäuert (pH ≈ 1), so dass aminhaltige Verbindungen protoniert und in Wasser löslich werden. Nach saurer Extraktion werden die vereinigten wässrigen Phasen mit 2M Kaliumhydroxidlösung alkalisch gemacht (pH > 11), wodurch das Amin wieder deprotoniert wird, und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen enthalten nun nur noch die aminhaltigen Bestandteile.

8.3. Analytische Methoden

Für die **NMR-Spektroskopie** wurden durchweg deuterierte Lösungsmittel ($[D_1]$ -Chloroform, $[D_6]$ -Benzol, $[D_8]$ -Toluol, $[D_8]$ -Tetrahydrofuran) verwendet, die zugleich als „Lock“-Substanzen dienten. Einzige Ausnahme davon stellen ^2H -NMR-Spektren dar, in diesem Fall wurde Chloroform verwendet. Falls luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen vermessen wurden, wurden die Lösungsmittel über Natrium getrocknet. Standardmäßig wurden die Spektren bei Raumtemperatur (ca. 22 °C) gemessen. Für ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelte Methoden gewählt. Zur Bestimmung von ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstanten wurden zusätzlich ^{13}C -NMR-Spektren mit der Gated-Decoupling-Methode aufgenommen. Für ^{29}Si -NMR-Spektren wurde die INEPT-Pulssequenz verwendet. Alle chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala in der Einheit ppm. Spin-Spin-Kopplungskonstanten [$^n\text{J}(\text{X}-\text{Y})$] werden unter Angabe der Anzahl, der die Kopplung vermittelnden Bindungen, (n) und der beteiligten Kerne (X, Y) angegeben. Für die Beschreibung der auftretenden Signalformen und Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, brs = breites Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, brd = breites Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. Die Zuordnung der Signale wurde durch DEPT90- und DEPT135-Experimente unterstützt. Außerdem wurde auf zweidimensionale Messmethoden zurückgegriffen ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC, $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC, $^{29}\text{Si}, ^1\text{H}$ -HMBC). Die Atome von Phenylgruppen werden entsprechend ihrer Positionen beschriftet: ipso (i), ortho (o), meta (m) oder para (p). Diastereotope Gruppen werden mit den Indizes a und b ausgezeichnet. Liegt ein Gemisch aus zwei Diastereomeren vor, werden die entsprechenden Signale als D_{maj} für das Hauptdiastereomer und D_{min} für das Minderdiastereomer markiert. Liegen mehrere Moleküle ohne feste stöchiometrische Beziehung in einer Probe vor, wird ein weiteres unabhängiges Integrationsschema (H' und C') verwendet. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden die nicht deuterierten Restsignale des Lösungsmittels als interner Standard verwendet [CHCl_3 : $\delta(^1\text{H}) = 7.27$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.0$ ppm; C_6HD_5 : $\delta(^1\text{H}) = 7.16$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 128.30$ ppm; C_7HD_7 : $\delta(^1\text{H}) = 2.09, 6.98, 7.00$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 20.4, 125.49, 128.33, 129.24, 137.86$ ppm; $\text{C}_4\text{HD}_7\text{O}$: $\delta(^1\text{H}) = 7.00$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 25.37, 67.57$ ppm]. Im ^2H -NMR-Spektrum wurde das deuterierte Restsignal des Lösungsmittels als interner Standard verwendet [CDCl_3 : $\delta(^1\text{H}) = 7.27$ ppm]. Die ^7Li -, ^{29}Si -, ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden gegen externe Standards [Lithiumchlorid in D_2O (1M), $\delta(^7\text{Li}) = 0.0$ ppm; Tetramethylsilan, $\delta(^{29}\text{Si}) = 0.0$ ppm; Tetramethylstannan, $\delta(^{119}\text{Sn}) = 0.0$ ppm] referenziert.

Wurde ein Gemisch per **Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung** analysiert, beziehen sich die angegebenen prozentualen Anteile auf unkorrigierte Werte. Die Identifikation einfacher Substanzen wurde durch die Datenbank NIST 2.0^[240] unterstützt.

Zur Berechnung der m/z-Werte der Molekül- und Fragmentionen in **Massenspektren** wurden die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ²³Na, ³⁵Cl, ²⁸Si, ¹²⁰Sn) verwendet.

Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Prof. Dr. Carsten Strohmann, Dr. Jonathan Bauer, M. Sc. Christopher Golz und durch den Autor selbst durchgeführt. Einkristalle wurden in inerten perfluorierten Ölen verschiedener Viskositäten der Firma ABCR unter einem Polarisationsmikroskop selektiert. Nach Montage auf einem Glasfaden wurde der Kristall im Kaltgasstrom des Diffraktometers bei -100 °C gemessen. Handelte es sich um luft-, feuchtigkeits- oder temperaturempfindliche Kristalle erfolgte die Selektion ebenfalls in einem kalten Stickstoffstrom (X-TEMP2^[241]). Die Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden des Programms SHELXS97 gelöst und die Verfeinerung gegen F^2 mit der *full-matrix least-squares* Methode von SHELXL97 durchgeführt.^[242] Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, wurden typischerweise entsprechend dem Reitermodell geometrisch ideal positioniert [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH- und CH₂-Gruppen; $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH₃-Gruppen]. Abweichungen davon sind bei der Diskussion der einzelnen Strukturen angegeben; benzyliche Wasserstoffatome wurden stets in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert. Mit dem SQUEEZE Werkzeug der PLATON Software wurden zum Teil Lösungsmittelreste entfernt. Die Verwendung wird ebenfalls bei der Diskussion angegeben. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde der auf dem Effekt der anormalen Dispersion beruhende absolute Strukturparameter (Flack-Parameter) verwendet. Die Details zu den Kristallstrukturen der Verbindungen **42** (CCDC 1005509), *(R,R)*-**91** (CCDC 1005510), *(R,R)*-**94b** (CCDC 1005511), **95** (CCDC 1005512), *(R_N,R,R,R)*-**96a** (CCDC 1005513), *(R_N,R,R,R)*-**96b** (CCDC 1005514) und *(S,R,R)*-**100** (CCDC 1005515) sind kostenlos über das *Cambridge Crystallographic Data Centre* (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) verfügbar.

Übersicht der verwendeten Geräte

NMR-Spektroskopie: Bruker Avance DPX-300, Bruker Avance DRX-400, Bruker Avance DRX-500, Varian Inova-500, Varian Unity Inova-600.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung (GC/EI-MS): Agilent Technologies 7890B GC System (Agilent Technologies HP-5MS Kapillarsäule; 30 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser,

0.25 μm Filmdicke; Trägergas: Helium); Agilent Technologies 5977A Mass Selective Detector (70 eV).

Elektrosprayionisationsmassenspektrometrie [ESI(+)]MS]: Thermo Scientific TSQ.

Elementaranalyse: Leco Instruments CHNS-932 und Elementar varioMICRO CUBE.

Einkristallröntgendiffraktometer: Oxford Diffraction Xcalibur S ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator; Standardmesstemperatur: 173(2) K; Datensammlung: CrysAlis CCD^[243]; Zellverfeinerung, Datenreduktion und multi-scan Absorptionskorrektur: CrysAlis RED^[243]).

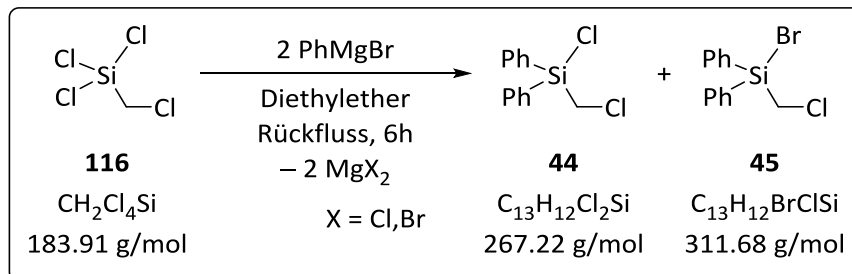
Pulverdiffraktometer: Siemens D5005 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, 1.00 kV, 40 mA, 0.028 Schritte, 1 s pro Schritt).

Spezifischer optischer Drehwert: Krüss Optronic Polarimeter P8000-T [Küvettenlänge $d = 1 \text{ dm}$, Probenkonzentration (c) in g/100 ml, Wellenlänge $\lambda = 589 \text{ nm}$ (Natrium-D-Linie)].

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi Melting Point M-560.

8.4. Synthesen der Ausgangsverbindungen

8.4.1. Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (**44**)



Literaturvorschriften entsprechend wurde Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (**44**) aus 0.250 mmol Phenylmagnesiumbromid in 250 ml Diethylether und 46.0 g (0.250 mol) Trichlor(chlormethyl)silan (**116**) in 100 ml Diethylether mit einer Ausbeute von 68% (46.1 g, 0.169 mol) synthetisiert.^[130,131] Das Verhältnis von Chlorsilan **44** zu Bromsilan **45** betrug 87:13, was einer mittleren molaren Masse von 273.00 g/mol entspricht.

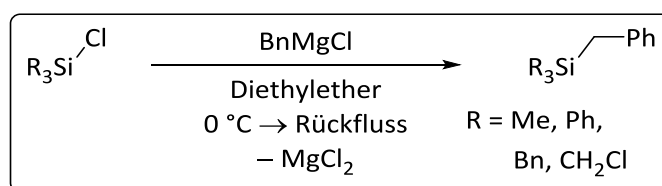
Sdp. 120 °C (10⁻³ mbar)

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, SiMe₄): δ = 3.02 (s, 2H; SiCH₂Cl), 3.09 (s, 2H; SiCH₂Br) 7.05-7.20 (m, 6H; H_m & H_p), 7.55-7.65 (m, 4H; H_o).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, SiMe₄): δ = 28.4 (1C; SiCH₂Cl), 28.6 (1C; SiCH₂Br), 128.4 (4C; C_m), 131.3 (2C; C_p), 135.1 (4C; C_o), 135.4 (2C; C_i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 1.5 (1Si, **44**), 0.1 (1Si, **45**).

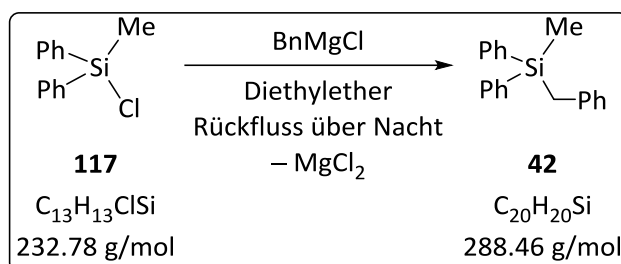
8.4.2. Grignard-Reaktionen zur Darstellung von Benzylsilanen



Entsprechend dem typischen Vorgehen wurde aus Benzylchlorid und 1.2 eq. Magnesium eine frische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid in Diethylether dargestellt.^[244] Nach Abtrennung des überschüssigen Magnesium wurde die Lösung des Grignardreagenzes bei 0 °C langsam zu einer

Lösung des Chlorsilans in Diethylether getropft. Die Reaktionslösung wurde daraufhin 20 h unter Rückfluss gekocht und anschließend mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Nach Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierende Destillation aufgereinigt.

8.4.2.1. Synthese von Benzylmethyldiphenylsilan (**42**)



Die Verbindung **42** wurde vergleichbar der Vorschrift von *John R. Huckins* und *Scott D. Rychnovsky* dargestellt.^[245]

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kapitel 8.4.2) wurde das Benzylsilan **42** aus 50.0 mmol Benzylmagnesiumchlorid in 25 ml Diethylether und 11.1 g (47.5 mmol) Chlormethyldiphenylsilan (**117**) in 10 ml Diethylether durch Kochen unter Rückfluss für 20 h synthetisiert. Das Rohprodukt erstarrte dabei bei RT. Nach Umkristallisation aus Ethanol^[172] wurden 10.2 g (35.4 mmol; 75%) des Produkts in Form weißer Kristalle erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[139,172,245]

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.54 (s, 3H; SiCH₃), 2.69 (s, 2H; SiCH₂Ph), 6.90-6.96 (m, 2H; CPh, H_o), 7.07-7.13 (m, 1H; CPh, H_p), 7.15-7.22 (m, 2H; CPh, H_m), 7.35-7.45 (m, 6H; SiPh, H_m & H_p), 7.49-7.56 (m, 4H; SiPh, H_o).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -4.8 (1C; SiCH₃), 24.4 (1C; SiCH₂Ph), 124.2 (1C; SiCC_p), 127.8 (4C; SiC_p), 128.0 (2C; SiCC_m), 128.6 (2C; SiCC_o), 129.3 (2C; SiC_p), 134.7 (4C; SiC_o), 136.3 (1C; SiCC_i), 138.8 (2C; SiC_i).

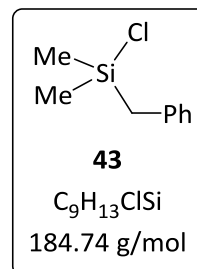
{¹H}²⁹Si-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -8.3 (1Si).

GC/EI-MS $t_R = 6.27$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 288 (6) (M^+), 197 (100) [($M - Bn$)⁺], 105 (18) [($SiPh$)⁺], 91 (8) ($C_7H_7^+$).

8.4.2.2. Benzylchlorodimethylsilan (**43**)

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von *D. Wrobel et al.*^[129]

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kapitel 8.4.2) wurde das Benzylsilan **43** aus 0.350 mmol Benzylmagnesiumchlorid in 180 ml Diethylether und 90.3 g (0.700 mol) Dichlordimethylsilan in 250 ml Diethylether dargestellt. In Abwandlung der allgemeinen Vorschrift, wurde die Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde inert abfiltriert, das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand mit 250 ml *n*-Pentan aufgenommen. Nachgefallene Salze wurden abermals abfiltriert und das *n*-Pentan wieder entfernt. Destillation über eine Vigreux-Kolonne (Sdp.: 64-71 °C, Druck: 1 mbar) lieferte 42.3 g des Produkts **43** (0.229 mol, 65 %) als farblose Flüssigkeit.



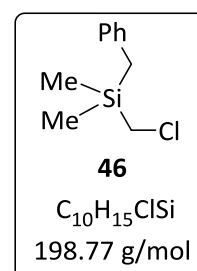
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.14$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 2.12 (s, 2H; SiCH₂Ph), 6.88-6.92 (m, 2H; H_m), 6.97-7.03 (m, 1H; H_p), 7.08-7.13 (m, 2H; H_o).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.4$ [2C, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 58 Hz; Si(CH₃)₂], 29.2 [1C, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 53 Hz; SiCH₂Ph], 125.6 (1C; C_p), 129.1 (2x 2C; C_o, C_m), 137.7 (1C; C_i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -27.8$ [¹J(²⁹Si-¹³C) = 53 Hz, ¹J(²⁹Si-¹³C) = 58 Hz; 1Si].

8.4.2.3. Benzyl(chlormethyl)dimethylsilan (**46**)

Das Silan **46** wurde entsprechend publizierter Synthesen aus 0.455 mol Benzylmagnesiumchlorid in 200 ml Diethylether und 58.7 g (0.410 mol) Chlor(chlormethyl)dimethylsilan in 30 ml Diethylether nach Kochen unter Rückfluss für 20 h mit einer Ausbeute von 99% (80.4 g, 0.404 mol) dargestellt. Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen überein.^[132-134]



Sdp. 57 °C (5·10⁻³ mbar)

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 0.09$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 2.20 (s, 2H; SiCH₂Ph), 2.71 (s, 2H; SiCH₂Cl), 7.00-7.02 (m, 2H; H_m), 7.05-7.08 (m, 1H; H_p), 7.19-7.22 (m, 2H; H_o).

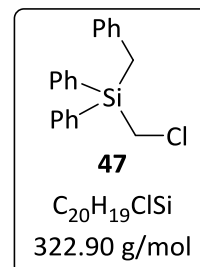
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.0$ [2C, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 53 Hz; Si(CH₃)₂], 23.5 [1C, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 49 Hz; SiCH₂Ph], 29.4 [1C, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 52 Hz; SiCH₂Cl], 124.3 (1C; C_p), 128.0, 128.3 (2x 2C; C_o & C_m),

138.8 (1C; C_i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.9$ [$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 53$ Hz; 1Si].

8.4.2.4. Benzyl(chlormethyl)diphenylsilan (**47**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kapitel 8.4.2) wurde das Benzylsilan **47** aus 100 mmol Benzylmagnesiumchlorid in 40 ml Diethylether und 25.4 g (93.0 mmol) der Mischung aus **44** und **45** (Kapitel 8.4.1) in 60 ml Diethylether nach Kochen unter Rückfluss für 20 h als weißer Feststoff in 86 % (26.0 g, 80.4 mmol) Ausbeute erhalten.



Sdp. 170 °C (5·10⁻¹ mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.82$ (s, 2H; SiCH₂Ph), 3.22 (s, 2H; SiCH₂Cl), 6.97-6.99 (m, 2H; CPh, H_o), 7.08-7.11 (m, 1H; CPh, H_p), 7.15-7.18 (m, 2H; CPh, H_m), 7.36-7.38 (m, 4H; SiPh, H_m), 7.43-7.47 (m, 6H; SiPh, H_p & H_o).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.1$ (1C; SiCH₂Ph), 26.7 (1C; SiCH₂Cl), 124.7 (1C; SiCC_p), 127.9 (4C; SiC_m), 128.3 (2C; SiCC_m), 128.8 (2C; SiCC_o), 130.1 (2C; SiC_p), 132.4 (1C; SiCC_i), 135.2 (4C; SiC_o), 137.4 (2C; SiC_i).

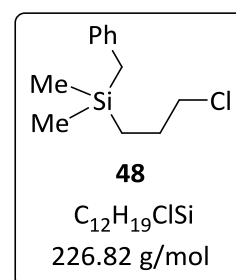
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -10.5$ (1Si).

GC/EI-MS t_R = 6.64 min [80 °C (1 min) – 40 °C/min – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 322 (5) (M⁺), 273 (24) (Ph₂SiBn⁺), 244 (26) [(M – C₆H₆)⁺], 231 (100) [(M – Bn)⁺], 195 (44) [(M – C₆H₆ – H₂CCl)⁺], 167 (29) [(M – C₆H₆ – Ph)⁺], 91 (71) (C₇H₇⁺).

Elementaranalyse berechnet: C 74.39%, H 5.93%; gemessen: C 74.4%, H 5.9%.

8.4.2.5. Benzyl(3-chlorpropyl)dimethylsilan (**48**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kapitel 8.4.2) wurde das Benzylsilan **48** aus 50 mmol Benzylmagnesiumchlorid in 50 ml Diethylether und 8.13 g (47.5 mmol) des Chlor(3-chlorpropyl)dimethylsilans in 30 ml Diethylether nach Kochen unter Rückfluss für 12 h als farbloses Öl in 89 % (9.57 g, 42.2 mmol) Ausbeute erhalten.



Sdp. 110 °C (10⁻¹ mbar)

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.01 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.60-0.64 (m, 2H; SiCH₂CCl), 1.71-1.79 (m, 2 H; SiCCH₂Cl), 2.11 (s, 2H; SiCH₂Ph), 3.49 [t, ³J(¹H-¹H) = 7.0 Hz, 2H; SiCCCH₂N], 7.00-7.02 (m, 2H; H_m), 7.07-7.11 (m, 1H; H_p), 7.21-7.25 (m, 2H; H_o).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -3.7 [2C; Si(CH₃)₂], 12.4 (1C; SiCH₂CCl), 25.4 (1C; SiCH₂Ph), 27.5 (1C; SiCCH₂Cl), 47.9 (1C; SiCCCH₂Cl), 124.0 (1C; C_p), 128.0, 128.2 (2x 2C; C_o & C_m), 139.9 (1C; C_i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 2.9 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 5.60 min [50 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 226 (1) (M⁺), 184 (2) (BnMe₂SiCl⁺), 149 (26) (Me₂SiBn⁺), 135 (65) [(M – Bn)⁺], 93 (100) (Me₂SiCl⁺), 91 (62) (C₇H₇⁺).

Elementaranalyse berechnet: C 63.54%, H 8.44%; gemessen: C 63.8%, H 8.5%.

8.4.3. (Chlormethyl)dimethyl(phenylthiomethyl)silan (**80**)

Die Synthese folgte einer im Arbeitskreis etablierten Methode zur Einführung der Thioanisol-Funktion.^[246] Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den von *Hans J. Reich et al.* publizierten Daten überein.^[247]

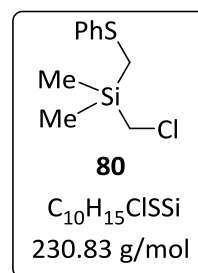
9.4 g (75.7 mmol) Thioanisol wurden in 130 ml Diethylether vorgelegt und bei -10 °C mit 33.3 ml (83.3 mmol, 1.1 eq.; 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Die entstandene Suspension des lithiierten Thioanisols wurde zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von 13.0 g (90.8 mmol, 1.2 eq.) (Chlormethyl)chlordimethylsilan in 50 ml Diethylether gegeben. Nach Rühren für 1 h bei RT wurden die ausgefallenen Salze abfiltriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 165 °C; 10⁻² mbar) gereinigt und 10.9 g (47.2 mmol; 62%) des Produkts **80** als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.06 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.97 (s, 2H; SiCH₂S), 2.55 (s, 2H; SiCH₂Cl), 6.91-6.95 (m, 1H; H_p), 7.02-7.07 (m, 2H; H_m), 7.16-7.19 (m, 2H; H_o).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -4.5 [2C, Si(CH₃)₂], 15.9 (1C, SiCH₂S), 29.6 [1C, SiCH₂N], 125.6 (1C; C_p), 127.2 (2C; C_o), 129.4 (2C; C_m), 140.4 (1C; C_i).

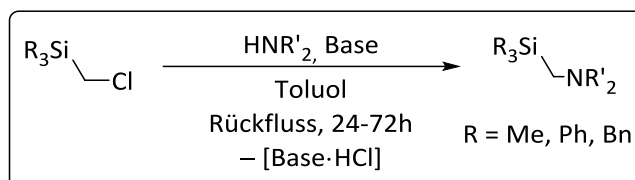
{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 2.9 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 5.03 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z [%]: 230 (34) (M⁺), 181 (100) [(M – CH₂Cl)⁺], 165 (48) [(M – CH₂Cl – CH₄)⁺], 151 (18) [(SiCH₂SPh)⁺], 123 (46) [(CH₂SPh)⁺].



Elementaranalyse berechnet: C 52.03% H 6.55%; gemessen: C 52.1% H 6.7%.

8.4.4. Synthese von (Aminoalkyl)silanen aus (Chloralkyl)silanen und sekundären Aminen

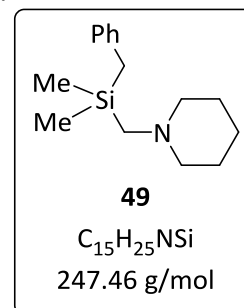


Die Aminierungsreaktionen von (Haloalkyl)silanen wurden entsprechend typischer Literaturvorschriften aus dem eigenen Arbeitskreis durchgeführt.^[135,136]

Das (Haloalkyl)silan wurde in Toluol gelöst ($\approx 1\text{M}$) und 1.2 eq. des sekundären Amins zugegeben. Um die Protonierung des Amins während der Reaktion zu vermeiden, wurden weitere 1.2 eq. des Amins. Nach Kochen unter Rückfluss für 24-72 h wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan aufgenommen und nachgefallene Salze abermals abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend destillativ entfernt und das Rohprodukt durch fraktionierende Destillation gereinigt.

8.4.4.1. Benzyl dimethyl(piperidinomethyl)silan (**49**) und Darstellung des Hydrochlorids **60**

Die Synthese von **49** erfolgte entsprechend der bereits publizierten Vorschrift aus dem eigenen Arbeitskreis ausgehend von 40.0 g (201 mmol) des (Chlormethyl)silans **46** und 37.7 g (443 mmol, 2.2 eq.) Piperidin in 200 ml Toluol. Es wurde mit einer Ausbeute von 79% (39.4 g, 159 mmol) als farbloses Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten überein.^[135]



$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.05$ [s, 6H, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.4$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.36-1.43 (m, 2H; NCCCH_2), 1.54-1.62 (m, 4H; NCCH_2C), 1.91 (s, 2H; SiCH_2N), 2.16 (s, 2H; SiCH_2Ph), 2.33 (brs, 4H; NCH_2C), 7.04-7.11 (m, 3H; H_o & H_p), 7.20-7.25 (m, 2H; H_m).

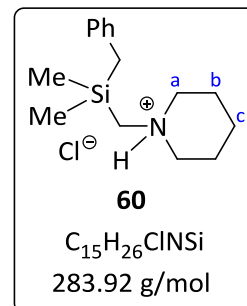
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.9$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.8 (1C; NCCCH_2), 25.5 (1C; SiCH_2Ph), 26.3 (2C; NCCH_2C), 49.8 (1C; SiCH_2N), 58.5 (2C; NCH_2CC), 123.9 (1C; C_p), 128.1, 128.2 (2x 2C; C_o & C_m),

140.1 (1C; C_i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.7$ (1Si).

Darstellung des Hydrochlorids **60**

In 5 ml Diethylether wurden 300 mg (1.21 mmol) des Butylsilans **55** vorgelegt und mit 0.7 ml (1.4 mmol; 2M in Diethylether) Salzsäure versetzt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der weiße Feststoff aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Nach Filtration und Trocknen im Hochvakuum wurden 299 mg (1.05 mmol, 87%) des kristallinen Hydrochlorids **60** erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.26-1.41 (m, 1H;

$H_{c,\ddot{a}q}$), 1.71-1.82 (m, 2H; $H_{b,\ddot{a}q}$), 1.82-1.90 (m, 3H; $H_{c,ox}$), 2.28-2.42 (m, 2H; $H_{b,ox}$), 2.36 (s, 2H; SiCH_2Ph), 2.45 [d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.3$ Hz, 2H; SiCH_2N], 2.50-2.62(m, 2H; $H_{a,\ddot{a}q}$), 3.38-3.47(m, 2H; $H_{a,ox}$), 7.05-7.08 (m, 2H; H_o), 7.10-7.15 (m, 1H; H_p), 7.23-7.25 (m, 2H; H_m), 11.96(brs, 1H; NH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.2$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 21.6 (1C; NCCCH_2), 22.7 (2C; NCCH_2C), 25.2 (1C; SiCH_2Ph), 48.0 (1C; SiCH_2N), 57.0 (2C; NCH_2CC), 124.9 (1C; C_p), 128.3(2C; C_o), 128.6 (2C; C_m), 137.9 (1C; C_i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.6$ ppm.

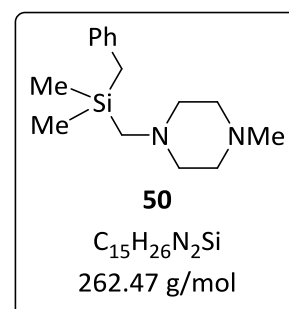
ESI(+)MS (240 °C, 4.5 kV, Acetonitril): m/z (%) = 248 (100) $[(\text{M} - \text{Cl})^+]$, 232 (4) $[(\text{M} - \text{HCl} - \text{Me})^+]$.

Elementaranalyse berechnet: C 63.46% H 9.23% N 4.93%; gemessen: C 63.2% H 9.5% N 4.9%.

8.4.4.2. Benzoldimethyl(N' -methylpiperazino- N -methyl)silan (**50**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kapitel 8.4.4) wurde das Aminomethylsilan **50** aus 10.0 g (50.3 mmol) des (Chlormethyl)silans **46** und 11.1 g (111 mmol, 2.2 eq.) N -Methylpiperazin in 50 ml Toluol dargestellt. Es wurde mit einer Ausbeute von 67% (9.80 g, 33.7 mmol) als farbloses Öl erhalten.

Sdp. 130 °C (10^{-1} mbar).



$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.03$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.91 (s, 2H; SiCH_2N), 2.13 (s, 2H; SiCH_2Ph), 2.27 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.42 (brs, 8H; NCH_2C), 7.01-7.08 (m, 3H; H_o & H_p), 7.17-7.22 (m, 2H; H_m).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.1$ [2C, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 51$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 25.2 (1C, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) =$

47 Hz; SiCH₂Ph), 45.9 [1C; N(CH₃)], 48.6 (1C, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 58 Hz; SiCH₂N), 55.3, 56.8 (2x 2C; NCH₂C), 123.9 (1C; C_p), 128.0, 128.1 (2x 2C; C_o & C_m), 139.8 (1C; C_i).

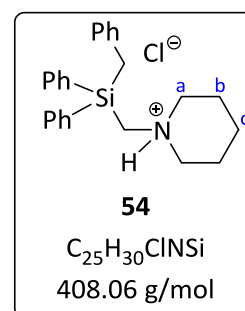
¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.6 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 5.18 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 262 (5) (M⁺), 247 (5) [(M – Me)⁺], 171 (100) {[M – Bn]⁺}, 149 (13) [(Me₂SiBn)⁺], 113 (96) {[MeN(C₄H₈)NCH₂]⁺}, 91 (16) (C₇H₇⁺).

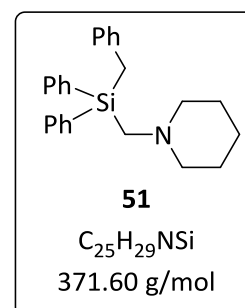
Elementaranalyse berechnet: C 68.64%, H 9.99%, N 10.67%; gemessen: C 69.4%, H 9.8%, N 9.8%.

8.4.4.3. Benzylidiphenyl(piperidinomethyl)silan (**51**) über das Hydrochlorid **54**

10.0 g (31.0 mmol) des (Chlormethyl)silans **47** wurden in 100 ml Toluol gelöst, mit (68.2 mmol; 2.2 eq.) Piperidin versetzt und für 70 h unter Rückfluss gekocht. Nach der Zugabe von 50 ml 2N HCl bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und mit Toluol und Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 10.2 g (25.0 mmol, 81%) des Hydrochlorids **54** isoliert. Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch Umkristallisation aus *iso*-Propanol erhalten werden.



13.2 g (32.3 mmol) des Hydrochlorids **54** wurden in 120 ml Diethylether suspendiert und mit 100 ml 6M Kaliumhydroxidlösung versetzt. Nach Rühren für 30 min war der Feststoff vollständig gelöst. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase noch mit 3x 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Silan **51** wurde als farbloses, zähflüssiges Öl mit einer Ausbeute von 98% (11.8 g, 31.8 mmol) erhalten.



Analytische Daten von **54**:

¹H-NMR (499.8 MHz, CDCl₃): δ = 1.10-1.17 (m, 1H; H_{c,äq}), 1.55-1.58 (m, 2H; H_{b,äq}), 1.69-1.72 (m, 1H; H_{c,ax}), 2.16-2.24 (m, 2H; H_{b,ax}), 2.39-2.45 (m, 2H; H_{a,äq}), 2.94 [d, ³J(¹H-¹H) = 4.9 Hz, 2H; SiCH₂N], 3.14 (s, 2H; SiCH₂Ph), 3.20-3.22 (m, 2H; H_{a,ax}), 6.96-6.98 (m, 2H; CPh, H_o), 6.99-7.02 (m, 1H; CPh, H_p),

7.05-7.07 (m, 2H; *CPh*, *H_m*), 7.38-7.41 (m, 4H; *SiPh*, *H_m*), 7.45-7.48 (m, 2H; *SiPh*, *H_p*), 7.56-7.57 (m, 4H; *SiPh*, *H_o*), 11.98 (brs, 1H; *NH*).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ (1C, *C_c*) 22.5 (1C; SiCH_2Ph), 22.6 (2C; *C_b*) 45.2 (1C; SiCH_2N), 56.7 (2C; *C_a*), 124.8 (1C; SiCC_p), 128.2 (2C; SiCC_m), 128.4 (4C; SiC_m), 129.1 (2C; SiCC_o), 130.6 (2C; SiC_p), 131.3 (1C; SiCC_i), 135.5 (4C; SiC_o), 136.8 (2C; SiC_i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -14.3$ (1Si).

ESI(+) MS (240 °C, 4.5 kV): m/z (%) = 372 (100) [(M-Cl)⁺].

Elementaranalyse berechnet für $54 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (426.07 g/mol): C 70.48%, H 7.57%, N 3.29%; gemessen: C 70.6%, H 7.4%, N 3.3%.

Analytische Daten von **51**:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.36$ (brs, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.53 (brs, 4H; NCH_2CH_2), 2.31 (brs, 4H; NCH_2CH_2), 2.44 (s, 2H; SiCH_2N), 2.77 (s, 2H; SiCH_2Ph), 6.99-7.01 (m, 2H; *CPh*, *H_o*), 7.04-7.07 (m, 1H; *CPh*, *H_p*), 7.11-7.14 (m, 2H; *CPh*, *H_m*), 7.31-7.36 (m, 4H; *SiPh*, *H_m*), 7.39-7.42 (m, 2H; *SiPh*, *H_p*), 7.50-7.52 (m, 4H; *SiPh*, *H_o*).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.7$ (1C; SiCH_2Ph), 23.7 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.2 (2C; NCH_2CH_2), 46.6 (1C; SiCH_2N), 58.4 (2C; NCH_2C), 124.2 (1C; SiCC_p), 127.6 (4C; SiC_m), 127.8 (2C; SiCC_m), 129.1 (2C; SiCC_o), 129.3 (2C; SiC_p), 135.2 (4C; SiC_o), 135.2 (1C; SiCC_i), 138.7 (2C; SiC_i).

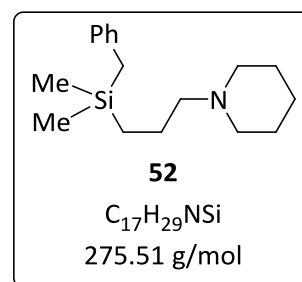
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -13.5$ [1Si, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 49$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 67$ Hz].

GC/EI- MS $t_R = 7.27$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 370 (4) (M⁺), 280 (89) [(M - Bn)⁺], 195 (11) [(M - C₆H₆ - C₅H₁₀NCH₂)⁺], 98 (100) {[C₅H₁₀NCH₂]⁺}, 91 (5) (C₇H₇⁺).

Elementaranalyse berechnet: C 80.81%, H 7.87%, N 3.77%; gemessen: C 80.5%, H 8.0%, N 3.7%.

8.4.4.4. Benzoldimethyl(3-piperidinopropyl)silan (**52**)

In 30 ml Toluol wurden 3.00 g (13.2 mmol) des (3-Chlorpropyl)silans **48** gelöst und 2.48 g (29.1 mmol, 2.2 eq.) Piperidin zugegeben. Nach Kochen unter Rückfluss für 30 h wurde die Reaktionslösung mit 5x 10 ml 2M Salzsäure extrahiert. Die vereinigten wässrigen Lösungen wurden mit 2M Kaliumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Diese alkalische Lösung wurde mit 5x 10 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das



Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 120 °C; 10⁻¹ mbar) gereinigt. Es wurden 1.20 g (4.36 mmol, 33%) des öligen Produkts erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.02 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.44-0.49 (m, 2H; SiCH₂CCN), 1.40-1.47 (m, 2H; NCCCCH₂), 1.45-1.53 (m, 2 H; SiCCH₂CN), 1.58-1.62 (m, 4H, NCCH₂C), 2.09 (s, 2H; SiCH₂Ph), 2.25-2.28 (m, 2H; SiCCCH₂N), 2.37 (brs, 4H; NCH₂CC), 6.98-7.02 (m, 2H; H_o), 7.04-7.08 (m, 1H; H_p), 7.18-7.23 (m, 2H; H_m).

{¹H}¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = -3.7 [2C; Si(CH₃)₂], 12.4 (1C; SiCH₂CCN), 21.1 (1C; SiCCH₂CN), 24.4 (1C; NCCCCH₂), 25.5 (1C; SiCH₂Ph), 25.9 (2C; NCCH₂C), 57.9 (2C; NCH₂CC), 63.1 (1C; SiCCCH₂N), 123.8 (1C; C_p), 127.9, 128.0 (2x 2C; C_o & C_m), 140.2 (1C; C_i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 2.8 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 6.71 min [50 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 275 (23) (M⁺), 260 (26) [(M – Me)⁺], 184 (72) {[M – Bn]⁺}, 149 (31) [(Me₂SiBn)⁺], 98 (100) {[C₅H₁₀NCH₂]⁺}.

Elementaranalyse berechnet für C₁₇H₂₉Nsi (275.51 g/mol): 74.11% H 10.61% N 5.08%; gemessen: C 74.1% H 10.6% N 5.0%.

8.4.4.5. Dimethyl(phenylthiomethyl)(piperidinomethyl)silan (**53**)

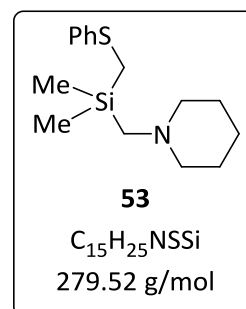
Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kapitel 8.4.4) wurde das Aminomethylsilan **53** aus 10.0 g (43.3 mmol) des (Chlormethyl)silans **46** und 9.22 g (108 mmol, 2.5 eq.) Piperidin in 150 ml Toluol dargestellt. Es wurde mit einer Ausbeute von 91% (11.0 g, 39.4 mmol) als farbloses Öl erhalten.

Sdp. 150 °C (10⁻² mbar).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.19 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.22-1.33 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.47-1.54 (m, 4H; NCH₂CH₂), 1.94 (s, 2H; SiCH₂N), 2.11 (s, 2H; SiCH₂S), 2.25-2.33 (m, 4H; NCH₂CH₂), 6.90-6.95 (m, 1H; H_p), 7.04-7.09 (m, 2H; H_m), 7.26-7.29 (m, 2H; H_o).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.5 [2C, Si(CH₃)₂], 17.6 (1C, SiCH₂S), 29.6 [1C, SiCH₂N], 24.6 (1C; NCCCCH₂), 27.1 (2C; NCCH₂C), 50.2 (1C; SiCH₂N), 59.2 (2C; NCH₂CC), 125.2 (1C; C_p), 126.9 (2C; C_o), 129.3 (2C; C_m), 141.4 (1C; C_i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -0.2 (1Si).

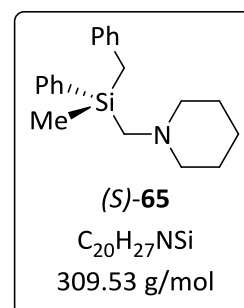


GC/EI-MS $t_R = 6.06$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 279 (8) (M^+), 264 (2) [($M - Me$)⁺], 181 (3) [(Me_2SiCH_2SPh)⁺], 156 (56) [($M - CH_2SPh$)⁺], 98 (100) {[$C_5H_{10}NCH_2$]⁺}.

Elementaranalyse berechnet: C 52.03%, H 6.55%; gemessen: C 52.1%, H 6.7%.

8.4.5. Racematspaltung von Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**65**)

Die Racematspaltung erfolgte entsprechend einer Vorschrift aus dem eigenen Arbeitskreis.^[136,139] Zuerst wurde durch mehrmalige Umkristallisation mit (+)-(2*S*,3*S*)-*O*,*O'*-Di-4-toluoylweinsäure eine Anreicherung von $e.r \approx 80:20$ erreicht. Danach wurde durch mehrmalige Kristallisation des Hydrochlorids verbliebenes Racemat abgetrennt. Zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnis wurde eine NMR-Probe mit 3 eq. (*S*)-Mandelsäure versetzt und die basislinienseparierten, diastereotopen Signale von der $SiCH_3$ -Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum [D_{maj} (*S,S*): 0.33 ppm, D_{min} (*R,S*): 0.35 ppm] integriert.^[139]

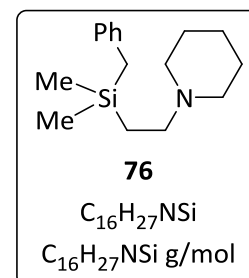


¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, SiMe₄): $\delta = 0.33$ (3H; $SiCH_3$, D_{maj}), 0.35 (3H; $SiCH_3$, D_{min}), 0.99-1.15 (m, 1H; $H_{c,\ddot{a}q}$), 1.39-1.71 (m, 5H; ; $H_{c,ox}$ & H_b), 2.18-2.29(m, 2H; $H_{a,\ddot{a}q}$), 2.33 (s, 2H; $SiCH_2Ph$), 2.59, 2.71 (AB-System, ² $J_{AB} = 15.0$ Hz, 2H; $SiCH_2N$), 3.13-3.25(m, 2H; $H_{a,ox}$), 5.06 [s, 1H'; $PhC(H)OH$], 6.79-6.81 (m, 2H; $SiCPh$, H_o), 7.03-7.15 (m, 6H & H'; $SiCPh$, $SiPh$, $HOCPH$), 7.25-7.43 (m, 18H & H'; $SiCPh$, $SiPh$, $HOCPH$), 11.20 (brs, 1H; NH).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.9$ (1C; $SiCH_3$, D_{maj}), -5.8 (1C; $SiCH_3$, D_{min}), 21.3 (1C, C_c), 22.5 (2C; C_b), 23.3 (1C; $SiCH_2Ph$), 46.9 (1C; $SiCH_2N$), 56.1, 57.3 (2x 1C; C_a), 73.2 [1C'; $PhC(H)OH$], 124.9 (1C; $SiCC_p$), 126.6 (2C'; $HOCC_o$), 127.9 (1C'; $HOCC_p$), 128.3 (2C'; $HOCC_m$), 128.4 (3x 2C; $SiCC_m$, SiC_m , $SiCC_o$), 130.4 (1C; SiC_p), 133.4 (1C; $SiCC_i$, D_{min}), 133.5 (1C; $SiCC_i$, D_{maj}), 134.0 (2C; SiC_o), 137.0 (1C; SiC_i) 139.5 (1C'; $HOCC_i$), 176.7 (1C'; $PhCCOOH$).

8.4.6. Benzyltrimethyl(2-piperidinoethyl)silane (**76**)

In 14 ml Diethylether wurden 498 mg (20.5 mmol) Magnesium vorgelegt und 3.98 g (20.0 mmol) Benzyl(chlormethyl)dimethylsilan (**46**) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bis zum Start der Reaktion lokal erhitzt und anschließend unter Rühren für 1 h unter Rückfluss gekocht. Bei 0 °C wurden 2.67 g (20.0 mmol) des 1-Methylenpiperidin-1-iumchlorids in 25 ml Tetrahydrofuran suspendiert und die frisch bereitete Grignard-Lösung unter Abtrennung überschüssigen Magnesiums zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin 2 h unter Rückfluss gekocht und über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wurden die Phasen getrennt und die wässrige mit 3x 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 120 °C; 10⁻² mbar) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 33% (1.75 g, 6.69 mmol) als farbloses Öl erhalten.



¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.01 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.76-0.82 (m, 2H; SiCH₂CN), 1.39-1.49 (m, 2H; NCCH₂C), 1.56-1.63 (m, 4H, NCCH₂C), 2.10 (s, 2H; SiCH₂Ph), 2.29-2.42 (m, 6H; SiCCH₂N & NCH₂CC), 6.99-7.01 (m, 2H; H_m), 7.04-7.09 (m, 1H; H_p), 7.19-7.24 (m, 2H; H_o).

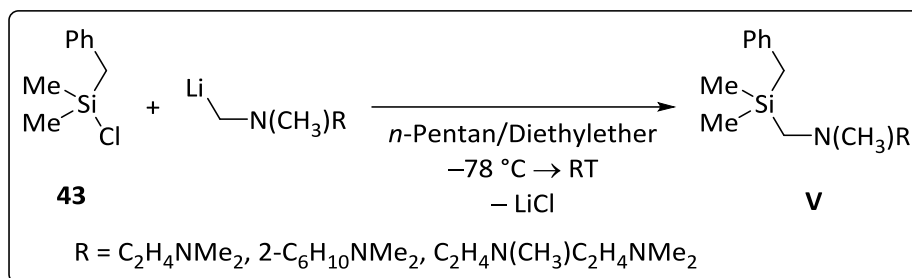
¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -3.6 [2C; Si(CH₃)₂], 12.5 (1C; SiCH₂CN), 24.6 (1C; NCCCH₂), 25.6 (1C; SiCH₂Ph), 26.0 (2C; NCCH₂C), 53.9 (2C; NCH₂CC), 54.5 (1C; SiCCH₂N), 123.9 (1C; C_p), 128.0, 128.1 (2x 2C; C_o & C_m), 140.1 (1C; C_i).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 2.2 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 5.13 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 261 (4) (M⁺), 170 (25) {[M – Bn]⁺}, 149 (10) [(Me₂SiBn)⁺], 142 (45) {[C₅H₁₀N(CH₂)₂SiH₃]⁺}, 98 (100) {[C₅H₁₀NCH₂]⁺}, 59 (8) (Me₂SiH⁺).

Elementaranalyse berechnet: C 73.49%, H 10.41%, N 5.36%; gemessen: C 73.2%, H 10.1%, N 5.4%.

8.4.7. Synthese von (Aminoalkyl)silanen aus Chlorsilanen und metallierten Aminen

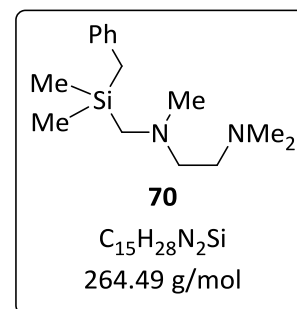


Die Synthese von (Aminomethyl)silanen aus dem entsprechenden Chlorsilan und metalliertem Amin erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.^[248]

Entsprechend typischer Vorschriften wurde das tertiäre Amin in *n*-Pentan lithiiert. Die so erhaltene Lösung wurde langsam zu einer auf -40°C gekühlten Lösung des Benzylchlorodimethylsilan (**43**) in Diethylether getropft. Die meist gelbe Farbe des metallierten Amins verschwand binnen weniger Minuten und es entstand ein weißer Feststoff. Die Reaktionslösung wurde auf RT gebracht und noch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und einem Ethertrennungsgang unterzogen. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

8.4.7.1. Benzyl(dimethyl(*N,N',N'*-trimethylethan-1,2-diamino-*N*-methyl)silan (**70**)

3.70 g (31.8 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin wurden mit 17.9 ml (34.0 mmol; 1.9M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium in 70 ml *n*-Pentan deprotoniert^[70,126] und, wie in der allgemeinen Vorschrift unter Kapitel 8.4.7 beschrieben, mit 6.30 g (34.1 mmol) Benzylchlorodimethylsilan (**43**) in 120 ml Diethylether umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 130°C ; Druck: 10^{-1} mbar) wurden 3.74 g (14.1 mmol, 44%) der Verbindung **70** wurden als gelbes Öl erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.04$ [s, 2x 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.94 (s, 2H; SiCH_2N), 2.15 (s, 2H; SiCH_2Ph), 2.25 [s, 9H; $\text{N}(\text{CH}_3)$ & $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.36-2.46 (m, 4H; 4x NCH_2), 7.02-7.09 (m, 3H; H_p & H_o), 7.19-7.23 (m, 2H; H_m).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.1$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 25.2 (1C; SiCH_2Ph), 46.0 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 46.7

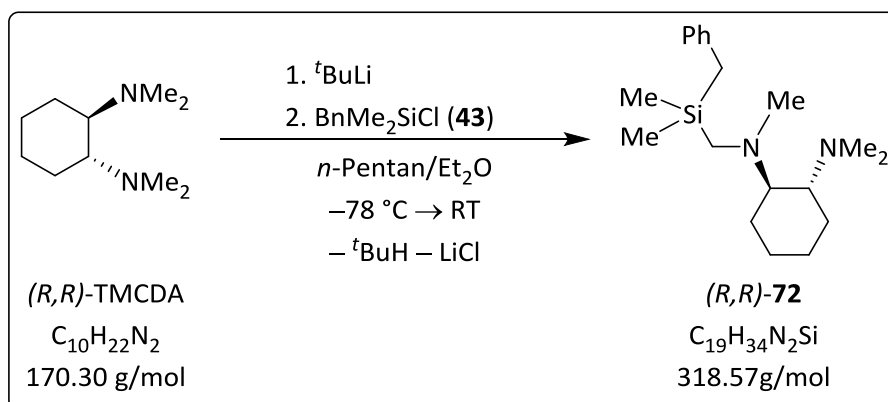
(1C; SiCNCH₃), 48.7 (1C; SiCH₂N), 57.7 (1C; SiCNCH₂), 59.9 [1C; (H₃C)₂NCH₂], 123.9 (1C; C_p), 128.1, 128.2 (2x 2C; C_o & C_m), 140.0 (1C; C_i).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.5 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 4.79 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 264 (1) (M⁺), 249 (2) [(M – Me)⁺], 206 (100) [(M – Me₂NCH₂)⁺], 149 (5) (Me₂SiBn⁺), 135 (11) (BnMeSiH⁺), 91 (4) (C₇H₇⁺), 58 (42) (Me₂NCH₂⁺).

Elementaranalyse berechnet C 68.12%, H 10.67%, N 10.59%; gefunden: C 68.0% H 10.7% N 10.0%.

8.4.7.2. (*R,R*)-Benzyl dimethyl-(*N,N,N'*-trimethylcyclohexan-1,2-diamino-*N*-methyl)silan [(*R,R*)-**72**]



5.42 g (31.8 mmol) (*R,R*)-TMCD wurden entsprechend der typischen Vorschrift mit 17.9 ml (34.0 mmol, 1.9 M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium in 70 ml *n*-Pentan deprotoniert^[68] und, wie in der allgemeinen Vorschrift unter Kapitel 8.4.7 beschrieben, mit 6.31 g (34.2 mmol) Benzylchlorodimethylsilan (**43**) in 120 ml Diethylether umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 180 °C; Druck: 0.7 mbar) wurden 8.53 g (26.8 mmol, 84%) der Verbindung **72** wurden als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.04, 0.05 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.04-1.22 (m, 2H; CH₂), 1.71-1.74 (m, 2H; CH₂), 1.80-1.88 (m, 2 H; CH₂), 2.02, 2.21 (AB-System, ²J_{AB} = 14.2 Hz, 2H; SiCH₂N), 2.15, 2.17 (AB-System, ²J_{AB} = 13.8 Hz, 2H; SiCH₂Ph), 2.24 [s, 3H; N(CH₃)CH₂Si], 2.36 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.38-2.41 (m, 2H; CHN), 7.02-7.05 (m, 2H; H_o), 7.05-7.09 (m, 1H; H_p), 7.19-7.24 (m, 2H; H_m).

¹H¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -3.0, -2.9 [2x 1C; Si(CH₃)₂], 23.3 (1C; CH₂CHN), 25.5, 25.6 (2x 1C; CH₂CH₂CHN), 25.8 (1C; SiCH₂Ph), 26.1 (1C; CH₂CHN), 39.7 [1C, N(CH₃)CH₂Si], 40.6 [2C; N(CH₃)₂],

44.4 (1C; SiCH₂N), 63.9, 66.6 (2x 1C; NCH), 123.8 (1C; C_p), 128.0, 128.2 (2x 2C; C_o, C_m), 139.0 (1C; C_i).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.12 (1Si).

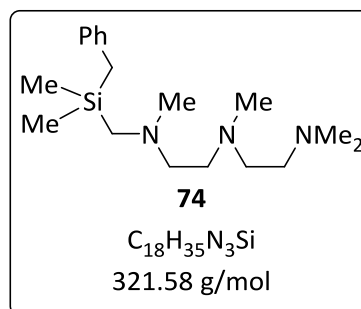
GC/EI-MS t_R = 6.17 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 318 (14) (M⁺), 303 (9) [(M – Me)⁺], 232 (46) {[M – CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂]⁺}, 206 (48) {[CH₂(CH₃)NCH₂Si(CH₃)₂Bn]⁺}, 169 (100) {[M – Si(CH₃)₂Bn]⁺}, 149 (13) [Si(CH₃)₂Bn]⁺, 124 (95) {[C₆H₉N(CH₃)CH₂]⁺}, 58 (54) {[N(CH₃)₂CH₂]⁺}.

Elementaranalyse berechnet: C 71.63%, H 10.76%, N 8.79%; gemessen: C 71.6%, H 10.9%, N 8.8%.

[α]_D²⁰ = -17.5 (c = 0.97, CHCl₃).

8.4.7.3. N-[Benzyl(dimethylsilyl)methyl]-N,N',N'',N'''-tetramethyldiethyltriamin (**74**)

5.50 g (31.7 mmol) N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethyltriamin wurden mit 17.9 ml (34.0 mmol; 1.9M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium in 70 ml *n*-Pentan deprotoniert^[127,128] und, wie in der allgemeinen Vorschrift unter Kapitel 8.4.7 beschrieben, mit 6.30 g (34.1 mmol) Benzylchloridimethylsilan (**43**) in 120 ml Diethylether umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 150 °C; Druck: 10⁻² mbar) wurden 4.40 g (13.7 mmol, 43%) der Verbindung **74** wurden als gelbes Öl erhalten.



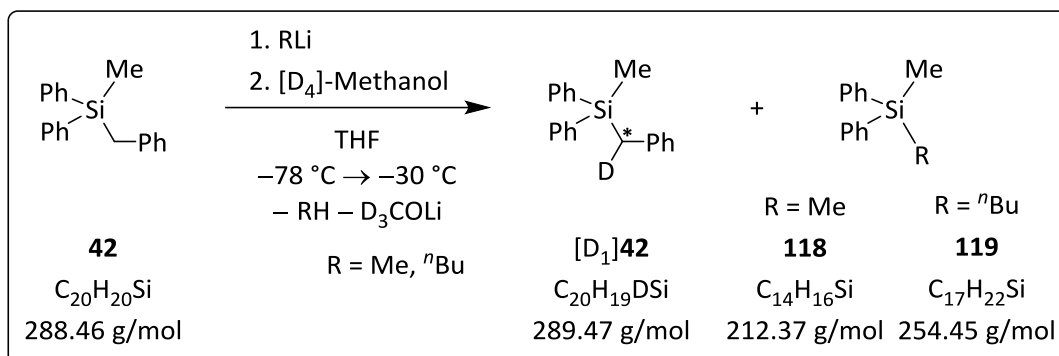
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.03 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.92 (s, 2H; SiCH₂N), 2.13 (s, 2H; SiCH₂Ph), 2.22 [s, 3H; SiCN(CH₃)], 2.23 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.26-2.54 (m, 8H; 4x NCH₂), 7.01-7.08 (m, 3H; H_p & H_o), 7.18-7.22 (m, 2H; H_m).

¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -3.1 [2C; Si(CH₃)₂], 25.2 (1C; SiCH₂Ph), 43.0 [1C; (H₂C)₂N(CH₃)], 45.8 [2C; N(CH₃)₂], 46.7 (1C; SiCNCH₃), 48.6 (1C; SiCH₂N), 56.1, 56.2 [2x 1C; CH₂N(CH₂)CH₃], 57.4 (1C; SiCNCH₂), 59.6 [1C; (H₃C)₂NCH₂], 123.9 (1C; C_p), 128.0, 128.1 (2x 2C; C_o & C_m), 139.9 (1C; C_i).
¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.5 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 6.14 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z [%]: 320 (1) [(M – H)⁺], 219 (37) [(M – C₅H₁₄N₂)⁺], 206 (100) [(M – C₆H₁₅N₂)⁺], 149 (5) [(Me₂SiBn)⁺], 135 (10) (PhMeSiH⁺), 115 (24) (C₆H₁₅N₂⁺), 91 (2) (C₇H₇⁺) 72 (54) (H₂CNMe₂⁺), 58 (44) (Me₂Si⁺).

Elementaranalyse berechnet: C 67.23% H 10.97% N 13.07%; gefunden: C 67.1% H 10.6% N 11.9%.

8.5. Reaktionen zur nucleophilen Substitution an Tetraorganosilanen mittels Carbanionen

8.5.1. Umsetzung von Benzylmethyldiphenylsilan (**42**) mit Methyl- und *n*-Butyllithium

100 mg (3.47 mmol) des Silans **42** wurden in 2 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf -78 °C wurden 0.22 ml (0.35 mmol, 1.6M in Diethylether) Methyllithium bzw. 0.14 ml (0.35 mmol, 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben und die Reaktionslösungen 20 h bei -30 °C gelagert. Anschließend wurden abermals -78 °C abgekühlt, 0.10 ml [D₄]-Methanol zugegeben und auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zugabe von 5 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung wurde mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und das so erhaltene Rohprodukt per GC/EI-MS [80 °C (1 min) – $40\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)] analysiert.

Methyllithium: $t_R = 4.75\text{ min}$ (2%) Ph₂SiMe₂ (**118**); m/z [%]: 212 (6) (M⁺), 197 (100) [(M – Me)⁺], 135 (5) [(PhMe₂Si)⁺], 105 (8) [(SiPh)⁺], 91 (4) [(C₇H₇)⁺] — 5.08 min (2%) Ph₂MeSiOH; m/z [%]: 214 (14) (M⁺), 199 (100) [(M – Me)⁺], 137 (10) [(M – Ph)⁺], 97 (4) (C₇H₇⁺), 77 (8) (Ph⁺) — 6.58 min (96%) **42**.

n-Butyllithium: $t_R = 5.08\text{ min}$ (13%) Ph₂MeSiOH — 5.50 min (3%) Ph₂MeSiⁿBu (**119**); m/z [%]: 254 (1) (M⁺), 197 (100) [(M – Me)⁺], 176 (15) [(M – Ph – H)⁺], 121 (4) [(PhMeSiH)⁺], 105 (8) [(SiPh)⁺] — 6.59 min (84%) [D₁]**42**.

8.5.2. Studien zur Substitution an Benzyl(aminoalkyl)silan

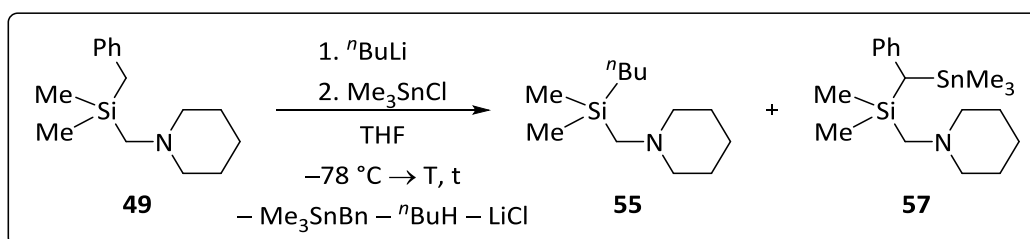
8.5.2.1. Einfluss des Solvens

100 mg (0.404 mmol) des Benzylsilans **49** wurden in 3 ml des Lösungsmittels gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden unter Rühren 0.20 ml (0.50 mmol, 1.2 eq.; 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben und die Reaktionslösung für 1.5 h bei 0°C gelagert. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde 105 mg (0.527 mmol, 1.3 eq.) Chlortrimethylstannan zugegeben. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und alle unlöslichen Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde daraufhin abdestilliert und der Rückstand per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert.

Tabelle 8.1 Versuche zur Substitution an **49** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Integrale charakteristischer Signale der einzelnen Komponenten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: **49** (SiCH_2N ; 2.13-2.20 ppm), **55** (SiCH_2C , 0.50-0.61 ppm), **57** (SiCH_2N ; 1.80-1.86 ppm). (*Bei diesen sehr kleinen Integralen ist die Gefahr der Überlagerung mit anderen Signalen groß. ** Die Reaktion wurde binnen 5 h bei RT durchgeführt. Bei der Deprotonierung entsteht **58**, das die Integrale für **49** und **57** verfälscht.)

Eintrag	Lösungsmittel	49	55	57
1	THF	10.61	63.13	26.26
2	Et ₂ O	67.13	3.93*	28.94
3**	Toluol	51.56	0.004	48.44
4	<i>n</i> -Pentan	40.36	5.82*	53.82

8.5.2.2. Konkurrenz zwischen Substitution und Deprotonierung



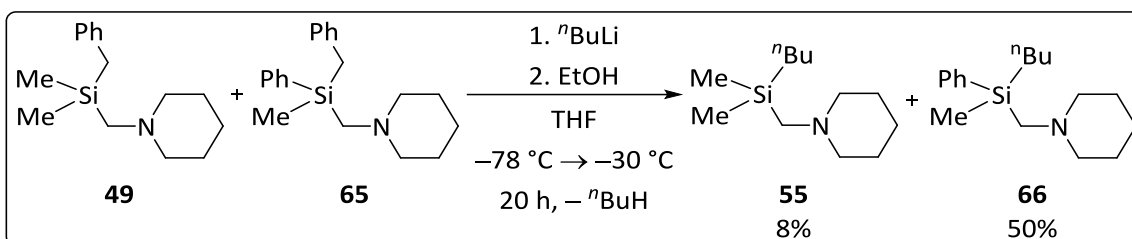
200 mg (0.808 mmol) des Benzylsilans **49** wurden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden unter Rühren 0.61 ml (0.98 mmol, 1.2 eq.; 1.6M in Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben und die Reaktionslösung für eine Zeit *t* bei einer Temperatur *T* gelagert. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde 209 mg (1.05 mmol, 1.3 eq.) Chlortrimethylstannan zugegeben. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum

entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und alle unlöslichen Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde daraufhin abdestilliert und der Rückstand per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert.

Tabelle 8.2 Versuche zur Substitution an **49** in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur (T) und –zeit (t). Integrale charakteristischer Signale der einzelnen Komponenten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: **49** (SiCH_2N ; 2.13-2.20 ppm), **55** (SiCH_2C , 0.50-0.61 ppm), **57** (SiCH_2N ; 1.80-1.86 ppm). (* 103 mg **49** in 3 ml Tetrahydrofuran)

Eintrag	T [° C]	t [h]	49	55	57
1	RT	1	13.84	48.62	37.54
2*	RT	1.5	8.24	50.87	40.90
3	0	1	15.41	56.11	28.47
4	-30	1	82.23	13.59	4.18
5	-30	6	21.01	62.11	16.87
6	-30	16	10.89	67.44	21.67
7	-30	24	5.42	72.21	22.36
8	-60	24	67.77	24.93	7.29

8.5.2.3. Konkurrenzexperiment zum Einfluss aromatischer Substituenten am Silicium



0.20 g (0.81 mmol) des Dimethylsilans **49** und 0.25 g (0.81 mmol) des Methylphenylsilans **65** wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Bei -78 °C wurden 0.32 ml (0.81 mmol; 2.5M in) *n*-Butyllithium zugegeben und die Reaktionslösung für 20 h bei -30 °C gelagert. Nach Zugabe von 2 ml Ethanol wurde auf Raumtemperatur aufgetaut. Die organische Phase wurde zweimal mit 3 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und der Rückstand per ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie analysiert.

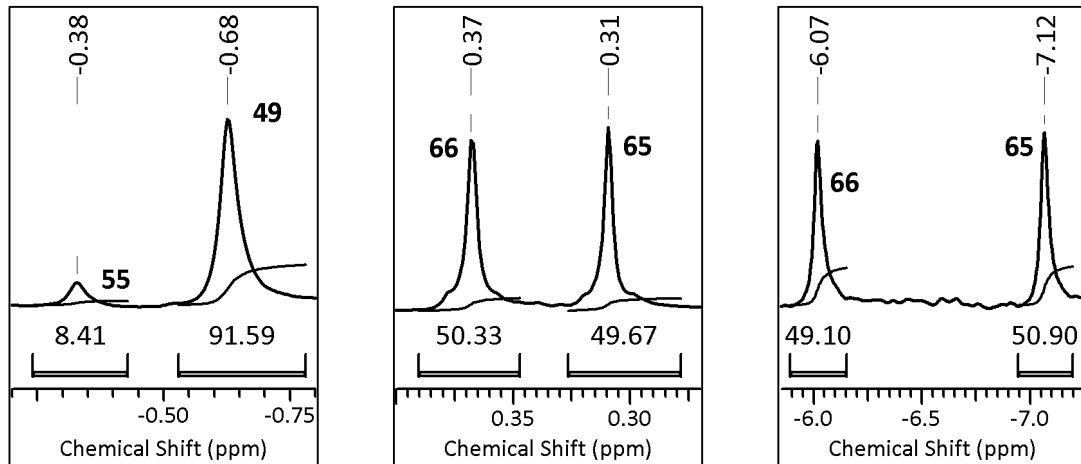
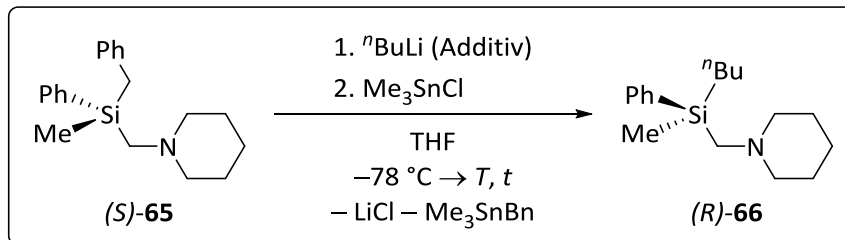


Abbildung 8.1 Bestimmung des Umsatzes der Reaktion von **49** zu **55** per ^{29}Si -NMR-Spektroskopie (links) und der Reaktion von **65** zu **66** per ^1H -NMR- (Mitte) und per ^{29}Si -NMR-Spektroskopie (rechts).

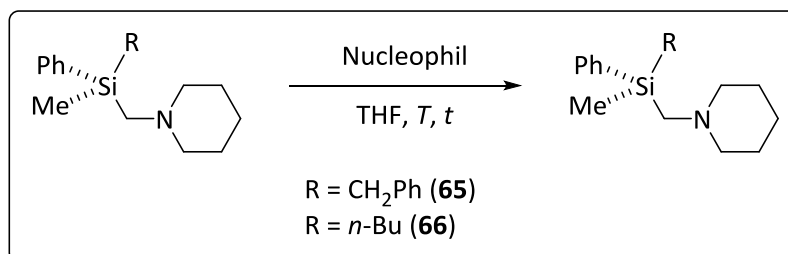
8.5.2.4. Versuche zur Stereospezifität der Substitutionsreaktion an (*R*)-**65**



Das enantiomerenangereicherte Benzylsilan (*R*)-**65** wurde in Tetrahydrofuran (*V*) vorgelegt, gegebenenfalls ein Additiv zugesetzt, und bei -78 °C unter Rühren mit 1.2 eq. (2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach Lagern für den Zeitraum (*t*) bei der Temperatur (*T*) wurden nach erneutem Abkühlen auf -78 °C 1.3 eq. Chlortrimethylstannan zugegeben. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und alle unlöslichen Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde daraufhin abdestilliert und der Rückstand per ^1H -NMR-Spektroskopie unter Zugabe von 3 eq. (*R*)- bzw. (*S*)-Mandelsäure analysiert (Spektrum siehe Kapitel 8.5.3.6).

Tabelle 8.3 Versuche zur Bestimmung der stereochemischen Ausbeute der Substitutionsreaktion. (* Die Zugabe von *n*-Butyllithium erfolgte ebenso bei Raumtemperatur).

Eintrag	m[(<i>S</i>)- 65] [g]	<i>e.r.</i> [(<i>S</i>)- 65]	V(THF) [ml]	<i>T</i> [°C]	<i>t</i>	Additiv	<i>e.r.</i> [(<i>R</i>)- 66]
1	0.40	99:1	5	-30	20 h		81:19
2	0.37	99:1	5	-30	20 h		78:22
3	0.10	91:9	5	-30	20 h		73:27
4	0.10	91:9	5	-30	20 h		72:28
5	0.10	91:9	5	-30	20 h		70:30
6	0.10	91:9	5	-30	20 h		72:28
7	0.10	91:9	5	0	3 h		76:24
8	0.10	91:9	5	0	5 h		77:23
9	0.10	91:9	5	0	1.5 h	EtOLi	76:24
10	0.10	91:9	5	0	3 h	EtOLi	77:23
11	0.10	80:20	0.5	0	60 min		70:30
12	0.10	80:20	2.5	0	40 min		71:29
13	0.10	80:20	2.5	0	50 min		71:29
14	0.10	80:20	2.5	0	50 min	CsF	69:31
15	0.10	80:20	5	0	20 min		68:32
16	0.10	80:20	5	0	40 min		68:32
17	0.10	80:20	10	0	60 min		72:28
18	0.20	80:20	5	RT*	60 min		72:28
19	0.20	80:20	5	RT*	60 min		72:28

8.5.2.5. Test der konfigurativen Stabilität der Silane (*R*)-**65** und (*S*)-**66**

Das Silan wurde in Tetrahydrofuran (*V*) gelöst und bei der Temperatur *T* mit dem zu testenden Nucleophil versetzt. Nach Rühren bei dieser Temperatur für die Zeit *t* wurde im Falle von *n*-Butyllithium als Nucleophil 0.5 ml Ethanol zugegeben. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und alle unlöslichen Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde daraufhin abdestilliert und der Rückstand per ¹H-NMR-Spektroskopie unter Zugabe von 3 eq. (*R*)- bzw. (*S*)-Mandelsäure analysiert.

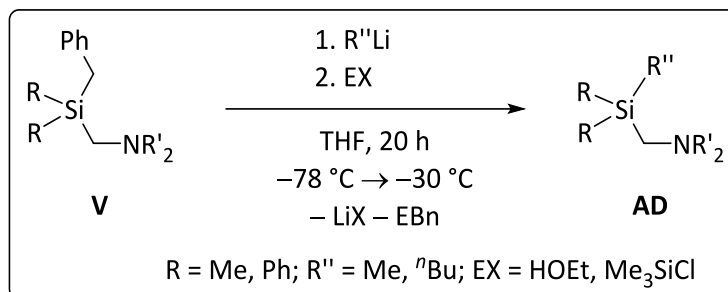
Tabelle 8.4 Test auf konfigurative Stabilität der Silane (*S*)-**65** und (*R*)-**66**. ROLi bezieht sich auf die Zersetzungsprodukte von Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium.

Eintrag	Silan	e.r.	<i>m</i> [mg] (<i>n</i> [nmol])	Nucleophil	<i>m</i> [mg] (<i>n</i> [nmol])	<i>V</i> [ml]	<i>T</i> [°C]	<i>t</i>	e.r.
1	(<i>S</i>)- 65	80:20	34 (110)	ROLi	(250)	0.5	0	20 min	77:23
2	(<i>S</i>)- 65	80:20	34 (110)	ROLi	(250)	0.5	0	40 min	80:20
3	(<i>S</i>)- 65	80:20	63 (200)	CsF	27 (180)	1	0	50 min	78:22
4	(<i>S</i>)- 65	80:20	68 (220)	CsF	33 (220)	2	RT	2 h	79:21
5	(<i>R</i>)- 66	80:20	16 (58)	ROLi	(250)	0.5	0	3 h	80:20
6	(<i>R</i>)- 66	80:20	16 (58)	ROLi	(250)	0.5	0	5 h	80:20
7	(<i>R</i>)- 66	80:20	14 (51)	ⁿ BuLi	(49)	0.5	0	20 min	80:20
8	(<i>R</i>)- 66	80:20	14 (51)	ⁿ BuLi	(49)	0.5	0	40 min	80:20

Zersetzung von Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium

Zu 1 ml Tetrahydrofuran wurden 0.1 ml (250 μ mol, 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene milchige gelbe Suspension wurde im Weiteren verwendet.

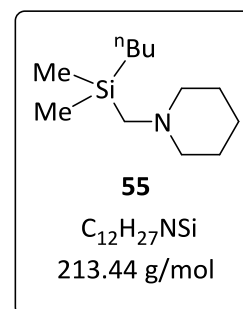
8.5.3. Präparative Synthesen zur nucleophilen Substitution an Benzylsilanen



Das Benzylsilan wurde in Tetrahydrofuran (0.33M) vorgelegt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden unter Rühren 1.1 eq. der Organolithiumverbindung zugegeben und die Reaktionslösung für 20 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde mindestens 1.2 eq. eines geeigneten Elektrophils zugegeben. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde ein Ethertrennungsgang durchgeführt, die vereinigten etherischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

8.5.3.1. *n*-Butyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**55**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.00 g (8.08 mmol) des Benzylsilans **49** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 3.62 ml (8.90 mmol; 2.46M in Hexan) *n*-Butyllithium und 1.05 g (9.70 mmol) Chlortrimethylsilan umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 70 °C; Druck: 10⁻³ mbar) wurden 1.19 g (5.57 mmol; 69%) des *n*-Butylsilans **55** und (Ofentemperatur: 100 °C) 0.73 g (2.3 mmol; 28%) des Deprotonierungsprodukts **59** erhalten.



n-Butyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**55**):

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.06 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.52-0.58 (m, 2H; SiCH₂C), 0.88-0.90 (m, 3H; CCH₃), 1.23-1.35 (m, 4H; CCH₂C), 1.35-1.43 (m, 2H; NCCCCH₂), 1.56-1.63 (m, 4H; NCCH₂C), 1.93 (s, 2H; SiCH₂Ph), 2.37 (brs, 4 H; NCH₂CC).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -2.8 [2C; Si(CH₃)₂], 13.8 (1C; CCH₃), 15.3 (1C; SiCH₂C), 23.6 (1C; NCCCCH₂), 26.0 (2C; NCCH₂C), 26.0, 26.6 (2x 1C; SiCCH₂CC & SiCCCH₂C), 50.4 (1C; SiCH₂N), 58.4 (2C; NCH₂CC).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.4 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 3.60 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 213 (4) (M⁺), 198 (4) [(M – Me)⁺], 156 (7) [(M – Bu)⁺], 98 (100) {[C₅H₁₀NCH₂]⁺}, 59 (8) (Me₂SiH⁺).

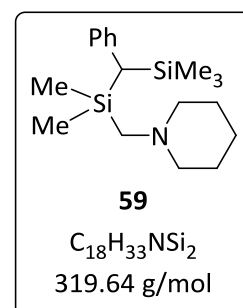
Elementaranalyse berechnet: C 67.53% H 12.75% N 6.56%; gemessen: C 67.7% H 12.8% N 6.5%.

Dimethyl[phenyl(trimethylsilyl)methyl](piperidinomethyl)silan (**59**):

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.04 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.05, 0.15 [2x s, 2x 3H; Si(CH₃)₂, D_a & D_b], 1.32-1.39 (m, 2H; NCCCCH₂), 1.49-1.57 (m, 4H, NCCH₂C), 1.63 [s, 1H; SiCH(Ph)Si], 1.79 (s, AB-System nicht aufgelöst, 2H; SiCH₂N), 2.24 (brs, 4H; NCH₂C), 6.95-6.98 (m, 2H; H_o), 7.00-7.07 (m, 1H; H_p), 7.15-7.20 (m, 2H; H_m).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -1.0, -0.5 [2x 1C; Si(CH₃)₂, D_a & D_b], 0.2 [3C, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 51.2 Hz; Si(CH₃)₃], 23.8 (1C; NCCCCH₂), 26.2 (1C; SiCHSi), 27.9 (2C; NCCH₂C), 50.5 (1C; SiCH₂N), 58.3 (2C; NCH₂CC), 123.2(1C; C_p), 128.0, 129.0 (2x 2C; C_o & C_m), 142.8 (1C; C_i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.3 (1Si; SiMe₂), 1.9 (1Si; SiMe₃).

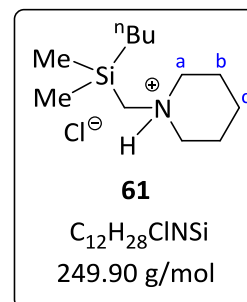


GC/EI-MS $t_R = 6.31$ min [50 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 319 (6) (M^+), 304 (14) [$(M - Me)^+$], 156 (76) [$[M - PhC(H)SiMe_3]^+$], 98 (100) [$[C_5H_{10}NCH_2]^+$], 73 (26) (Me_3Si^+).

Elementaranalyse berechnet: C 67.64% H 10.41% N 4.37%; gemessen: C 67.8% H 10.5% N 4.3%.

Hydrochlorid von **55**

In 5 ml Diethylether wurden 300 mg (1.41 mmol) des Butylsilans **55** vorgelegt und mit 1.4 ml (1.4 mmol; 1M in Diethylether) Salzsäure versetzt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der weiße Feststoff aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Nach Filtration und Trocknen im Hochvakuum wurden 201 mg (0.804 mmol, 57%) des einkristallinen Hydrochlorids **61** erhalten.



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.31$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.68-0.73 (m, 2H; SiCH₂C), 0.87-0.92 (m, 3H; CCH₃), 1.26-1.40 (m, 5H; CCH₂C & H_{c,äq}), 1.75-1.92 (m, 3H; H_{b,äq} & H_{c,ax}), 2.29-2.44 (m, 2H; H_{b,ax}), 2.51 [d, ³J(¹H-¹H) = 5.2 Hz, 2H; SiCH₂N], 2.59-2.71 (m, 2H; H_{a,äq}), 3.43-3.52 (m, 2H; H_{a,ax}), 11.87 (brs, 1H; NH).

¹H¹³**C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = -2.2$ [2C; Si(CH₃)₂], 13.7 (1C; CCH₃), 15.1 (1C; SiCH₂C), 21.7 (1C; NCCCCH₂), 22.8 (2C; NCCH₂C), 25.6, 26.3 (2x 1C; SiCCH₂CC & SiCCCH₂C), 48.4 (1C; SiCH₂N), 56.6 (2C; NCH₂CC).

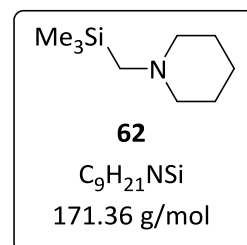
¹H²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.5$ ppm.

ESI(+)**MS** (240 °C, 4.5 kV, Acetonitril): m/z (%) = 490 (5) {[2(M - HCl) + H₃CCN + Na]⁺}, 214 (100) [(M - Cl)⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 57.68% H 11.29% N 5.61%; gemessen: C 57.5% H 11.1% N 5.6%.

8.5.3.2. Trimethyl(piperidinomethyl)silan (**62**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 1.50 g (6.06 mmol) des Benzylsilans **49** in 20 ml Tetrahydrofuran mit 4.9 ml (8.90 mmol; 1.35M in Diethylether) Methyllithium und 2 ml Ethanol umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 80 °C; Druck: 39 mbar) wurden 545 mg (3.18 mmol; 52%) des Substitutionsprodukts **55** erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[249]



$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.34-1.43 (m, 2H; NCCH_2C), 1.54-1.61 (m, 4H, NCCH_2C), 1.91 (s, 2H; SiCH_2N), 2.35 (brs, 4 H; NCH_2CC).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.0$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.7 (1C; NCCCH_2), 26.2 (2C; NCCH_2C), 51.7 (1C; SiCH_2N), 58.4 (2C; NCH_2CC).

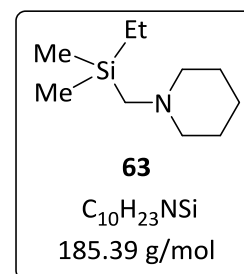
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.4$ (1Si).

GC/EI-MS $t_R = 4.23$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min $^{-1}$ – 290 °C (2 min)]; m/z [%]: 171 (37) (M^+), 156 (44) [($\text{M} - \text{Me}$) $^+$], 142 (8) [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{Si}(\text{H})\text{Me}^+$], 116 (8) [$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2^+$], 98 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2^+$], 79 (28) (SiMe_3^+).

Elementaranalyse berechnet: C 63.08% H 12.35% N 8.17%; gefunden: C 63.1% H 12.1% N 7.9%.

8.5.3.3. Ethyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**63**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.00 g (8.08 mmol) des Benzylsilans **49** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 17.8 ml (8.90 mmol; 0.5M in Benzol/Cyclohexan) Ethyllithium und 1 ml Ethanol umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 110 °C; Druck: 39 mbar) wurden 1.00 g (5.39 mmol; 67%) des Ethylsilans **63**.



$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.05$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.53 [q, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) =$

7.9 Hz, 2H; SiCH_2C], 0.94 [t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.8$ Hz, 3H; SiCCH_3], 1.34-1.44 (m, 2H; NCCCH_2), 1.54-1.61 (m, 4H, NCCH_2C), 1.92 (s, 2H; SiCH_2N), 2.35 (brs, 4 H; NCH_2CC).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.3$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 7.4 (2C; SiCH_2C & SiCCH_3), 23.7 (1C; NCCCH_2), 26.1 (2C; NCCH_2C), 50.1 (1C; SiCH_2N), 58.4 (2C; NCH_2CC).

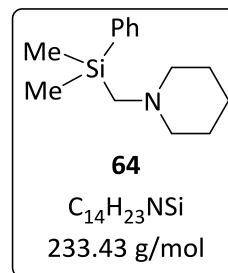
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.9$ (1Si).

GC/EI-MS $t_R = 5.15$ min [50 °C (0.5 min) – 20 °C·min $^{-1}$ – 290 °C (2 min)]; m/z [%]: 185 (32) (M^+), 170 (23) [($\text{M} - \text{Me}$) $^+$], 156 (30) [($\text{M} - \text{Et}$) $^+$], 130 (8) [$\text{Me}_2\text{EtSiCH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2^+$], 98 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2^+$], 59 (29) (Me_2SiH^+).

Elementaranalyse berechnet: C 64.79% H 12.51% N 7.56%; gefunden: C 64.8% H 12.4% N 7.4%.

8.5.3.4. Dimethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**64**) ausgehend von **49** mit Phenyllithium

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.00 g (8.08 mmol) des Benzylsilans **49** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 3.62 ml (8.90 mmol; 2M in Dibutylether) Phenyllithium und 1.66 g (9.72 mmol) Chlordimethylphenylsilan umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 130 °C; Druck: $5.6 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurden 946 mg (4.05 mmol; 50%) des Phenylsilans **64** erhalten.



Die erhaltenen spektroskopischen Daten waren in Übereinstimmung mit Literaturdaten.^[249]

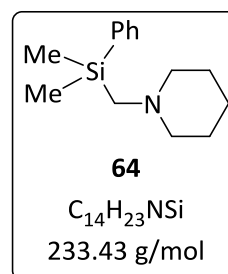
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.31-1.42 (m, 2H; NCCH₂C), 1.41-1.61 (m, 4H, NCCH₂C), 2.15 (s, 2H; SiCH₂N), 2.33 (brs, 4 H; NCH₂CC), 7.32-7.41 (m, 3H; H_m & H_p), 7.55-7.62 (m, 2H; H_o).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -2.6 [2C; Si(CH₃)₂], 23.7 (1C; NCCCH₂), 26.2 (2C; NCCH₂C), 50.6 (1C; SiCH₂N), 58.5 (2C; NCH₂CC), 127.7 (2C; C_m), 128.8 (1C; C_p), 133.6 (2C; C_o), 139.4 (1C; C_i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -6.7 (1Si).

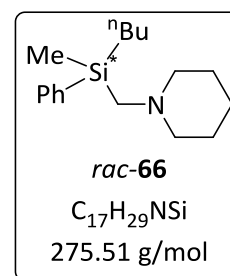
8.5.3.5. Dimethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**64**) ausgehend von *rac*-**65** mit Methyllithium

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.00 g (6.46 mmol) des Benzylsilans *rac*-**65** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 4.4 ml (7.0 mmol; 1.6M in Hexan) umgesetzt. Nach Zugabe von 1 ml Ethanol bis zur vollständigen Entfärbung wurde die Reaktionslösung aufgetaut und mit 2x 25 ml gesättigter Ammoniumcarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 90 °C; Druck: 10⁻³ mbar) gereinigt und 776 mg (3.32 mmol; 51%) des Silans **64** erhalten.



8.5.3.6. *n*-Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**66**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 400 mg (1.29 mmol) des Benzylsilans **65** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 0.57 ml (1.4 mmol; 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium und 168 mg (1.55 mmol) Chlortrimethylsilan umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 70 °C; Druck: 10⁻³ mbar) wurden 234 mg (0.849 mmol; 66%) des *n*-Butylsilans *rac*-**66** erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits veröffentlichten.^[138]



¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 (s, 3H; SiCH₃), 0.81-0.85 (m, 2H; SiCH₂C), 0.87-0.90 (m, 3H; CCH₃), 1.29-1.39 (m, 6H; CCH₂C & NCCCH₂), 1.50-1.55 (m, 4H, NCCH₂C), 2.14, 2.17 (AB-System, ²J_{AB} = 14.5 Hz, 2H; SiCH₂N), 2.31 (brs, 4 H; NCH₂CC), 7.34-7.36 (m, 4H; SiPh, H_m & H_p), 7.57-7.59 (m, 2H; SiPh, H_o).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -4.8 (1C; SiCH₃), 13.7 (1C; CCH₃), 14.2 (1C; SiCH₂C), 23.9 (1C; NCCCH₂), 26.4 (2C; NCCH₂C), 26.0, 26.6 (2x 1C; SiCCH₂CC & SiCCCH₂C), 49.4 (1C; SiCH₂N), 58.6 (2C; NCH₂CC), 127.6 (2C; SiC_m), 128.7 (1C; SiC_p), 133.9 (2C; SiC_o), 138.8 (1C; SiC_i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -6.1 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 5.32 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 275 (4) (M⁺), 218 (5) {[M – Bu]⁺}, 135 (4) (BnMeSiH⁺), 121 (17) (MePhSiH⁺), 98 (100) {[C₅H₁₀NCH₂]⁺}.

Zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnis wurde eine NMR-Probe mit 3 eq. (*R*)-Mandelsäure versetzt und die basislinienseparierten, diastereotopen Signale von der SiCH₃-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum [D_{maj} (*S,S*): 0.36 ppm, D_{min} (*R,S*): 0.40 ppm] integriert.^[139]

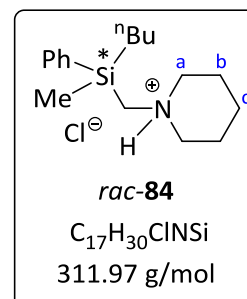
¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ = 0.36 (s, 3H; SiCH₃, D_{maj}), 0.40 (s, 3H; SiCH₃, D_{min}), 0.83-0.86 (m, 3H; CCH₃ & SiCH₂C), 1.17-1.32 (m, 4H; CCH₂C), 1.37 (brs, 2H; NCCCH₂), 1.59 (brs, 4H, NCCH₂C), 2.44 (brs, 2H; SiCH₂N), 2.51 (brs, 4 H; NCH₂CC), 4.95 [s, 1H'; PhC(*H*)OH], 7.19-7.22 (m, 1H'; CPh, H_p), 7.28-7.31 (m, 2H'; CPh, H_m), 7.34-7.40 (m, 3H; SiPh, H_m & H_p), 7.49-7.51 (m, 2H; SiPh, H_o), 7.53-7.55 (m, 2H'; CPh, H_o).

{¹H}¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ = -5.4 (1C; SiCH₃, D_{maj}), -5.4 (1C; SiCH₃, D_{min}), 13.5, 13.7 (2x 1C; SiCH₂C & CCH₃), 22.4 (br, 1C; NCCCH₂), 23.9 (br, 2C; NCCH₂C), 25.6, 26.4 (2x 1C; SiCCH₂CC & SiCCCH₂C), 47.9 (br, 1C; SiCH₂N), 57.0 (br, 2C; NCH₂CC), 74.4[1C'; PhC(*H*)OH], 126.5 (2C'; HOCC_o), 126.8 (1C'; HOCC_p), 127.9 (2C HOCC_m), 128.1 (2C; SiC_m), 129.6 (1C; SiC_p), 133.8 (2C; SiC_o), 142.7

(1C'; HOCC), 177.9 (1C'; PhCCOOH).

Hydrochlorid von *rac*-**84**

500 mg (1.81 mmol) des Butylsilans *rac*-**66** wurden vorgelegt und mit 1.8 ml (1.8 mmol; 1M in Diethylether) Salzsäure versetzt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der weiße Feststoff aus Toluol umkristallisiert. Nach Filtration, waschen mit *n*-Pentan und Trocknen im Hochvakuum wurden 250 mg (0.801 mmol, 44%) des einkristallinen Hydrochlorids *rac*-**84** erhalten.



¹H-NMR (499.8 MHz, CDCl₃): δ = 0.67 (s, 3H; SiCH₃), 0.84-0.87 (m, 3H; CCH₃), 0.98-1.02 (m, 2H; SiCH₂C), 1.17-1.25 (m, 1H; H_{c,äq}), 1.25-1.38 (m, 4H; CCH₂C), 1.63-1.69 (m, 2H; H_{b,äq}), 1.76-1.78 (m, 1H; H_{c,ax}), 2.16-2.32 (m, 2H; H_{b,ax}), 2.42-2.54 (m, 2H; H_{a,äq}), 2.67-2.76 (AB-Teil des ABX-Systems, ²J(¹H-¹H) = 15.2 Hz, 2H; SiCH₂N), 3.27 (brd, ³J(¹H-¹H) = 11.3 Hz, 1H; H_{a,ax}, D_a), 3.34 (brd, ³J(¹H-¹H) = 11.4 Hz, 1H; H_{a,ax}, D_b), 7.39-7.45 (m, 3H; SiPh, H_m & H_p), 7.55-7.56 (m, 2H; SiPh, H_o), 11.88 (brs, X-Teil des ABX-Systems, 1H; NH).

¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -4.7 (2C; SiCH₃), 13.5 (1C; SiCH₂C), 13.6 (1C; CCH₃), 21.6 (1C; NCCCH₂), 22.7 (2C; NCCH₂C), 25.5, 26.3 (2x 1C; SiCCH₂CC & SiCCCH₂C), 47.6 (1C; SiCH₂N), 56.0, 56.9 (2x 1C; NCH₂CC, D_a & D_b), 128.5 (2C; SiC_m), 130.3 (1C; SiC_p), 133.8 (2C; SiC_o), 134.5 (1C; SiC_i).

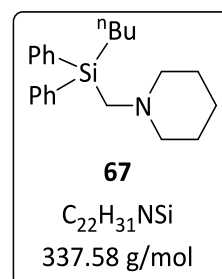
¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -6.1 ppm.

ESI(+)^{MS} (240 °C, 4.5 kV, Acetonitril): m/z (%) = 276 (100) [(M - Cl)⁺], 198 (100) [(M - Cl - C₆H₆)⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 65.45% H 9.69% N 4.49%; gemessen: C 65.2% H 9.4% N 4.5%.

8.5.3.7. *n*-Butyldiphenyl(piperidinomethyl)silan (**67**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.00 g (5.38 mmol) des Benzylsilans **51** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 2.4 ml (6.0 mmol; 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium und 702 mg (6.46 mmol) Chlortrimethylsilan umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 130-180 °C; Druck: 5.6·10⁻¹ mbar) wurden 463 mg (1.37 mmol; 25%) des *n*-Butyldiphenylsilans **67** erhalten.



¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.16-1.20 (m, 3H; CCH₃), 1.34-1.46 (m, 6H; CCH₂C & NCCCH₂), 1.49-1.56 (m, 4H; NCH₂CH₂), 2.31-2.35 (m, 4H; NCH₂CH₂), 2.49 (s, 2H; SiCH₂N), 7.36-7.41 (m, 6H;

SiPh, H_m & H_p), 7.61-7.64 (m, 4H; SiPh, H_o).

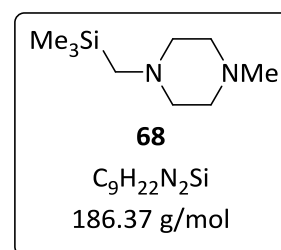
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.8$ (1C; CCH_3), 13.7 (1C; SiCH_2C), 23.8 (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.0, 26.7 (2x 1C; SiCCH_2CC & SiCCCH_2C), 26.4 (2C; NCH_2CH_2), 48.1 (1C; SiCH_2N), 58.7 (2C; NCH_2C), 127.6 (4C; SiC_m), 129.0 (2C; SiC_p), 135.0 (4C; SiC_o), 136.7 (2C; SiC_i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -12.5$ (1Si).

GC/EI-MS $t_R = 7.27$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 337 (5) (M^+), 280 (2) [($\text{M} - \text{Bu}$)⁺], 183 (10) [($\text{M} - 2 \text{ Ph}$)⁺], 98 (100) {[$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2$]⁺}.

8.5.3.8. Trimethyl(*N'*-methylpiperazino-*N*-methyl)silan (**68**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.00 g (7.62 mmol) des Benzylsilans **50** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 5.2 ml (8.3 mmol; 1.6M in Diethylether) Methylolithium und 1 ml Ethanol umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 150 °C; Druck: 39 mbar) wurden 597 mg (3.20 mmol; 42%) des Trimethylsilans **68** erhalten.



Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit Literaturwerten überein.^[250]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.06$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.93 (s, 2H; SiCH_2N), 2.27 (s, 2H; NCH_3), 2.44 (brs, 8H; NCH_2C).

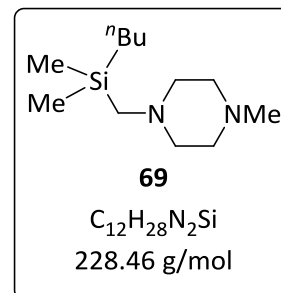
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.2$ [3C, $^1\text{J}^{(13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 51.0$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 45.9 (1C; NCH_3), 50.6 (1C; SiCH_2N), 55.2, 56.8 (2x 2C; NCH_2CC).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.4$ [1Si, $^1\text{J}^{(29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 51.3$ Hz].

GC/EI-MS $t_R = 3.17$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z [%]: 186 (17) (M^+), 171 (13) [($\text{M} - \text{Me}$)⁺], 116 (37) [($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}$)⁺], 113 (100) {[$\text{MeN}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{NCH}_2$]⁺}, 73 (27) (SiMe_3^+), 70 (89) ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$).

8.5.3.9. *n*-Butyldimethyl(*N*'-methylpiperazino-*N*-methyl)silan (**69**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.02 g (7.70 mmol) des Benzylsilans **50** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 3.6 ml (8.9 mmol; 2.46M in Hexan) *n*-Butyllithium und 1.07 g (9.85 mmol) Chlortrimethylsilan umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 75 °C; Druck: 10⁻³ mbar) wurden 0.82 g (3.6 mmol; 47%) des *n*-Butylsilans **69** erhalten.



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.01 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.50-0.54 (m, 2H; SiCH₂C), 0.85-0.87 (m, 3H; CCH₃), 1.23-1.32 (m, 4H; CCH₂C), 1.90 (s, 2H; SiCH₂N), 2.24 (s, 3H; NCH₃), 2.40 (brs, 8H; NCH₂C).

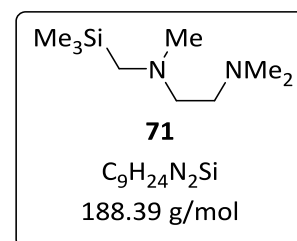
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -2.9 [3C, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 50.5 Hz; Si(CH₃)₃], 13.8 (1C; CCH₃), 15.2 (1C; SiCH₂C), 26.0, 26.5 (2x 1C; SiCCH₂CC & SiCCCH₂C), 45.9 (1C; NCH₃), 59.4 (1C; SiCH₂N), 55.2, 56.8 (2x 2C; NCH₂CC).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.3 (1Si).

GC/EI-MS t_R = 4.25 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 270 °C (5.5 min)]; m/z [%]: 228 (15) (M⁺), 213 (8) [(M – Me)⁺], 171 (8) [(M – Bu)⁺], 158 (37) [(M – C₄H₈N)⁺], 113 (100) {[MeN(C₄H₈)NCH₂]⁺}, 70 (70) (C₄H₈N⁺), 59 (25) (Me₂SiH⁺).

8.5.3.10. *N,N',N'*-Trimethyl-*N*-[(trimethylsilyl)methyl]ethan-1,2-diamin (**71**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.07 g (7.83 mmol) des Benzylsilans **70** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 5.4 ml (8.6 mmol; 1.6M in Diethylether) Methyllithium und 1 ml Ethanol umgesetzt. Die Rohausbeute betrug 697 mg (3.70 mmol; 47%). Nach Reinigung durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 100 °C; Druck: 10 mbar) wurden 357 mg (1.36 mmol; 17%) des Trimethylsilans **71** erhalten.



Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den bisher publizierten überein.^[251]

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.05 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.90 (s, 2H; SiCH₂N), 2.23 [s, 9H; N(CH₃)₂ & SiCN(CH₃)], 2.35-2.38 (m, 2H; SiCNCH₂), 2.40-2.43 [m, 2H; (H₃C)₂NCH₂].

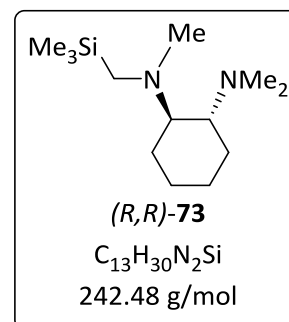
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -1.3 [2C; Si(CH₃)₃], 45.9 [2C; N(CH₃)₂], 46.6 (1C; SiCNCH₃), 50.5 (1C; SiCH₂N), 57.7 (1C; SiCNCH₂), 59.7 [1C; (H₃C)₂NCH₂].

{¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CDCl₃): δ = -1.4 (1Si).

GC/EI-MS $t_R = 4.24$ min [80 °C (1 min) – 10 °C·min⁻¹ – 250 °C (5.5 min)]; m/z [%]: 188 (2) (M^+), 173 (3) [$(M - Me)^+$], 130 (100) [$(M - H_2CNMe_2)^+$], 116 (2) ($Me_3SiCH_2NMe^+$), 102 (2) [$Me(H)NC_2H_4NMe_2^+$], 87 (3) ($Me_3SiCH_2^+$), 73 (12) (Me_3Si^+), 58 (22) ($H_2CNMe_2^+$).

8.5.3.11. (*R,R*)-Trimethyl(*N,N',N'*-trimethylcyclohexan-1,2-diamino-*N*-methyl)silan [(*R,R*)-**73**]

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 1.90 g (5.96 mmol) des Benzylsilans (*R,R*)-**72** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 4.1 ml (6.6 mmol; 1.6M in Diethylether) Methylolithium umgesetzt. Nach Zugabe von 1 ml Ethanol bis zur vollständigen Entfärbung wurde die Reaktionslösung aufgetaut und mit 2x 25 ml gesättigter Ammoniumcarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im



Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 90 °C; Druck: 10⁻³ mbar) gereinigt und 770 mg (3.18 mmol; 53%) des Silans (*R,R*)-**73** erhalten.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den bisher publizierten überein.^[178]

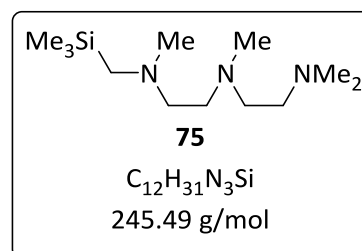
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.14$ [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.96-1.13 (m, 2H; CH₂), 1.59-1.67 (m, 2H; CH₂), 1.75-1.84 (m, 2 H; CH₂), 1.91, 2.13 (AB-system, ²J_{AB} = 14.2 Hz, 2H; SiCH₂N), 2.26 (s, 3H; SiCH₂NCH₃), 2.24-2.29 (m, 2H; CHN), 2.31 [s, 6H; N(CH₃)₂].

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.7$ [3C; Si(CH₃)₃], 25.2, 26.2, 26.5, 26.6 (4x 1C; CH₂, cyclohexyl), 40.6 [1C, N(CH₃)CH₂Si], 41.0 [2C; N(CH₃)₂], 45.5 (1C; SiCH₂N), 64.7, 67.8 (2x 1C; NCH).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.6$ (1Si).

8.5.3.12. *N*-(Trimethylsilyl)methyl-*N,N',N'',N''*-tetramethyldiethylentriamin (**75**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.00 g (6.22 mmol) des Benzylsilans **74** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 4.3 ml (6.9 mmol; 1.6M in Diethylether) Methylolithium für 48 h bei –30 °C umgesetzt. Nach Zugabe von 1 ml Ethanol bis zur vollständigen Entfärbung wurde die Reaktionslösung aufgetaut und mit 2x 25 ml gesättigter Ammoniumcarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und alle flüchtigen



Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 150 °C; Druck: 36 mbar) gereinigt und 1.02 g (4.15 mmol; 67%) des Silans **75** erhalten. Die gemessene chemische ^{29}Si -Verschiebung stimmt mit dem publizierten Wert überein.^[116] Allerdings ist dem Autor dieser Arbeit keine vollständige Charakterisierung dieser Verbindung bekannt.

$^1\text{H-NMR}$ (499.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.05$ [s, 3x 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.91 (s, 2H; SiCH_2N), 2.23 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.23 [s, 3H; $\text{SiCN}(\text{CH}_3)$], 2.25-2.40 (m, 2H; SiCNCH_2), 2.42-2.45 [m, 2H; $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}_2$], 2.47-2.50 [m, 4H; $\text{H}_3\text{CN}(\text{CH}_2)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.3$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 43.0 [1C; $(\text{H}_2\text{C})_2\text{N}(\text{CH}_3)$], 45.8 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 46.6 (1C; SiCNCH_3), 50.3 (1C; SiCH_2N), 56.0, 56.1 [2x 1C; $\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})\text{NCH}_2$], 57.3 (1C; SiCNCH_2), 59.4 [1C; $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}_2$].

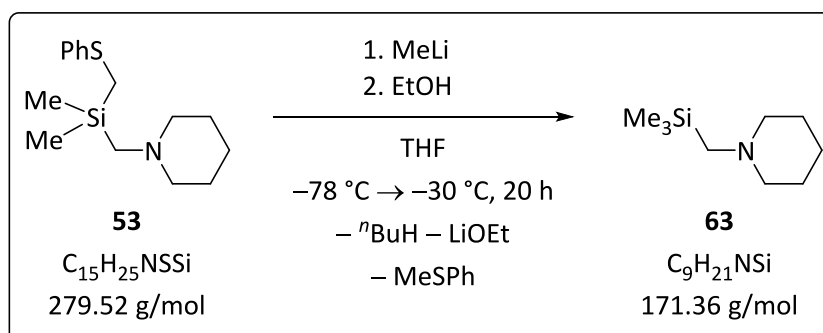
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.1$ (1Si).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 4.25$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min $^{-1}$ – 270 °C (5.5 min)]; m/z [%]: 244 (1) [(M – H) $^+$], 143 (35) [(M – C $_5$ H $_{14}$ N $_2$) $^+$], 130 (100) [(M – C $_6$ H $_{15}$ N $_2$) $^+$], 115 (16) (C $_6$ H $_{15}$ N $_2$) $^+$, 72 (63) (H $_4$ C $_2$ NMe $_2$) $^+$, 58 (26) (H $_2$ CNMe $_2$) $^+$.

Elementaranalyse berechnet: C 58.71% H 12.73% N 17.12%; gemessen: C 59.3% H 12.6% N 15.4%.

8.5.4. Weitere präparative Synthesen zur nucleophilen Substitution

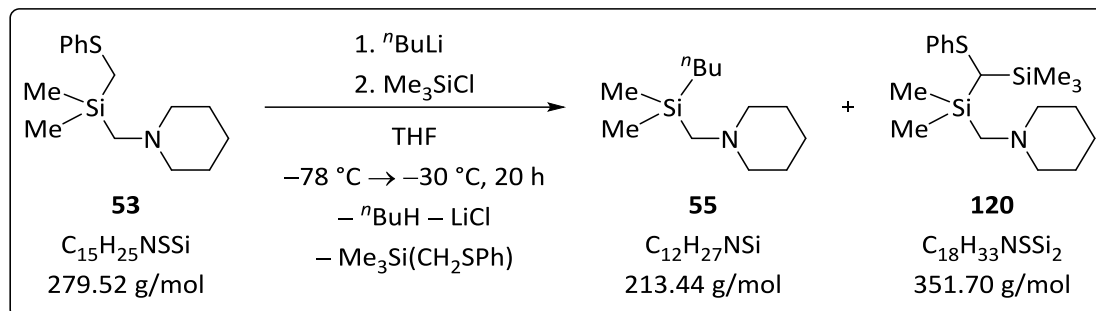
8.5.4.1. Vom (Phenylthiomethyl)silan **53** mit Methyllithium zu **63**



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.12 g (7.58 mmol) des (Phenylthiomethyl)silans **53** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 5.2 ml (8.3 mmol; 1.6M in Diethylether;

1.1 eq.) Methyllithium und 2 ml Ethanol umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 80 °C; Druck: 10⁻¹ mbar) wurden 709 mg (4.14 mmol; 55%) des Substitutionsprodukts **55** erhalten.

8.5.4.2. Vom (Phenylthiomethyl)silan **53** mit *n*-Buthyllithium zu **55**



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Kap 8.5.3) wurden 2.00 g (7.16 mmol) des (Phenylthiomethyl)silans **53** in 25 ml Tetrahydrofuran mit 2.3 ml (5.8 mmol; 2.5M in Hexan; 0.81 eq.) *n*-Buthyllithium und 8.1 ml (6.3 mmol; ρ = 0.85 g/ml; 0.88 eq.) umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 100 °C; Druck: 10 mbar) wurden 981 mg (4.60 mmol, 79%) des Substitutionsprodukts **55** und 284 mg (0.808 mmol; 11%) des Deprotonierungsprodukts **120** erhalten.

Dimethyl[phenylthio(trimethylsilyl)methyl](piperidinomethyl)silan (**120**):

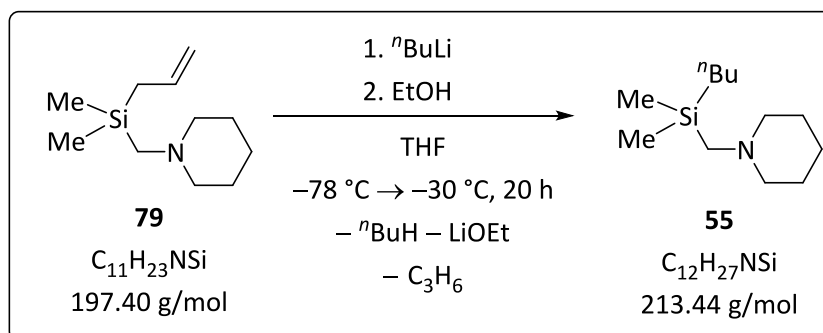
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.13 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.15, 0.20 [2x s, 2x 3H; Si(CH₃)₂, D_a & D_b], 1.34-1.41 (m, 2H; NCCCH₂), 1.52-1.56 (m, 4H, NCCH₂C), 1.70 [s, 1H; SiCH(SPh)Si], 1.91, 2.02 (AB-System, ²J_{AB} = 14.5 Hz, 2H; SiCH₂N), 2.29 (brs, 4H; NCH₂C), 7.07-7.11 (m, 2H; H_o), 7.22-7.26 (m, 1H; H_p), 7.34-7.37 (m, 2H; H_m).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -1.7, -0.8 [2x 1C; Si(CH₃)₂, D_a & D_b], -0.2 [3C; Si(CH₃)₃], 16.9 (1C; SiCHSi), 23.8 (1C; NCCCH₂), 26.3 (2C; NCCH₂C), 50.0 (1C; SiCH₂N), 58.4 (2C; NCH₂CC), 124.8 (1C; C_p), 127.7, 128.5 (2x 2C; C_o & C_m), 140.4 (1C; C_i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.8 (1Si; SiMe₂), 3.7 (1Si; SiMe₃).

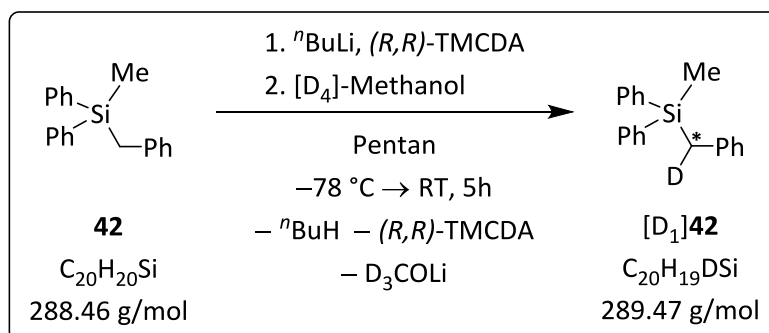
GC/EI-MS t_R = 6.31 min [50 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 319 (3) (M⁺), 336 (4) [(M – Me)⁺], 253 (32) [(M – H₂CNC₅H₁₀)⁺], 156 (100) {[M – PhSC(H)SiMe₃]⁺}, 98 (91) {[C₅H₁₀NCH₂]⁺}, 73 (14) (Me₃Si⁺).

Elementaranalyse berechnet: C 61.47% H 9.46% N 3.98%; gemessen: C 60.9% H 9.3% N 3.6%.

8.5.4.3. Vom Allylsilan **79** mit *n*-Butyllithium zu **55**

In 15 ml Tetrahydrofuran wurden 0.940 g (4.76 mmol) des Allylsilans **79** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und mit 2.1 ml (5.25 mmol, 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach Auftauen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Reaktionslösung 20 h bei dieser Temperatur gelagert. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Ethanol bis zur vollständigen Entfärbung zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Sämtlichen flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend destillativ entfernt und das Rohprodukt per Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $100\text{ }^\circ\text{C}$; Druck: 10^{-2} mbar) gereinigt. Es wurden 0.822 g (4.16 mmol; 81%) des *n*-Butylsilans **55** erhalten.

8.6. Deprotonierungsreaktionen

8.6.1. Deuterierung von **42**

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 100 mg (0.35 mmol) des Silans **42** und 60 mg (*R,R*)-TMCDA in 5 ml *n*-Pentan gelöst und 0.14 ml *n*-Butyllithium (0.35 mmol; 2.5M in Hexan) zugesetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend

wurde diese abermals auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 0.1 ml $[\text{D}_4]$ -Methanol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin auf RT aufgetaut. Nach Zugabe von 5 ml 2N Salzsäure wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase 3x mit 5 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 110 mg des öligen Rohprodukts erhalten, das nach 3 Tagen kristallisierte. Die Umsetzung wurde per $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie auf 88% bestimmt.

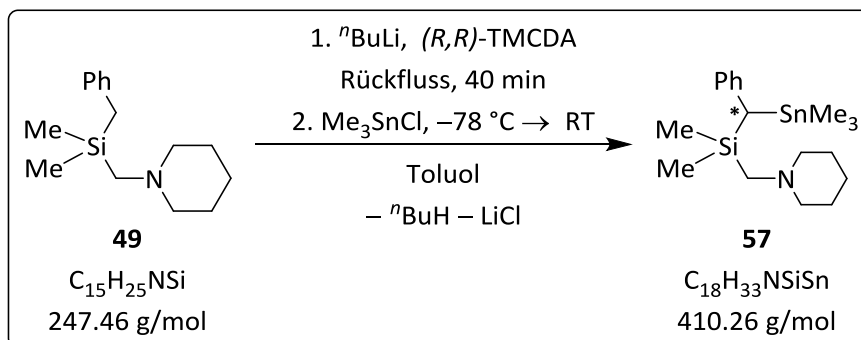
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.54$ (s, 3H; SiCH_3), 2.68 [s, 2H; SiCH(D)Ph], 6.90-6.96 (m, 2H; CPh , H_o), 7.07-7.13 (m, 1H; CPh , H_p), 7.15-7.22 (m, 2H; CPh , H_m), 7.35-7.45 (m, 6H; SiPh , H_m & H_p), 7.49-7.56 (m, 4H; SiPh , H_o).

$\{^1\text{H}\}^2\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CHCl_3): $\delta = 2.68$ [s, 1D; SiCD(H)Ph].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.8$ (1C; SiCH_3), 24.1 [t, 1C; $^1J(^{13}\text{C}-^2\text{H}) = 19\text{ Hz}$; SiCH(D)Ph], 124.2 (1C, SiCC_p), 127.7 (4C; SiC_p), 128.0 (2C, SiCC_m), 128.6 (2C, SiCC_o), 129.3 (2C; SiC_p), 134.6 (4C; SiC_o), 136.3 (1C; SiCC_i), 138.8 (2C; SiC_i).

GC/EI-MS $t_R = 6.27\text{ min}$ [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) – $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min)]; m/z [%]: 289 (6) (M^+), 197 (100) [$(\text{M} - \text{Bn})^+$], 105 (22) [$(\text{SiPh})^+$], 92 (8) ($\text{C}_7\text{H}_6\text{D}^+$).

8.6.2. Synthese von Dimethyl[phenyl(trimethylstanno)methyl](piperidinomethyl)silan (**57**)



In 20 ml Toluol wurden 1.05 g (4.24 mmol) Benzylsilan **49** und 722 mg (4.24 mmol) (*R,R*)-TMEDA gelöst. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 1.86 ml (4.65 mmol; 2.5 M in Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben und im Anschluss für 1.5 h unter Rückfluss gekocht. Danach wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.05 g (5.27 mmol) Me_3SnCl zugegeben und die Reaktionslösung auf RT aufgetaut. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und die unlöslichen

Bestandteile abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 170 °C, Druck: $3.3 \cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt und 1.42 g (3.46 mmol, 82%; e.r. = 53:47) der Verbindung **57** als farbloses Öl erhalten.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stehen in Einklang mit Literaturdaten.^[134]

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.09 [s, 9H; $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 50.2$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 52.2$ Hz; Sn(CH₃)₃], 0.09, 0.14 [s, 2x 3H; Si(CH₃)₂], 1.32-1.42 (m, 2H; NCCCH₂), 1.52-15.7 (m, 4H; NCCH₂C), 1.84 (s, 2H; SiCH₂N), 1.90 [s, 1H; $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 75.8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 78.6$ Hz; SiCH(Ph)Sn], 2.21-2.36(m, 4H; NCH₂CC), 6.94-6.99 (m, 3H; H_o & H_p), 7.14-7.18 (m, 2H; H_m).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -8.0 [3C; $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 311$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 326$ Hz; Sn(CH₃)₃], -1.0 [1C; $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$ Hz; Si(CH₃)_A], -0.6 [1C; $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 10$ Hz; Si(CH₃)_B], 23.7 [1C; $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 202$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 229$ Hz; SiCH(Ph)Sn], 23.9 (1C; NCCCH₂), 26.3 (2C; NCCH₂C), 50.8 [1C; $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14$ Hz; SiCH₂N], 58.5 (2C; NCH₂CC), 122.6 (1C; C_p), 128.1 (2C; C_m), 128.2 (2C; C_o), 144.6 (1C; C_i).

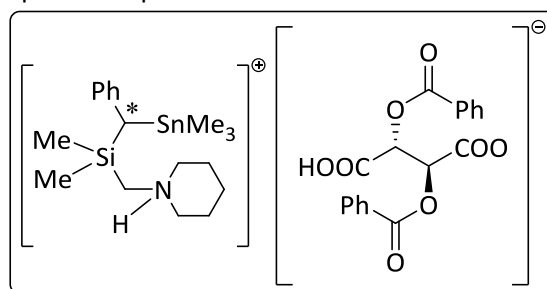
{¹H}²⁹Si-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 0.1 [1Si; $^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 17$ Hz].

{¹H}¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, CDCl₃): δ = 6.9 (1Sn).

GC/EI-MS t_R = 5.87 min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 411 (1) (M⁺), 396 (18) [(M – Me)⁺], 246 (23) [(M – SnMe₃)⁺], 156 (66) [(M – PhC(H)SnMe₃)⁺], 135 (16) (SnMe⁺), 98 (100) [(H₈C₄N=CH₂)⁺], 73 (9) (SiMe₃⁺).

Das Enantiomerenverhältnis von **57** wurde über das entsprechende diastereomere Salz mit (–)-(2*R*,3*R*)-O,O'-Dibenzoylweinsäure per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

25 mg **57** (61 μmol) wurden in 0.60 ml CDCl₃ gelöst und mit 65 mg der chiralen Säure (183 μmol) versetzt. Das Enantiomerenverhältnis wurde durch Integration der basislinienseparierten, diastereotopen Signale von SiCH(Ph)Sn im ¹H-NMR-Spektrum (D_{maj}: 1.75 ppm, D_{min}: 1.78 ppm) bestimmt.



¹H-NMR (499.8 MHz, CDCl₃): δ = -0.03, -0.02 [s, 9H; Sn(CH₃)₃, D_{min} & D_{maj}], 0.08, 0.08, 0.10, 0.14 [4x s, 6H; Si(CH₃)₂, D_{min} & D_{maj}], 0.80-0.94 (m, 1H; NCCCH₂), 1.18-1.37 (m, 2H; NCCH₂C & 1H; NCCCH₂), 1.47-1.62 (m, 2H; NCCH₂C), 1.75 [s, 1H; $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 75.2$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 77.2$ Hz; SiCH(Ph)Sn, D_{maj}], 1.78 [s, 1H; $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 75.0$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 77.2$ Hz; SiCH(Ph)Sn, D_{min}], 2.01-

2.14 (m, 2H, NCH₂CC), 2.17-2.34 (m, AB-System nicht aufgelöst, 2H; SiCH₂N, D_{min} & D_{maj}), 3.13-3.28 (m, 2H, NCH₂CC), 5.82 (s, 2H'; CHCO₂C), 6.75-6.77 (m, 2H; SiCPh, H_o), 6.89-6.95 (m, 1H; SiCPh, H_p), 7.06-7.12 (m, 2H; SiCPh, H_m), 7.22-7.39 (br s; CO₂H), 7.31-7.34 (m, 4H'; PhCO₂C, H_m), 7.45-7.48 (m, 2H'; PhCO₂C, H_p), 8.00-8.02 (m, 4H'; PhCO₂C, H_o), 9.88, 10.10 (1H, NH, D_{min} & D_{maj}).

¹H¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -7.7 [3C; ¹J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 317 Hz, ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 332 Hz; Sn(CH₃)₃], -1.2, -1.1 [1C; Si(CH₃)_A, D_{min} & D_{maj}], -0.4, -0.3 [1C; Si(CH₃)_B, D_{min} & D_{maj}], 21.4 (1C; NCCCH₂), 22.8 (2C; NCCH₂C), 23.1, 23.2 [1C, SiCH(Ph)Sn, D_{min} & D_{maj}], 48.5, 48.6 [1C; SiCH₂N, D_{min} & D_{maj}], 56.6, 56.9, 57.0, 57.3 (2C; NCCH₂C, D_{min} & D_{maj}), 72.4 (2C'; CHCO₂C), 123.7 (1C; SiCPh, C_p), 128.0, 128.1 (2C; SiCPh, C_m, D_{min} & D_{maj}), 128.8 (4C'; PhCO₂C, C_m), 129.0, 129.1 (2C; SiCPh, C_o, D_{min} & D_{maj}), 129.3 (2C'; PhCO₂C, C_p), 130.4 (4C'; PhCO₂C, C_o), 133.9 (2C'; PhCO₂C, C_i), 143.6, 143.6 (1C; SiCPh, C_i, D_{min} & D_{maj}), 165.9 (2C'; PhCO₂C), 169.9 (2C'; CO₂H).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.2, -0.1 (1Si, D_{min} & D_{maj}).

¹H¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, CDCl₃): δ = 17.6, 17.7 (1Sn, D_{min} & D_{maj}).

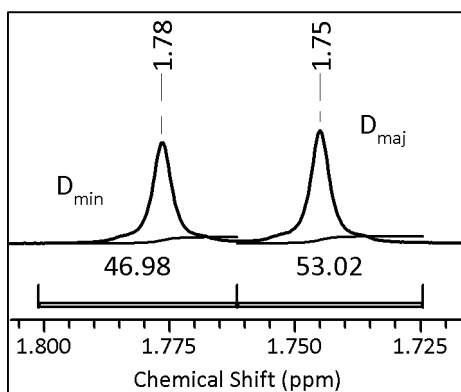
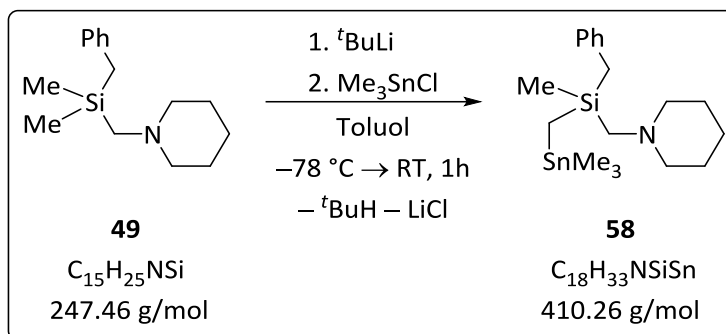


Abbildung 8.2 Basislinienseparierte ¹H-NMR-Signale [SiCH(Ph)Sn] der beiden Diastereomere (D_{maj}, D_{min}) im Salz von **57** mit (-)-(2*R*,3*R*)-*O*,*O*'-Dibenzoylweinsäure.

8.6.3. Benzylmethyl(trimethylstannomethyl)(piperidinomethyl)silan (**58**)

Die Reaktion wurde entsprechend einer Vorschrift aus dem eigenen Arbeitskreis durchgeführt. Die erhaltenen spektroskopischen Daten stehen mit den bereits erhaltenen in Einklang.^[134]

In 5 ml Toluol wurden 200 mg (0.808 mmol) des Benzylsilans **49** gelöst. Nach Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.43 ml (0.82 ml; 1.9M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium zugegeben und die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 161 mg (0.808 mmol) Trimethylzinnchlorid bei abermals $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde erneut für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde daraufhin mit *n*-Pentan aufgenommen und alle unlöslichen Salze abfiltriert. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wurde das ölige Rohprodukt von **58** analysiert.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.23, -0.19$ (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 69.4$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 72.5$ Hz, 2H; SiCH_2Sn), 0.03 (s, 3H; SiCH_3), 0.13 [s, 9H; $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 51.4$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 53.6$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 1.35-1.44 (m, 2H; NCCCH_2), 1.55-1.60 (m, 4H; NCCH_2C), 1.83, 1.86 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.5$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.17 (s, AB-System nicht aufgelöst, 2H; SiCH_2N), 2.32 (brs, 4H; NCH_2CC), 7.04-7.11 (m, 3H; H_o & H_p), 7.21-7.25 (m, 2H; H_m).

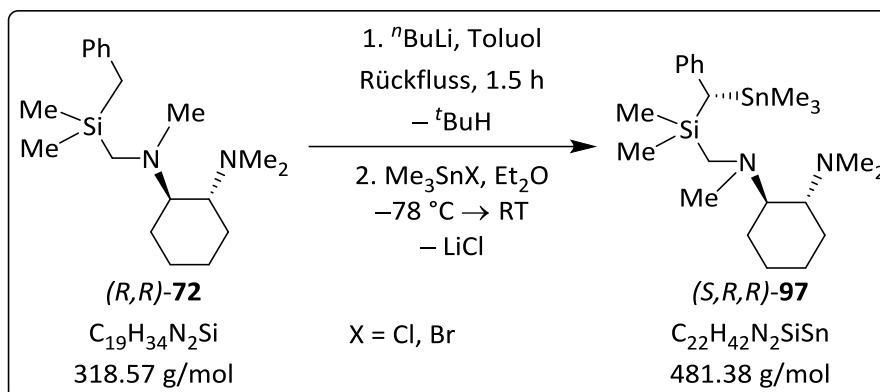
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.6$ [3C; $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 318$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 333$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -7.5 [1C; $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 235$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 246$ Hz; SiCH_2Sn], -1.4 [1C; $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$ Hz; SiCH_3], 23.9 (1C; NCCCH_2), 26.3 (2C; NCCH_2C), 27.0 [1C; $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 17$ Hz; SiCH_2Ph], 50.5 [1C; $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 13$ Hz; SiCH_2N], 58.6 (2C; NCH_2CC), 123.8 (1C; C_p), 128.1 (2C; C_m), 128.3 (2C; C_o), 140.4 (1C; C_i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.0$ [1Si; $^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 25$ Hz].

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.9$ (1Sn).

GC/EI-MS $t_R = 7.26$ min [50 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 411 (1) (M^+), 396 (6) [($M - Me$)⁺], 320 (24) [($M - Bn$)⁺], 207 (5) ($Me_3SnCH_2Si^+$), 165 (3) ($SnMe_3^+$), 135 (4) ($SnMe^+$), 98 (100) [($H_8C_4N=CH_2$)⁺], 91 (8) ($C_7H_7^+$), 73 (4) ($SiMe_3^+$).

8.6.4. Synthese von (*S,R,R*)-**97**



In 25 ml Toluol (pro 1 g Silan) wurde (*R,R*)-**6** vorgelegt. Bei –50 °C wurden 1.1 eq. (2.5 M in Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben und die Reaktionslösung zügig auf RT aufgetaut. Im Anschluss wurde diese noch 1.5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf RT wurde das koordinierende Additiv zugegeben und für 1 h weiter gerührt. Bei –78 °C wurden 1.2 eq. Me_3SnCl bzw. Me_3SnBr zugegeben und langsam auf RT aufgetaut. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan aufgenommen und die unlöslichen Salze abfiltriert. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt über eine Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: 10⁻⁵ mbar) gereinigt.

Tabelle 8.5 Durchgeführte Experimente zur Darstellung von enantiomerenangereichertem (*S,R,R*)-**97** ([a] Rohprodukt; [b] Toluol vor der Zugabe des Additivs im HV entfernt; [c] Me_3SnBr als Elektrophil bei –90 °C verwendet).

Nr.	(<i>R,R</i>)- 72	Additiv	d. r.	Ausbeute
1	1.01 g (3.17 mmol)	./.	57:43	1.10 g (2.29 mmol, 72%)
2	0.80 g (2.51 mmol)	1.6 ml Et_2O	89:11	1.06 g (2.20 mmol; 89%) ^[a]
3	0.80 g (2.51 mmol)	8 ml Et_2O	89:11	1.01 g (3.17 mmol; 84%) ^[a]
4	1.00 g (3.14 mmol)	10 ml Et_2O ^[b]	94:6	0.87 g (1.81 mmol; 58%)
5	1.00 g (3.14 mmol)	10 ml MeO^tBu ^[b]	94:6	0.84 g (1.74 mmol; 55%)
6	0.80 g (2.51 mmol)	10 ml Et_2O ^[b]	> 99:1 ^[c]	0.69 g (1.43 mmol; 57%)

Hauptmengendiastereomer (*S,R,R*)-**97** (D_{maj})

$^1\text{H-NMR}$ (499.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.08$ [s, 9H; $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 50.2$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 52.2$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 0.12, 0.17 [s, 2x 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.02-1.19 (m, 4H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.66-1.73 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.73-1.82 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.89 [s, 1H; $\text{SiCH}(\text{Ph})\text{Sn}$], 1.91, 2.17 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.3$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.16 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 2.26-2.32 (m, 1H; CHNMe), 2.33 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.33-2.38 (m, 1H; CHNMe_2), 6.90-6.93 (m, 2H; H_o), 6.94-6.98 (m, 1H; H_p), 7.12-7.17 (m, 2H; H_m).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.0$ [3C; $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 310$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 325$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -1.0 , -0.6 [2x 1C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.6 (1C; CH_2 , Cyclohexyl), 23.7 [1C; $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 218$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 228$ Hz; $\text{SiCH}(\text{Ph})\text{Sn}$], 25.6, 25.9, 26.5 (3x 1C; CH_2 , Cyclohexyl), 39.4 [1C, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 40.7 [1C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 45.4 [1C; $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 15$ Hz; SiCH_2N], 63.8 (1C; CHNMe_2), 66.9 (1C; CHNMe), 122.6 [1C; $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 13$ Hz; C_p], 128.1 [2x 2C; $^{3/4}J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 28$ Hz; C_o & C_m], 144.7 [1C; $^5J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 37$ Hz; C_i].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2$ [1Si; $^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 18$ Hz].

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.4$ (1Sn).

$[\alpha]_D^{20} = 33.4$ ($c = 3.0$, CHCl_3).

Mindermengendiastereomer (*R,R,R*)-**97** (D_{min})

$^1\text{H-NMR}$ (499.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ [s, 9H; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 0.14, 0.18 [s, 2x 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.02-1.19 (m, 4H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.66-1.73 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.73-1.82 (m, 2H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.87 [s, 1H; $\text{SiCH}(\text{Ph})\text{Sn}$], 2.00, 2.09 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.3$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.19 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 2.26-2.32 (m, 1H; CHNMe), 2.31 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.33-2.38 (m, 1H; CHNMe_2), 6.90-6.93 (m, 2H; H_o), 6.94-6.98 (m, 1H; H_p), 7.12-7.17 (m, 2H; H_m).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.0$ [3C; $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 311$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 325$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -1.1 , -0.4 [2x 1C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.4 (1C; CH_2 , Cyclohexyl), 23.7 [1C; $\text{SiCH}(\text{Ph})\text{Sn}$], 25.7, 25.9, 26.4 (3x 1C; CH_2 , Cyclohexyl), 39.9 [1C, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$], 40.6 [1C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 44.9 (1C; SiCH_2N), 63.8 (1C; CHNMe_2), 66.5 (1C; CHNMe), 122.7 (1C; C_p), 128.1 (2x 2C; C_o & C_m), 144.5 (1C; C_i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.0$ (1Si).

$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.9$ (1Sn).

GC/EI-MS $t_R = 6.95$ min [80 °C (1 min) – 40 °C·min⁻¹ – 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 482 (2) (M^+), 467 (4) [$(M - Me)^+$], 396 (3) [$(M - CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2)^+$], 317 (8) [$(M - SnMe_3)^+$], 169 (100) [$(M - Si(CH_3)_2Bn)^+$], 124 (57) [$(C_6H_9N(CH_3)CH_2)^+$], 58 (35) [$(H_3C)_2N=CH_2^+$]

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{42}N_2SiSn$ (481.38 g/mol): C 54.89% H 8.79% N 5.82%; gemessen: C 54.8% H 8.7% N 5.7%.

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der Signale der einzelnen Diastereomere im $\{^1H\}^{119}Sn$ -NMR des Rohprodukts bestimmt.

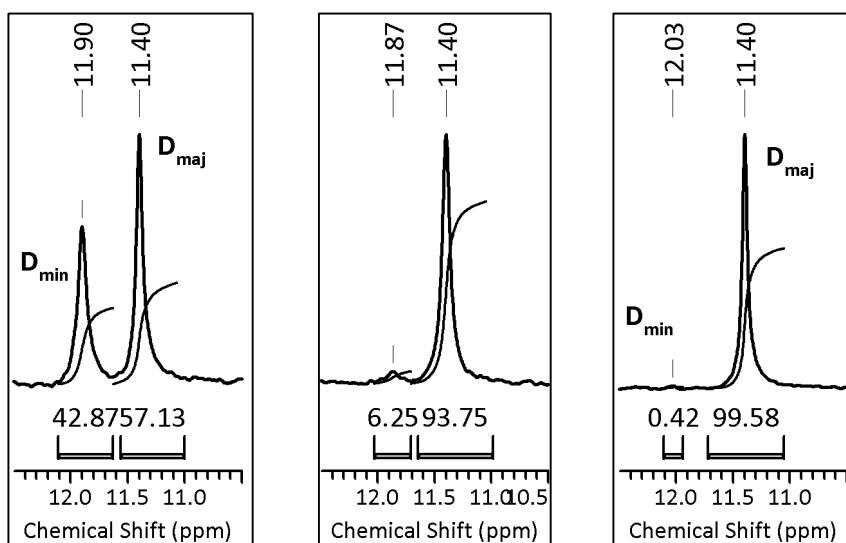
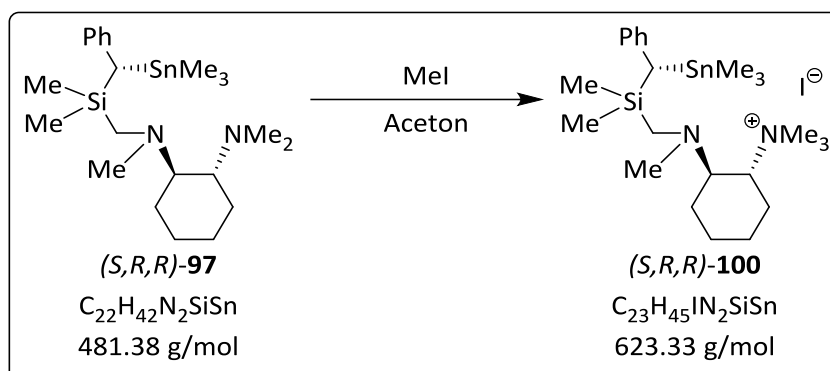


Abbildung 8.3 Auszüge aus dem $\{^1H\}^{119}Sn$ -NMR Spektrum des Rohprodukts von Eintrag 1 (links, d.r. = 57:43), 4/5 (mitte, d.r. = 96:4), 6 (rechts, d.r. > 99:1) aus Tabelle 8.5.

8.6.5. Synthese des Ammoniumiodids (*S,R,R*)-**100**

In 5 ml Aceton wurden 465 mg (0.966 mmol) der stannylierten Verbindung (*S,R,R*)-**97** (d.r. = 91:9) gelöst und mit 60 μl (0.966 mmol; 2.27 g/ml) Methyljodid versetzt. Nach Rühren der Reaktionslösung über Nacht wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der verbliebende Rückstand wurde in 7 ml kochendem Tetrahydrofuran gelöst. In die abgekühlte Lösung wurde *n*-Pentan diffundieren gelassen. Am nächsten Tag waren kleine Plättchen gewachsen. Diese wurden abfiltriert und getrocknet. Es wurden 383 mg (0.614 mmol; 64%) der Verbindung (*S,R,R*)-**100** mit d.r. = 95:5 erhalten. Ein zweiter Umkristallisationsschritt ergab 210 mg (*S,R,R*)-**100** mit einem Diastereomerenverhältnis von d.r. = 98:2.

Smp 195.5 °C (Zersetzung) aus Tetrahydrofuran/Pentan kristallisiert

(*S,R,R*)-**100** (D_{maj}) & (*R,R,R*)-**100** (D_{min})

$^1\text{H-NMR}$ (499.8 MHz, CDCl_3): δ = 0.04 [s, 9H; $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 50.2$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 52.5$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], 0.06 [s, 9H; $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 50.2$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 52.4$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D_{maj}], 0.14 (s, 3H; SiCH_3 , D_{maj}), 0.15 (s, 3H; SiCH_3 , D_{min}), 0.16 (s, 3H; SiCH_3 , D_{maj}), 0.17 (s, 3H; SiCH_3 , D_{min}), 1.06-1.14, 1.17-1.25, 1.27-1.35, 1.42-1.50, 1.69-1.77 (5x m, 5x 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 1.71, 2.23 (AB-system, $^2J_{\text{AB}} = 14.0$ Hz, 2H; SiCH_2N , D_{maj}), 1.74 [s, 1H; $\text{SiCH}(\text{Ph})\text{Sn}$, D_{maj}], 1.81 [s, 1H; $\text{SiCH}(\text{Ph})\text{Sn}$, D_{min}], 1.80-1.83, 1.89-1.92 (2x m, 2x 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.09 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$, D_{maj}], 2.13 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}$, D_{min}], 2.15-2.18 (Teil des AB-Systems, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$ Hz, 1H; SiCH_2N , D_{min}), 2.30-2.33 (m, 1H; CH_2 , Cyclohexyl), 2.43-2.47 (m, 1H; CHNMe), 3.15 [s, 9H; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], 3.31 [s, 9H; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, D_{maj}], 4.07-4.11 (m, 1H; CHNMe_3), 6.84-6.85 (m, 2H; H_o , D_{maj}), 6.87-6.88 (m, 2H; H_o , D_{min}), 6.95-7.00 (m, 1H; H_p), 7.14-7.19 (m, 2H; H_m).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): δ = -8.1 [3C; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], -8.0 [3C; $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 314$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 329$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D_{maj}], -0.9, -0.2 [2x 1C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, D_{maj}], -0.3, 0.2 [2x 1C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, D_{min}], 21.7 (1C; CH_2 , Cyclohexyl, D_{min}), 21.9 (1C; CH_2 , Cyclohexyl, D_{maj}), 23.0 [1C; $\text{SiCH}(\text{Ph})\text{Sn}$, D_{maj}],

23.7 [1C; SiCH(Ph)Sn, D_{maj}], 24.3, 25.0 (2x 1C; CH₂, Cyclohexyl), 27.3 (1C; CH₂, Cyclohexyl, D_{min}), 27.4 (1C; CH₂, Cyclohexyl, D_{maj}), 37.8 [br, 1C, N(CH₃)CH₂Si], 46.2 (br, 1C; SiCH₂N), 52.8 [1C, N(CH₃)₃], 68.5 (1C; CHNMe, D_{min}), 69.0 (1C; CHNMe, D_{maj}), 71.7(1C; CHNMe₃, D_{min}), 71.9 (1C; CHNMe₃, D_{maj}), 123.0 (1C; C_p, D_{maj}), 123.1 (1C; C_p, D_{min}), 127.6 (2C; C_o & C_m, D_{min}), 127.8 (2C; C_o & C_m, D_{maj}), 128.4 (2C; C_o & C_m, D_{maj}), 128.6 (2C; C_o & C_m, D_{min}), 143.8 (1C; C_i, D_{maj}), 143.9 (1C; C_i, D_{min}).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 0.8 [1Si; ²J(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 17 Hz; D_{min}], 1.4 [1Si; ²J(²⁹Si-^{117/119}Sn) = 17 Hz; D_{maj}].

¹H¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.7 (1Sn; D_{maj}), 16.5 (1Sn; D_{min}).

ESI(+)⁺MS (240 °C, 4.5 kV): m/z (%) = 497.2 (29) (M⁺), 438.1 (100) [(M-NMe₃)⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 44.32%, H 7.28%, N 4.49%; gemessen: C 44.0%, H 7.4%, N 4.9%.

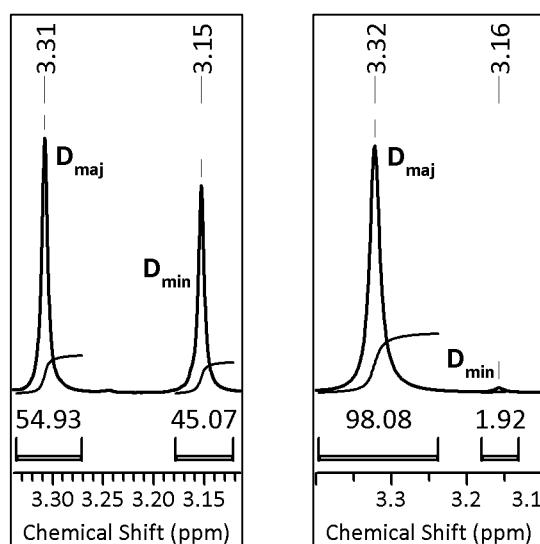
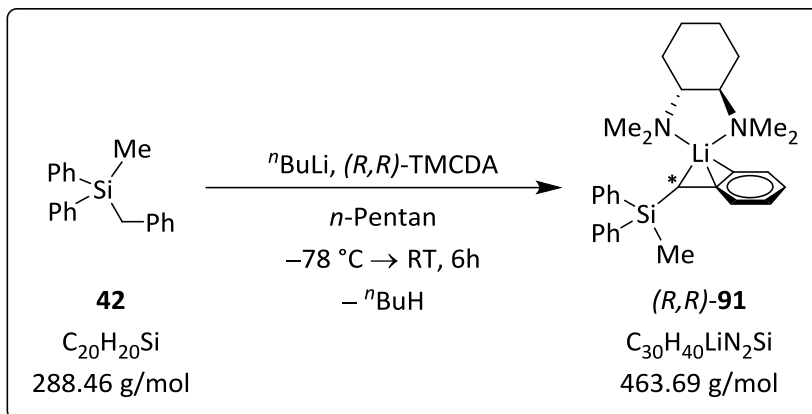


Abbildung 8.4 Ausschnitte aus dem ¹H-NMR Spektrum von (S,R,R)-100: racemisch (links, d.r. = 55:45); diastereomerenangereichert (rechts, d.r. = 98:2).

Die Integrität der gesamten erhaltenen Menge könnte durch die Aufnahme eine Pulverdiffraktogramms (vgl. Kapitel 10.1.11) bestätigt werden.

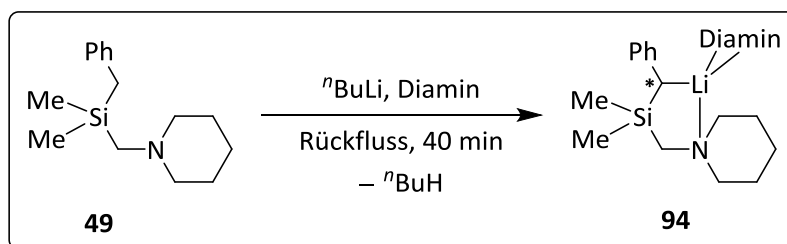
8.7. Kristallisation lithierter Produkte

8.7.1. Kristallisation von (*R,R*)-**91**



In 5 ml *n*-Pentan wurden 100 mg (0.35 mmol) des Silans **42** und 60 mg (0.35 mmol) (*R,R*)-TMEDA gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.14 ml (0.35 mmol; 2.5M in Hexan) *n*-Butyllithium versetzt, wodurch sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und Rühren für 6 h löste sich dieser Niederschlag. Die gelbe Lösung wurde langsam auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, wodurch sich gelbe Kristalle bildeten. Diese Kristalle waren für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet.

8.7.2. Darstellung diaminkoordinierter, lithierter Derivate von **49**

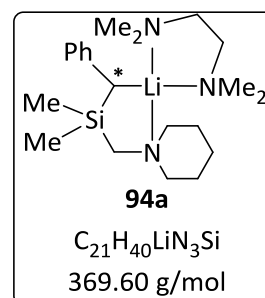


Die Synthesen erfolgten in Anlehnung an eine Vorschrift von *H. Schumann* und Mitarbeitern.^[170]

Das Silan **49** wird mit dem Diamin vermischt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ *n*-Butyllithium zugegeben. Nach Auftauen auf RT wird das Gemisch 3 h gerührt und zum Abschluss 30 min unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf RT kristallisiert das Produkt binnen 3 Tagen. Unter Umständen musste die Reaktionslösung zur Kristallisation noch auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt werden.

8.7.2.1. Kristallisation von **94a**

Wie in der allgemeinen Vorschrift unter 8.7.2 beschrieben, wurde die Synthese mit 1.00 g (4.04 mmol) Benzylsilan **49**, 0.474 g (4.08 mmol) TMEDA und 2.5 ml (4.0 mmol; 1.6M in Hexan) *n*-Butyllithium durchgeführt. Zur Kristallisation wurde die Reaktionslösung mit 10 ml *n*-Pentan versetzt und langsam auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die erhaltenen grünen Kristalle eigneten sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. In der Kälte wurde die überstehende Lösung abgenommen, die Kristalle mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. So wurden 1.16 g (3.14 mmol; 77%) des Produkts isoliert.



¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.48$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.22-1.28 (m, 2H; NCCCH₂), 1.32-1.42 (m, 4H; NCCH₂C), 1.62 [s, 1H; SiCH(Ph)Li], 1.76 [brs, 4H; (H₃C)₂NCH₂], 1.86 (s, 12H; N(CH₃)₂), 1.88 (s, 2H; SiCH₂N), 2.40 (brs, 4H; NCH₂CC), 6.50-6.53 (m, 1H; H_p), 6.90-6.92 (m, 1H; H_o), 7.17-7.19 (m, 2H; H_m).

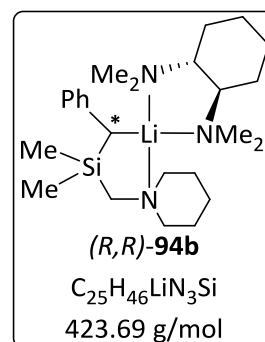
¹H⁷Li-NMR (116.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.7$ (1Li).

¹H¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 2.7$ [2C; Si(CH₃)₂], 24.4 (1C; NCCCH₂), 25.2 (2C; NCCH₂C), 35.8 [1C; ¹J(¹³C-Li) = 119 Hz; SiCH(Ph)Li], 47.0 [4C; N(CH₃)], 55.8 (1C; SiCH₂N), 57.5 [2C; (H₃C)₂NCH₂], 58.7 (2C; NCH₂CC), 110.3 (1C; C_p), 121.5, 129.1 (2x 2C; C_o & C_m), 159.1 (1C; C_i).

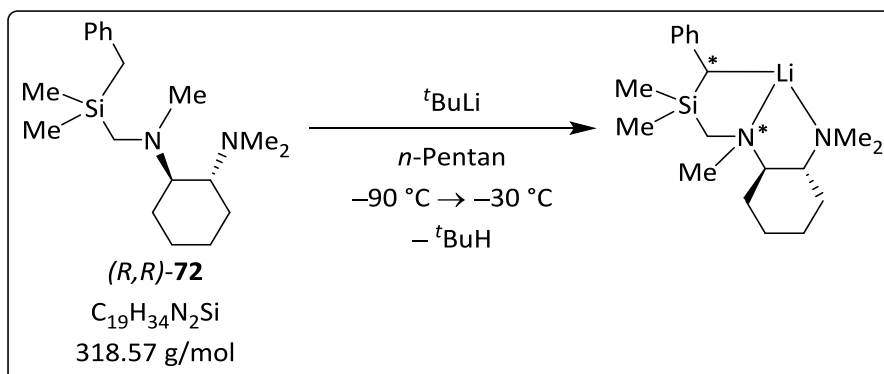
¹H²⁹Si-NMR (99.3 MHz, C₆D₆): $\delta = -12.9$ (1Si).

8.7.2.2. Kristallisation von (*R,R*)-**94b**

Wie in der allgemeinen Vorschrift unter 8.7.2 beschrieben wurde die Synthese mit 1.00 g (4.04 mmol) Benzylsilan **49**, 0.70 g (4.04 mmol) (*R,R*)-TMEDA und 2.5 ml (4.0 mmol; 1.6M in Hexan) *n*-Butyllithium durchgeführt. Zur Kristallisation wurde die beim Abkühlen dunkelgrün gewordene Reaktionslösung 3 Tage bei RT gelagert. Die erhaltenen grünen Kristalle eigneten sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse.



8.7.3. Lithiierung von (R,R)-72

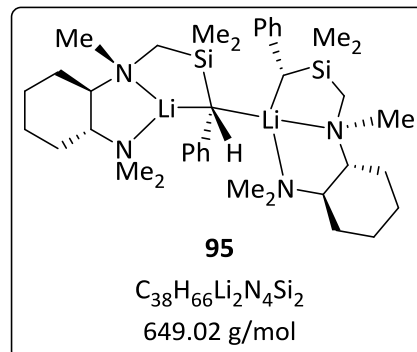


Das Silan (R,R)-72 wurde bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren, mit 8 ml *n*-Pentan überschichtet und im Fall von (R_N,R,R,R)-96 zusätzlich mit 0.1 ml des koordinierenden Additivs versetzt. Dieses Gemisch wurde mit 1.2 eq. *tert*-Butyllithium (1.9 M in *n*-Pentan) abermals überschichtet und die Reaktionslösung langsam auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut. Nach Lagern bei dieser Temperatur für 3 Tage entstanden gelbe Kristalle des Produkts (Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse in Kapitel 5.5). Daraufhin wurde in der Kälte das überstehende Lösungsmittel abgenommen, der Feststoff mehrmals mit gekühltem *n*-Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

8.7.3.1. Synthese und Kristallisation von 95

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurden 130 mg (R,R)-6 (0.408 mmol) und 0.16 ml *tert*-Butyllithium (0.41 mmol; 1.9M in *n*-Pentan) verwendet, um 83 mg kristallines 95 · 2 *n*-Pentan (0.11 mmol; 54%; $\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Si}_2$, $M_r = 793.33\text{ g/mol}$) zu erhalten.

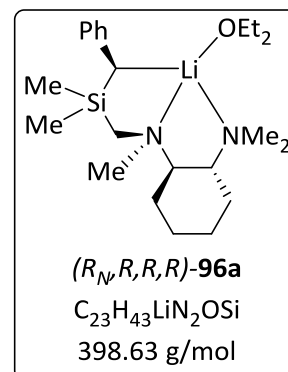
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.7$ (br).



8.7.3.2. Synthese und Kristallisation von (*R_N,R,R,R*)-**96a**

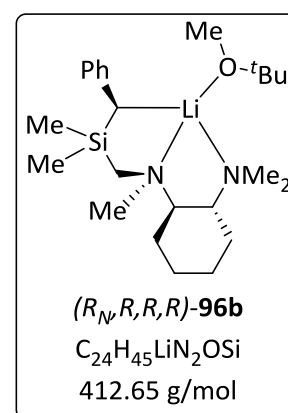
Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurden 540 mg (*R,R*)-**72** (1.70 mmol), 0.1 ml Diethylether und 1.07 ml *tert*-Butyllithium (2.03 mmol; 1.9M in *n*-Pentan) verwendet, um 378 mg von (*R_N,R,R,R*)-**96a** (0.95 mmol; 56%), in Form eines gelben einkristallinen Feststoffs zu erhalten.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -12.7$ (br), -13.6 (br).

8.7.3.3. Synthese und Kristallisation von (*R_N,R,R,R*)-**96b**

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurden 567 mg (*R,R*)-**72** (1.78 mmol), 0.1 ml *tert*-Buthylmethylether und 1.12 ml *tert*-Butyllithium (2.13 mmol; 1.9M in *n*-Pentan) verwendet, um 532 mg von (*R_N,R,R,R*)-**96a** (1.29 mmol; 72%), in Form eines gelben einkristallinen Feststoffs zu erhalten.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -12.8$ (br), -13.5 (br).

8.7.3.4. Synthese von (*R_N,R,R,R*)-**96c**

Um (*R_N,R,R,R*)-**96c** zur Analytik in Lösung zu erhalten, wurden die Kristalle von **95** in [D₈]-Tetrahydrofuran gelöst. Versuche zur Kristallisation dieser Verbindung schlugen fehl.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, [D₈]-THF, rt): $\delta = -0.03$, 0.03 [s, 2x 3H; Si(CH₃)₂], 1.45 [s, 1H; SiCH(Li)Ph], 5.63-5.71 (m, 1H; *H_p*), 6.29-6.34 (m, 2H; *H_o*), 6.42-6.49 (m, 2H; *H_m*).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, [D₈]-THF, -65 °C): $\delta = 0.03$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.47 [s, 1H; SiCH(Li)Ph], 5.60-5.68 (m, 1H; *H_p*), 6.19-6.53 (m, 4H; *H_o* & *H_m*).

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, [D₈]-THF, rt): $\delta = 1.0$ (1 Li).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, [D₈]-THF, rt): $\delta = -1.1$, 2.0 [2x 1C; Si(CH₃)₂], 22.0, 22.6, 26.0, 26.3 (4x 1C; CH₂), 37.1 (1C; SiCH(Li)Ph), 41.0 [1C; N(CH₃)CH₂Si], 43.5 [2C; N(CH₃)₂], 45.0 (1C; SiCH₂N), 64.6 (1C; NCH), 67.2-67.8 (1C; NCH), 108.1 (1C; C_p), 119.9 (2C; C_o), 128.9 (2C; C_m), 158.6 (1C; C_i).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, [D₈]-THF, -65 °C): $\delta = -1.9$, 2.0 [2x 1C; Si(CH₃)₂], 21.5, 22.3, 25.9, 26.2 (4x 1C; CH₂), 36.8 [1C, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 136$ Hz; SiCH(Li)Ph], 41.0 [1C; N(CH₃)CH₂Si], 43.5 [2C; N(CH₃)₂], 45.0 (1C; SiCH₂N), 64.0, 66.7 (2x 1C; NCH), 107.5 (1C; C_p), 117.3, 121.6 (2x 1C; C_o), 128.9 (2C; C_m), 158.3

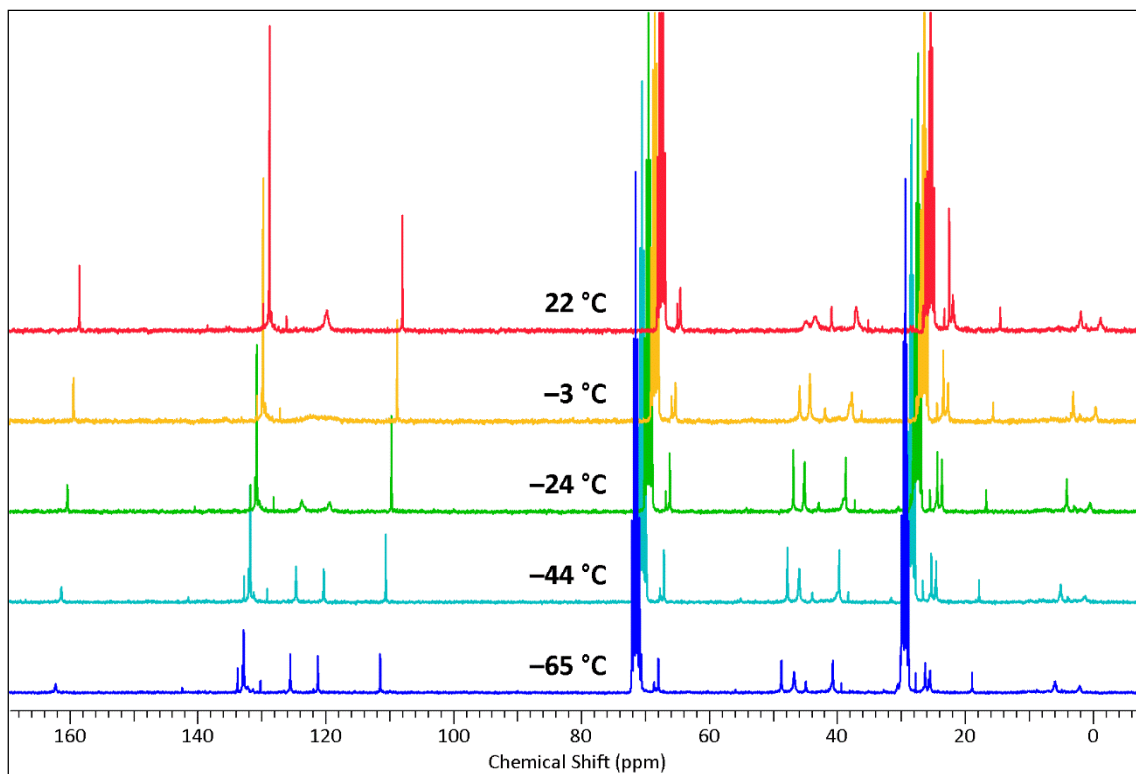
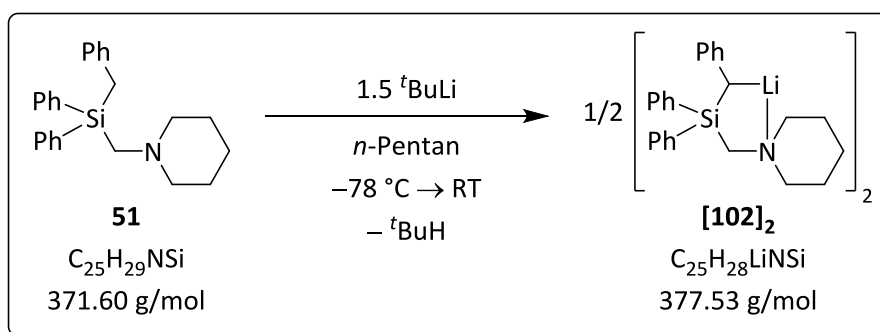
(1C; C_i). $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, [D₈]-THF, rt): $\delta = -14.5$ (1Si).

Abbildung 8.5 $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ von (R,R,R,R) -**96c** in [D₈]-Tetrahydrofuran in Abhängigkeit von der Temperatur (das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist in Kapitel 5.5 abgebildet).

8.7.4. Lithiierung von **51** und Kristallisation der Benzylithiumverbindung **102**



In 1 ml *n*-Pentan wurden 518 mg (1.40 mmol) des Benzylsilans **51** vorgelegt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.11 ml (2.11 mmol; 1.9M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur bildete binnen 2 h ein Niederschlag. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Auf diese Weise konnten 380 mg (1.01 mmol; 72%) der Zielverbindung **102** isoliert werden.

Einkristalle von **102**, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten nach wenigen Tagen direkt aus der Lösung der NMR-Probe erhalten werden.

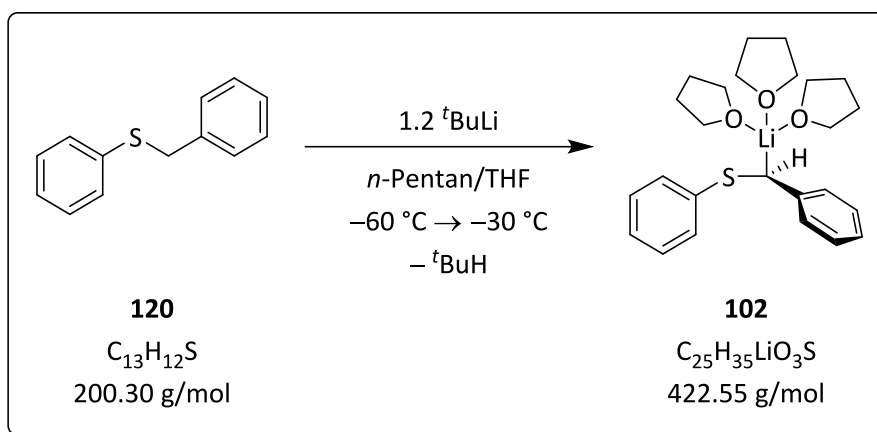
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , SiMe_4): $\delta = 0.50\text{--}1.12$ (m, 6H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ & NCH_2CH_2), 1.90 [s, $^1\text{J}(\text{H}\text{--}^{13}\text{C}) = 112$ Hz, 2H; $\text{SiCH}(\text{Li})\text{Ph}$], 2.42 (s, 2H; SiCH_2N), 2.58 (brs, 4H; NCH_2CH_2), 6.49–6.54 (m, 1H; *CPh*, *H_p*), 6.94–6.99 (m, 2H; *CPh*, *H_o*), 7.04–7.10 (m, 2x 2H; *CPh*, *H_m*), 7.13–7.19 (m, 6H; *SiPh*, *H_m* & *H_p*), 7.85–7.87 (m, 4H; *SiPh*, *H_o*).

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.8$ (1 Li).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.7$ (1C; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.4 (2C; NCH_2CH_2), 28.4 [1C; $\text{SiCH}(\text{Li})\text{Ph}$], 52.5 (1C; SiCH_2N), 59.2 (2C; NCH_2C), 117.0 (1C; SiCC_p), 123.2 (2C; SiCC_m), 128.7 (4C; SiC_m), 129.4 (2C; SiC_p), 131.0 (2C; SiCC_o), 135.9 (4C; SiC_o), 141.3 (2C; SiC_i), 153.1 (1C; SiCC_i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.4$ (1Si).

8.7.5. Darstellung und Kristallisation des lithiierten Benzylphenylsulfans **104**



Diese Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Katja Strohfeltd aus dem eigenen Arbeitskreis.^[144] Diese Synthese der Einkristalle wurde von Frau Ulrike Kroesen im Rahmen ihrer

Bachelorarbeit unter Anleitung des Autors durchgeführt.^[192] Die erhaltenen spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.^[143,169]

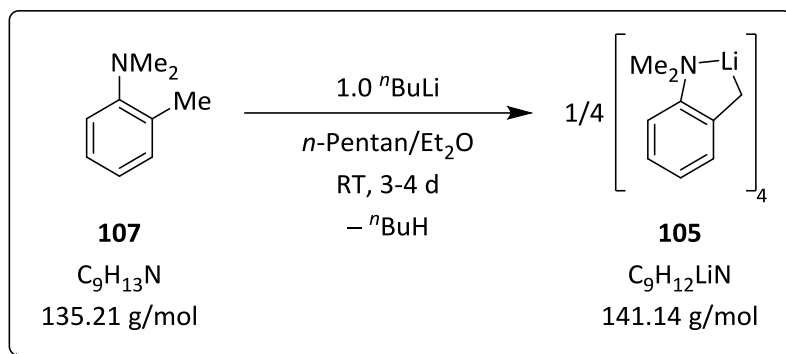
100 mg (0.499 mmol) Benzylphenylsulfid (**120**) wurden in 10 ml *n*-Pentan und 1 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 0.32 ml (0.60 mmol; 1.9M in *n*-Pentan) *tert*-Butyllithium bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktionslösung langsam auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut. Dabei bildeten sich bereits die ersten nadelförmigen Einkristalle der Zielverbindung **104**. Nach 2 Tagen bei dieser Temperatur wurde das Lösungsmittel in der Kälte dekantiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.38\text{-}1.45$ (m, 12H'; OCCH_2), 3.45-3.49 [m, 1H & 12H'; $\text{PhCH}(\text{Li})\text{S OCH}_2$], 6.48-6.51 (m, 1H; CPh, H_p), 6.84-6.87 (m, 1H; SPh, H_p), 7.05-7.10 (m, 4H; H_{arom}), 7.18-7.27 (m, 2H; H_{arom}), 7.65-7.67 (m, 2H; SPh, H_o).

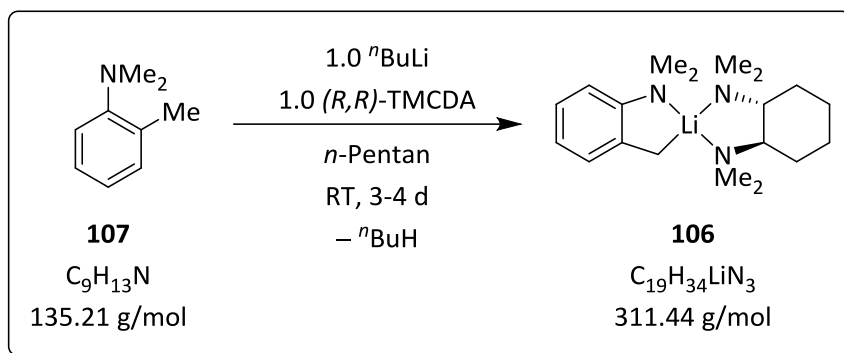
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.0$ (6C'; OCCH_2), 34.9 [1C, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 148\text{ Hz}$; $\text{PhCH}(\text{Li})\text{S}$], 68.6 (6C'; OCCH_2), 113.0 (1C; CPh, C_p), 119.1 (2C; CPh, C_o), 122.7 (1C; SPh, C_p), 125.5 (2C; SPh, C_o), 128.5 (2C; SPh, C_m), 128.8 (2C; CPh, C_m), 150.6 (1C; SPh, C_i), 156.4 (1C; CPh, C_i).

8.7.6. Lithiierung von Manzlers Liganden **107**

Diese Synthese wurde nach einer Vorschrift von L. E. Manzer durchgeführt.^[140]



In 0.35 ml *n*-Pentan und 0.05 ml Diethylether wurden 100 mg (0.740 mmol) *N,N*-Dimethyl-*o*-toluidin (**107**) gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.46 ml (0.740 mmol; 1.6M in Hexan) *n*-Butyllithium überschichtet. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und bei dieser Temperatur gelagert. Nach 3-4 Tagen bildeten sich gelbe Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

8.7.7. Lithiierung von Manzers Liganden **107** in Anwesenheit von (*R,R*)-TMCDA

In 0.35 ml *n*-Pentan wurden 126 mg (0.740 mmol) (*R,R*)-TMCDA und 100 mg (0.740 mmol) *N,N*-Dimethyl-*o*-toluidin (**107**) gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.46 ml (0.740 mmol; 1.6M in Hexan) *n*-Butyllithium überschichtet. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und bei dieser Temperatur gelagert. Nach 3-4 Tagen bildeten sich gelbe Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

9. Literaturverzeichnis

- [1] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728.
- [2] C. K. Ingold, *Chem. Rev.* **1934**, *15*, 225–274.
- [3] T. M. Lowry, *Chem. Ind.* **1923**, *42*, 43–47.
- [4] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [5] C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1120–1127.
- [6] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, NY (USA), **2007**.
- [7] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [8] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen; Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Elsevier, Spektrum, Akad. Verl., München, Heidelberg, **2004**.
- [9] J. Marchois, C. Fressigné, B. Lecachey, J. Maddaluno, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9801–9804.
- [10] S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 380–392.
- [11] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [12] V. H. Gessner, B. Fröhlich, C. Strohmam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5640–5649.
- [13] a) C. Däschlein, V. H. Gessner, C. Strohmam, *Chemistry* **2010**, *16*, 4048–4062; b) P. K. Eckert, V. H. Gessner, M. Knorr, C. Strohmam, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8516–8523; c) P. K. Eckert, Vieira, Ines dos Santos, V. H. Gessner, J. Börner, C. Strohmam, S. Herres-Pawlis, *Polyhedron* **2013**, *49*, 151–157; d) P. Eckert, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2012**.
- [14] V. H. Gessner, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2009**.
- [15] C. Strohmam, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079–3081.
- [16] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, England, Hoboken, NJ (USA), **2007**.
- [17] W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2001**.

- [18] J. P. Perdew, K. Schmidt, *AIP Conf. Proc.* **2001**, 577, 1–20.
- [19] a) E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, 384, 361–376; b) E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049–1070.
- [20] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [21] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry; Introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications, Mineola, NY (USA), **1996**.
- [22] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457–484.
- [23] J. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293–1322.
- [24] a) P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1509–1520; b) P.-O. Löwdin in *Advances in Chemical Physics* (Hrsg.: I. Prigogine), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ (USA), **1958**.
- [25] a) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618–622; b) D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical chemistry; A molecular approach*, University Science Books, Sausalito, CA (USA), **1997**.
- [26] R. J. Bartlett, J. F. Stanton in *Reviews in Computational Chemistry* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (USA), **1994**.
- [27] J. Řezáč, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 2151–2155.
- [28] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5622–5629.
- [29] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 7764–7776.
- [30] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov in *Reviews in Computational Chemistry* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (USA), **1994**.
- [31] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939–947.
- [32] W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261.
- [33] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650–654.
- [34] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265–3269.
- [35] M. M. Francl, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654–3665.
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864–B871.

- [37] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [38] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1253–1266.
- [39] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, G. I. Csonka, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 62201.
- [40] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [41] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [42] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [43] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2327–2344.
- [44] Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4786–4791.
- [45] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 34108.
- [46] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2014**, *372*, 20120476.
- [47] a) D. Schildbach, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **1999**;
b) D. Auer, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **1999**.
- [48] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [49] M. Korth, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3808–3816.
- [50] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103.
- [51] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [52] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [53] M. Korth, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 993–1003.
- [54] B. Ramachandran, P. Kharidehal, L. M. Pratt, S. Voit, F. N. Okeke, M. Ewan, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8423–8433.
- [55] E. A. Amin, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 75–85.
- [56] a) S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 395–404; b) G. I. Csonka, A. D. French, G. P. Johnson, C. A. Stortz, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 679–692; c) C. A. Jiménez-Hoyos, B. G. Janesko, G. E. Scuseria, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6621–6629.
- [57] a) J. Gräfenstein, D. Izotov, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 214103; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1849–1868.

- [58] R. Peverati, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2810–2817.
- [59] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [60] E. Weiss, E. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197–205.
- [61] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 580–582.
- [62] a) M. Schlosser, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 380–398; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 376–393; b) C. Unkelbach, H. S. Rosenbaum, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10612–10614.
- [63] O. Kwon, F. Sevin, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 913–922.
- [64] K. Götz, V. H. Gessner, C. Unkelbach, M. Kaupp, C. Strohmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 2077–2085.
- [65] V. H. Gessner, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2007**.
- [66] C. Strohmann, K. Strohfelddt, D. Schildbach, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Organometallics* **2004**, *23*, 5389–5391.
- [67] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952–8953.
- [68] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8429–8432; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8281–8283.
- [69] C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3196–3199; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3136–3139.
- [70] V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412–14413.
- [71] C. Unkelbach, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2012**.
- [72] R. J. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 231–320.
- [73] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 400–401.
- [74] T. Müller in *Advances in Organometallic Chemistry* (Hrsg.: R. West, A. F. Hill, F. G. A. Stone), Academic Press, **2005**.
- [75] T. Müller in *Structure and Bonding* (Hrsg.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, Cham, **2014**.

- [76] a) R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinate Phosphorus and Related Elements*, Georg Thieme, Stuttgart, **1973**; b) Corriu, R. J. P., *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* **1986**, 27, 1–12.
- [77] A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, G. I. Oleneva, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Y. I. Baukov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 683.
- [78] A. R. Bassindale, D. J. Parker, P. G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 667, 66–72.
- [79] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1783–1792.
- [80] J. A. Deiters, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1686–1692.
- [81] R. Corriu, C. Guerin, J. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 75.
- [82] L. H. Sommer, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, 7, 1–44.
- [83] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor in *The Chemistry of Functional Groups* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, **1998**.
- [84] H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 279.
- [85] a) R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933; b) R. S. Berry, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 447–454.
- [86] a) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 288–296; b) E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1636–1643; c) E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4115–4122.
- [87] a) Couzijn, Erik P. A., J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18127–18140; b) C. Moberg, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10473–10475; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 10290–10292.
- [88] a) K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 321–331; b) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 691–721.
- [89] R. J. P. Corriu, C. Gurin, J. J. E. Moreau in *Topics in Stereochemistry* (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen, N. L. Allinger), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1984**.
- [90] M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Hrsg.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [91] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 17–31.
- [92] R. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 141–150.

- [93] N. T. Ahn, C. Minot, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 103–107.
- [94] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 155–160.
- [95] a) R. J. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. Y. Corey, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, C25; b) J. Boyer, C. Breliere, R. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, C39–C43.
- [96] R. J. Corriu, M. Mazhar, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, C5.
- [97] a) M. S. Gordon, T. L. Windus, L. W. Burggraf, L. P. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7167–7171; b) T. L. Windus, M. S. Gordon, L. P. Davis, L. W. Burggraf, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3568–3579; c) C. J. Cramer, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9285–9290.
- [98] W. H. Stevenson, S. Wilson, J. C. Martin, W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6340–6352.
- [99] a) S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1171–1182; b) M. Oestreich, *Synlett* **2007**, *2007*, 1629–1643; c) L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777–1790.
- [100] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 738–742; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 720–724.
- [101] J. O. Bauer, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [102] D. Seyferth, G. H. Wiseman, D. C. Annarelli, M. L. Shannon, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 149–153.
- [103] M. Theurig, S. J. Sargeant, G. Manuel, W. P. Weber, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3834–3837.
- [104] Y. Kakihana, K. Uenishi, I. Imae, Y. Kawakami, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6321–6326.
- [105] K. Uenishi, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Chem. Lett.* **2001**, 986–987.
- [106] V. Gevorgyan, L. Borisova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 19–21.
- [107] A. Maercker, M. Eckers, M. Passlack, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 193–205.
- [108] A. Maercker, R. Stötzel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, C57.
- [109] H. Gilman, R. A. Benkeser, G. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1689–1691.
- [110] S. Tangbunsuk, G. R. Whittell, M. G. Ryadnov, Vandermeulen, Guido W M, D. N. Woolfson, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2524–2535.

- [111] V. Gevorgyan, L. Borisova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 57–67.
- [112] V. Gevorgyan, L. Borisova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 381–387.
- [113] D. Labrecque, K. T. Nwe, T. H. Chan, *Organometallics* **1994**, *13*, 332–335.
- [114] a) V. P. Colquhoun, B. C. Abele, C. Strohmann, *Organometallics* **2011**, *30*, 5408–5414; b) V. P. Colquhoun, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2011**.
- [115] de Keijzer, Adrianus H. J. F., de Kanter, Franciscus J. J., M. Schakel, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1183–1184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1127–1128.
- [116] de Keijzer, Adrianus H.J.F., de Kanter, Franciscus J.J., M. Schakel, V. P. Osinga, G. W. Klumpp, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 29–32.
- [117] A. Kolomeitsev, V. Movchun, E. Rusanov, G. Bissky, E. Lork, G.-V. Rösenthaller, P. Kirsch, *Chem. Commun.* **1999**, 1017–1018.
- [118] S. Deerenberg, M. Schakel, Keijzer, Adrianus H. J. F. de, M. Kranenburg, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Commun.* **2002**, 348–349.
- [119] Couzijn, Erik P. A., M. Schakel, de Kanter, Frans J. J., A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3522–3524; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3440–3442.
- [120] D. Ballweg, Y. Liu, I. A. Guzei, R. West, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 55–58.
- [121] Couzijn, Erik P. A., A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13634–13639.
- [122] B. Jaun, J. Schwarz, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5741–5748.
- [123] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
- [124] a) M. Das, D. F. O'Shea, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6448–6460; b) M. Das, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5595–5607; c) M. Das, D. F. O'Shea, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1962–1965.
- [125] K. Lehmen, *Dissertation*, Universität Würzburg, Würzburg, **2002**.
- [126] F. H. Köhler, N. Hertkorn, J. Blümel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2081–2082.
- [127] H. Luitjes, M. Schakel, M. P. Aarnts, R. F. Schmitz, de Kanter, Franciscus J. J., G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9977–9988.

- [128] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4650–4653; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4566–4569.
- [129] D. Wrobel, R. Tacke, U. Wannagat, U. Harder, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1694–1704.
- [130] J. M. Allen, S. L. Aprahamian, E. A. Sans, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3561–3574.
- [131] C. Unkelbach, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, B. Waerder, K. Wild, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2492–2494.
- [132] R. J. Fessenden, M. D. Coon, *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 262–263.
- [133] G. Fraenkel, K. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10336–10344.
- [134] D. Schildbach, *Dissertation*, Universität Würzburg, Würzburg, **2002**.
- [135] C. Strohmann, K. Lehmen, A. Ludwig, D. Schildbach, *Organometallics* **2001**, *20*, 4138–4140.
- [136] C. Strohmann, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1029–1032; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1011–1014.
- [137] F. Fortis, J.-P. Picard, B. Barbe, M. Pétraud, *Chem. Commun.* **1999**, 527–528.
- [138] C. Strohmann, K. Lehmen, S. Dilsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8102–8103.
- [139] J. Hörnig, *Dissertation*, Universität Würzburg, Würzburg, **2004**.
- [140] L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8068–8073.
- [141] L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1057–1061.
- [142] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics* **1993**, *12*, 1960–1963.
- [143] S. Schade, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 359–379.
- [144] K. Strohfelddt, *Dissertation*, Universität Würzburg, Würzburg, **2004**.
- [145] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [146] *Gaussian 09*, Rev. A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K.

- Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (USA), **2009**.
- [147] J. O. Bauer, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4304–4307.
- [148] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
- [149] a) O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1617–1629; b) O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 617–620; c) L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1927**, *32*, 225–242; d) L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1927**, *32*, 1065–1079; e) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 359.
- [150] a) J. Rehbein, B. K. Carpenter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20906–20922; b) W. Quapp, *J. Mol. Struct.* **2004**, *695-696*, 95–101.
- [151] A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 740–763; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 716.
- [152] G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1–21.
- [153] G. Fraenkel, J. A. Cabral, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1551–1557.
- [154] G. Fraenkel, J. H. Duncan, K. Martin, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10538–10544.
- [155] C. Lambert, P. v. R. Schleyer in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band E19d Carbanionen (Hrsg.: M. Hanack), Thieme, Stuttgart [u.a.], **1993**.
- [156] M. Braun in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band E19d Carbanionen (Hrsg.: M. Hanack), Thieme, Stuttgart [u.a.], **1993**.
- [157] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [158] T. H. Chan, P. Pellon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8737–8738.
- [159] S. Lamothe, T. H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1847–1850.
- [160] T. H. Chan, K. T. Nwe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6107–6111.
- [161] C. Strohmann, D. H. M. Buchold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3453–3463.

- [162] H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901–11911.
- [163] a) T. Ruhland, R. Dress, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1487–1489; b) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1489–1491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1469–1470.
- [164] M. G. Davidson, D. Garcia-Vivo, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3364–3369.
- [165] N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 768.
- [166] a) M. D. Newton, J. M. Schulman, M. M. Manus, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 17–23; b) P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1981**, *14*, 175–295; c) W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 944–956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 899–911.
- [167] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303–2309.
- [168] L. M. Engelhardt, W.-P. Leung, C. L. Raston, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 321.
- [169] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Frenking, G. Boche, W. Koch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543–549.
- [170] H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 1334–1338.
- [171] D. R. Baker, W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, *Organometallics* **1994**, *13*, 4170–4172.
- [172] A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Peddle, N. V. Schwartz, C. M. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5102–5106.
- [173] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719–11725.
- [174] H. Ahlbrecht, J. Harbach, T. Hauck, H.-O. Kalinowski, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1753–1762.
- [175] T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Orngolithium Compounds. Part 1* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, **2004**.
- [176] D. Troegel, C. Burschka, S. Riedel, M. Kaupp, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7131–7135; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7001–7005.
- [177] D. Schildbach, M. Arroyo, K. Lehmen, S. Martín-Barrios, L. Sierra, F. Villafañe, C. Strohmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3228–3238.
- [178] V. H. Gessner, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3452–3460.

- [179] *PLATON for Windows*, L. J. Farrugia, A. L. Spek, Universität Glasgow, Glasgow (Großbritannien), **2012**.
- [180] *Cambridge Structural Database*, release 5.35, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Cambridge (UK), **2013**.
- [181] J. van Dongen, H. van Dijkman, M. de Bie, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 29–32.
- [182] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79–81.
- [183] R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1272–1275.
- [184] S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* **2004**, *23*, 178–183.
- [185] T. Tatic, S. Hermann, M. John, A. Loquet, A. Lange, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6796–6799; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6666–6669.
- [186] D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 528–536.
- [187] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, *20*, 4616–4622.
- [188] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044–1046.
- [189] T. Ruhland, R. W. Hoffmann, S. Schade, G. Boche, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 551–556.
- [190] S. Schade, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 381–395.
- [191] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *Carbon-13 NMR spectroscopy*, Wiley, Chichester, New York, **1988**.
- [192] U. Kroesen, *Bachelorarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2011**.
- [193] a) I. Chernyaev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Khim.* **1926**, 423; b) I. Chernyaev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Khim.* **1927**, 118; c) G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 86.
- [194] F. Basolo, R. G. Pearson in *Progress in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: F. A. Cotton), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1962**.
- [195] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1707.
- [196] a) E. M. Shustorovich, M. A. Porai-Koshits, Y. Buslaev, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 1–98; b) D. T. Richens, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1961–2002.

- [197] a) B. Pinter, V. van Speybroeck, M. Waroquier, P. Geerlings, F. de Proft, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17354–17365; b) M. P. Mitoraj, H. Zhu, A. Michalak, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3379–3386.
- [198] Z. Chval, M. Sip, J. V. Burda, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2370–2381.
- [199] S. G. Koller, R. Martín-Romo, J. S. Melero, V. P. Colquhoun, D. Schildbach, C. Strohmann, F. Villafañe, *Organometallics* **2014**, *33*, 7329–7332.
- [200] a) C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, F. Villafañe, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 149–158; b) V. P. Colquhoun, D. Schildbach, R. Martín-Romo, C. Strohmann, F. Villafañe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3427–3434.
- [201] a) T. G. Appleton, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 738–747; b) J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [202] G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 329–333.
- [203] a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, 393–402; b) O. Crichton, A. J. Rest, D. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 167; c) D. J. Fettes, R. Narayanaswamy, A. J. Rest, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2311.
- [204] a) R. Cramer, L. P. Seiwel, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 245–252; b) W. Simanko, V. N. Sapunov, R. Schmid, K. Kirchner, S. Wherland, *Organometallics* **1998**, *17*, 2391–2393.
- [205] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307–318.
- [206] ORTEP-3, 2.02, L. J. Farrugia, Universität Glasgow, **2008**.
- [207] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst. (Journal of Applied Crystallography)* **1997**, *30*, 565.
- [208] H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 517–536.
- [209] a) R. J. Cross, R. W. Hoyle, A. R. Kennedy, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 265–271; b) P. L. Holland, M. E. Smith, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12815–12823.
- [210] a) I. Zharov, J. Michl in *The Chemistry of Functional Groups* (Hrsg.: Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, **2002**; b) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332; c) Y. Yang, R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 4847–4853.

- [211] a) C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190; b) R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682.
- [212] a) P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 59–60; *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 81–82; b) P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann, P. Stauffert, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 66–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 70; c) P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849–851; d) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6882–6885; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6730–6733; e) T. Müller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3794–3797; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3740–3743; f) S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2709–2712; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2655–2658.
- [213] B. Rhodes, Chien, James C. W., M. D. Rausch, *Organometallics* **1998**, *17*, 1931–1933.
- [214] a) T. A. Mobley, R. Gandour, E. P. Gillis, K. Nti-Addae, R. Palchadhuri, P. Rajbhandari, N. Tomson, A. Vargas, Q. Zheng, *Organometallics* **2005**, *24*, 3897–3906; b) M. Kaupp, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 535–544; c) J. A. Altmann, N. C. Handy, V. E. Ingamells, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 533–542.
- [215] R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Organometallics* **2011**, *30*, 2405–2410.
- [216] *Gaussian 03*, Rev. E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (USA), **2004**.

- [217] a) A. Frisch, M. J. Frisch, G. W. Trucks, *Gaussian 03 User's Reference*, 2. Aufl., Gaussian, Inc., Wallingford, CT (USA), **2005**; b) A. Frisch, M. J. Frisch, F. R. Clemente, G. W. Trucks, *Gaussian 09 User's reference*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (USA), **2009**.
- [218] *GaussView 5.0*, R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (USA), **2013**.
- [219] *MOLEKEL*, 4.3, S. Portmann, Swiss National Supercomputing Centre, Lugano (CH), **2002**.
- [220] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
- [221] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- [222] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [223] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [224] C. Lee, W. Yango, R. G. Paar, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [225] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [226] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13126–13130.
- [227] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [228] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127–8134.
- [229] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [230] a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [231] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [232] E. Brémond, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 024106.
- [233] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221–264.
- [234] J. P. Perdew in *Electronic Structure of Solids '91* (Hrsg.: P. Ziesche, H. Eschrig), Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [235] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- [236] J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids 4: The self-consistent field for molecules and solids*, McGraw-Hill, New York, NY (USA), **1974**.

- [237] J. Tao, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [238] a) A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035; b) C. J. Casewit, K. S. Colwell, A. K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10035–10046; c) C. J. Casewit, K. S. Colwell, A. K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10046–10053.
- [239] J.-C. Kizirian, N. Cabello, L. Pinchard, J.-C. Caille, A. Alexakis, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8939–8946.
- [240] *NIST Mass Spectral Search Program*, 2.0g, G. Mallard, S. Stein, Y. Mirokhin, D. Tchekhovskoi, **2012**.
- [241] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 465–468; c) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171.
- [242] a) *SHELX-97*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [243] *CrysAlis CCD, CrysAlis RED und CrysAlis PRO*, Oxford Diffraction, Ltd., Abingdon (Großbritannien), **2012**.
- [244] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum; Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [245] J. R. Huckins, S. D. Rychnovsky, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10135–10145.
- [246] a) C. Strohmann, S. Lüdtkke, E. Wack, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 799–805; b) J.-i. Yoshida, H. Tsujishima, K. Nakano, S. Isoe, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 129–135.
- [247] H. J. Reich, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, A. W. Sanders, K. J. Kulicke, K. Simon, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8067–8079.
- [248] C. Unkelbach, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17044–17045.
- [249] É. Lukevits, I. Sleiksha, É. Liepin'sh, V. D. Shat-ts, I. Zitsmane, A. Purvinya, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1991**, *27*, 1319–1327.
- [250] É. Lukevits, É. Liepin'sh, E. P. Popova, V. D. Shats, V. A. Belikov, *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, *50*, 388–397; *Russ. J. Gen. Chem.*, **1980**, *50*, 317–324.
- [251] D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 373–374.

Zum Ende dieser Arbeit möchte ich noch denjenigen danken, die mich in den letzten Jahren auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben, aber manchmal auch ertragen mussten.

Besonderen Dank schulde ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Carsten Strohmann* für die uneingeschränkte Freiheit und das stete Vertrauen in der Bearbeitung der Aufgabenstellung. Lieber Carsten, danke dass Du mich meinen Weg gehen ließt, der auch manchen Umweg beinhaltete. Ein ganz außergewöhnliches Erlebnis dabei war die internationale Siliciumtagung in Hamilton (Canada). Danke, dass du mir die Teilnahme an diversen, häufig internationalen Tagungen ermöglicht hast. Dies half bei der Reflexion der eigenen Arbeit und brachte unvergessliche Eindrücke sowie Begegnungen.

Neben dem Austausch mit meinem Doktorvater waren die vielfältigen Gespräche mit *Prof. Dr. Klaus Jurkschat*, *Prof. Dr. Fernando Villafaña*, *Prof. Dr. Michael Knorr* und *Prof. Dr. Donal O'Shea* in mehreren gemeinsamen Projekten ein Quell für neue Inspiration und verschiedene Denk- und Sichtweisen. Vielen Dank hierfür!

Mein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern im Arbeitskreis. Durch euch wurde das alltägliche Arbeiten erst möglich. Herauszugreifen sind dabei *Dr. Viktoria Gessner-Däschlein*, *Dr. Christian Däschlein*, *Dr. Christian Unkelbach* und *Dr. Jonathan Bauer*. Ich danke euch für die unzähligen, nicht nur fachbezogenen Diskussionen und Abende. Lieber Jonathan, Du warst der beste Korrekturleser für diese Arbeit, den ich mir vorstellen kann, dafür ein herzliches „Vergelt's Gott“. Nicht zu vergessen sind an dieser Stelle *Michaela Schulte-Vierling*, *Cornelia Werner* und *Irina Graf* für ihre ausdauernde Arbeit im Labor.

In dieser Arbeit steckt nicht nur viel Arbeit meinerseits, sondern auch die Arbeit vieler Praktikanten und meiner Bachelorstudentin *Ulrike Kroesen*. An dieser Stelle sei all denen gedankt, die zusammen mit mir die Untiefen des chemischen Universums erkundet haben.

Diese Schrift hätte ohne die mühevollen Arbeit der analytischen Abteilungen nicht entstehen können. Herauszugreifen sind *Dr. Wolf Hiller* (NMR-Spektroskopie), *Markus Hüfner* (Elementaranalyse) und *Sylvia Marzian* (ESI/MS).

Bei Problemen mit den quantenchemischen Rechnungen oder der Administration der Computer war die Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Stefan M. Kast*, im Besonderen *Dipl.-Ing. Jochen Heil*, jederzeit eine große Hilfe.

Professor Dr. Bernhard Lippert und *Dr. Gabriele Trötscher-Kaus* hatten stets ein offenes Ohr und einen guten Rat. Vielen Dank für Eure Zeit und die große Sorgfalt bei der Durchsicht verschiedener Manuskripte.

Ich bin glücklich darüber, viele Personen um mich zu wissen, die mir stets den Rücken stärken und mich unterstützen. Daher dürfen an dieser Stelle meine Freunde und meine Familie nicht außer Acht gelassen werden. Liebe Mama, lieber Papa, ich danke Euch für Eure Unterstützung und Eure Geduld all die Jahre. Danke, dass ihr stets da wart.

Zu guter Letzt möchte ich noch einem ganz besonderen Menschen dafür danken, dass er immer für mich da ist, auch wenn ich gerade nicht sonderlich liebenswürdig bin. Liebste Sina, danke, dass ich mein Leben mit dir teilen darf. Ohne Dich würde die Farbe in meinem Leben fehlen. Ich freue mich auf unser weiteres Leben. Die Diskussionen, ob zwei Adjektive zueinander gehören und ob ein Komma gesetzt werden darf oder muss (oder völlig falsch ist), werden mir fehlen.